

Diallylacetessigsäure $(\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2)_2\text{CHCO}_2\text{H}$, Sdep. 227° , entsteht aus Diallylacetessigesther und aus Diallylmalonsäure. Durch Salpetersäure wird sie zu Tricarballysäure $(\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2)_2\text{CHCO}_2\text{H}$ oxydirt.

Geraniumsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 153° (13 mm), entsteht aus Citral (S. 205) durch Oxydation oder aus seinem Oxim (B. 26, 2717); sie wird mit SO_4H_2 in eine hydroaromatische isomere Säure umgewandelt.

IV. Die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole und ihre Oxydationsproducte.

In dem vorhergehenden Abschnitt wurden die einwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte: die Aldehyde, Ketone und Monocarbonsäuren mit ihren Derivaten abgehandelt.

An sie schliessen sich die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole und diejenigen Verbindungen, die man als Oxydationsproducte von Glycolen auffassen kann.

Die Glycole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen ab durch Ersatz von zwei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehenden Wasserstoffatomen durch zwei Hydroxyle. Allein während wir bei den einwerthigen Alkoholen nur drei Klassen: primäre, secundäre und tertiäre Alkohole zu unterscheiden haben, ist die Zahl der Klassen der Glycole doppelt so gross. Die Verbindungen, welche man als Oxydationsproducte der Glycole auffassen kann, enthalten entweder zwei gleichartige reactionsfähige Atomgruppen, wie

die Dialdehyde (*Glyoxal* $\text{CHO}.\text{CHO}$),

die Diketone (*Diacetyl* $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}_3$),

die Dicarbonsäuren (*Oxalsäure* $\text{COOH}.\text{COOH}$)

und zeigen daher zweimal die typischen Eigenschaften der Oxydationsproducte der einwerthigen Alkohole — Verbindungen von doppelter Function —, oder sie enthalten zwei verschiedene reactionsfähige Atomgruppen in demselben Molecül und besitzen daher die typischen Eigenschaften von verschiedenen Körperfamilien zugleich. Solche Verbindungen von gemischter Function sind:

Aldehydalkohole (*Glycolylaldehyd* $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHO}$),

Ketonalkohole (*Acetylcarbinol* $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CO}.\text{CH}_3$),

Aldehydketone (*Brenztraubensäurealdehyd* $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CHO}$),

Alkoholsäuren od. Oxyssäuren (*Glycolsäure* $\text{CH}_2\text{OH}.\text{COOH}$),

Aldehydosäuren (*Glyoxylsäure* $\text{CHO}.\text{COOH}$),

Ketonsäuren (*Brenztraubensäure* $\text{CH}_3\text{CO}.\text{COOH}$).

Während wir es bei den einwerthigen Alkoholen und ihren Oxydationsproducten mit vier Körperfamilien: Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und

Monocarbonsäuren zu thun hatten, bestehen die zweiwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte demnach aus zehn Körperfamilien. Die Reihenfolge, in der wir diese 10 Körperfamilien abhandeln, ergibt sich leicht, wenn wir uns ihren systematischen Zusammenhang untereinander in derselben Weise entwickeln, wie dies früher für die einwerthigen Alkohole und deren Oxydationsproducte geschah.

Einwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

- | | | |
|-----------------------|--------------|----------------------|
| 1a. Primäre Alkohole, | 2. Aldehyde, | 4. Monocarbonsäuren. |
| 1b. Sec. Alkohole, | 3. Ketone, | |
| 1c. Tert. Alkohole. | | |

Zweiwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

- | | | |
|--------------------------|------------------------|-----------------------------|
| 1a. Diprimäre Glycole, | 2a. prim. Oxyaldehyde, | 7a. prim. Oxy-carbonsäuren, |
| | 4. Dialdehyde, | 8. Aldehydocarbonsäuren, |
| | | 10. Dicarbonsäuren, |
| CH ₂ OH | CHO | COOH |
| CH ₂ OH | CH ₂ OH | CH ₂ OH |
| Glycol | Glycolaldehyd | Glycolsäure |
| | CHO | CO ₂ H |
| | CHO | CHO |
| | Glyoxal | Glyoxylsäure Oxalsäure |
| 1b. Prim. sec. Glycole, | 2b. sec. Oxyaldehyde, | 7b. sec. Oxy-carbonsäuren, |
| | 3a. prim. Oxyketone, | |
| | 5. Aldehydketone, | 9. Keton-carbonsäuren, |
| 1c. Prim. tert. Glycole, | 2c. tert. Oxyaldehyde, | 7c. tert. Oxy-carbonsren. |
| 1d. Discund. Glycole, | 3b. sec. Oxyketone. | |
| | 6. Diketone. | |
| 1e. Sec. tert. Glycole, | 3c. tert. Oxyketone. | |
| 1f. Ditert. Glycole. | | |

Wir handeln die zweiwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte in folgender Reihenfolge ab:

1. Glycole, *zweisiürige Alkohole*,
2. Oxyaldehyde, *Aldehydalkohole*,
3. Oxyketone, *Ketonalkohole*,
4. Dialdehyde,
5. Aldehydketone,
6. Diketone,
7. Oxysäuren, *Alkoholmonocarbonsäuren*,
8. Aldehydmonocarbonsäuren,
9. Ketonmonocarbonsren,
10. Dicarbonsäuren.

Der Natur der Sache nach kommen unter allen diesen Verbindungen keine Körper vor, die nur ein Kohlenstoffatom im Molecül enthalten. Allein vor den Dicarbonsäuren schalten wir die Kohlensäure mit ihren ausserordentlich zahlreichen Abkömmlingen ein: die Kohlensäuregruppe.

Die Kohlensäure ist die einfachste zwei-basische Säure, in vieler Hinsicht den Dicarbonsäuren ähnlich, ein Typus besonders für diejenigen Säuren, die

wie die
sens
dehyde
legung
Aldehy
abzuba
tritt ab

dadur
dreisä
von W
Alkoh
α-, β-,
Kohlen
lung;
sicht S
Anhän
wasser

holen
dem e
basisc
den ei
lingen
möger
einand
die no
men v
metall
den A
Mono-
Säure:

CH₂
|
CH₂
|
Gly

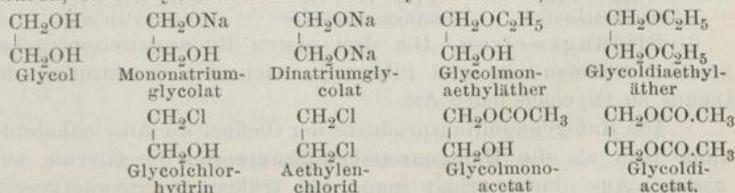
wie die Kohlensäure nur in Anhydridform aufzutreten vermögen. Die Ameisensäure, die einfachste Säure, die gleichzeitig den Charakter eines Aldehydes und einer Monocarbonsäure zeigt, hätten wir von dieser Ueberlegung aus vor die Glyoxylsäure stellen können, an die Spitze der Aldehydsäuren. Allein man pflegt die Ameisensäure vor den Fettsäuren abzuhandeln, weil bei ihr der Säurecharacter häufiger in den Vordergrund tritt als der Aldehydcharacter.

1. Zweiwertige Alkohole oder Glycole.

A. Paraffinglycole.

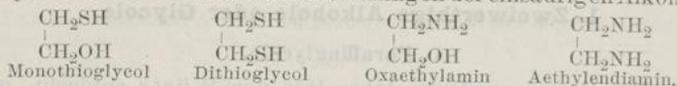
Das Glycol wurde im Jahre 1856 von Würtz entdeckt, und dadurch die Lücke zwischen den einsäurigen Alkoholen und dem dreisäurigen Alkohol Glycerin ausgefüllt. Der Name Glycol wurde von Würtz gewählt, um die Beziehung des Körpers einerseits zum Alkohol, andererseits zum Glycerin anzudeuten. Man unterscheidet α -, β -, γ -, δ -Glycole je nachdem die Hydroxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen oder in 1,3-, 1,4- beziehungsweise 1,5-Stellung; ausserdem diprimäre, primär-secundäre u. s. w., siehe die Uebersicht S. 286. Die Genfer Namen der Glycole werden gebildet durch Anhängung der Endung „diol“ an den Namen des Stammkohlenwasserstoffs.

Die Glycole unterscheiden sich von den einwerthigen Alkoholen ähnlich wie das Oxydhydrat eines zweiwerthigen Metalls von dem eines einwerthigen, oder wie eine zweibasische von einer einbasischen Säure. Im Allgemeinen sind die Reactionen, welche von den einwerthigen Alkoholen und den Glycolen zu den Abkömmlingen beider Körperklassen führen, einander sehr ähnlich, nur vermögen sie sich bei den beiden Hydroxylgruppen der Glycole nacheinander zu vollziehen, wodurch sich zunächst Substanzen bilden, die noch den Charakter eines einwerthigen Alkohols zeigen. Nehmen wir das Aethylenglycol als Beispiel, so vermag es mit Alkalimetallen ein Mono- und ein Dialkylglycolat zu bilden, entsprechend den Alkoholaten der einwerthigen Alkohole, Mono- und Dialkyläther, Mono- und Dihalogenester, Salpetersäureester und Ester organischer Säuren, z. B. Glycolmonacetat und Glycoldiacetat;

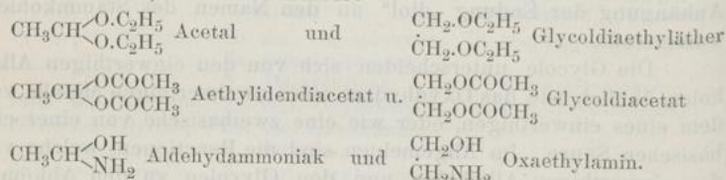


Die sämmtlichen Monoverbindungen zeigen noch den Charakter einwerthiger Alkohole; sie und die angeführten Diverbindungen können aus den Glycolen nach denselben Methoden gewonnen werden, wie die entsprechenden Umwandlungsproducte der einwerthigen Alkohole.

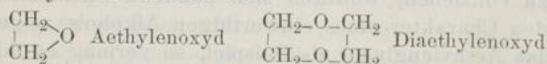
Die schwefel- und stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Glycole entsprechen den betreffenden Abkömmlingen der einsäurigen Alkohole:



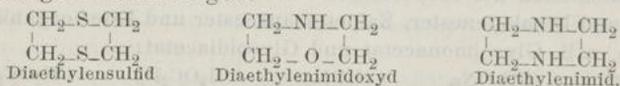
Bei den Aldehyden wurde die Auffassung derselben als Anhydride zweisäuriger Alkohole, deren beide Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, aber nur unter besonderen Umständen existenzfähig sind, mehrmals hervorgehoben. Aether oder Acetale, Ester und andere Derivate dieser hypothetischen Verbindungen sind dagegen beständig. Diese Körper sind natürlich isomer mit den entsprechenden Abkömmlingen der zweisäurigen Alkohole, deren Hydroxyle an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen, z. B. sind isomer:



Ausserordentlich charakteristisch sind die cyclischen Abkömmlinge der Glycole. So leiten sich von dem Glycol vor allem zwei cyclische Aether ab:



und die dem Diaethylenoxyd entsprechenden schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen:

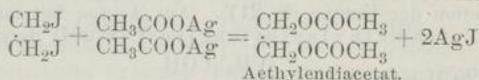


Bildungsweisen. Die drei ersten Bildungsweisen gehen von den Olefinen aus und führen je nach der Constitution des Olefins zu Glycolen jeder Art.

Die Halogenadditionsproducte der Olefine, die Alkylenhaloide, kann man als die Halogenwasserstoffsäureester der Glycole auffassen. Aus ihnen erhält man, wie früher auseinandergesetzt

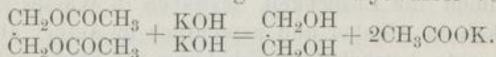
wurde (S. 103, 106), bei dem Versuch, ihre Halogenatome mit Alkalilauge durch Hydroxylgruppen zu ersetzen, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zunächst Monohalogenolefine und aus diesen Acetylene. Würtz fand, dass man die Alkylenhaloide nur durch Behandlung mit Acetaten in die Essigsäureester der Glycole umzuwandeln hat, um durch deren Verseifung mit Alkalien die Glycole zu gewinnen.

1) Man erhitzt die Alkylenhaloide (S. 100) mit Silberacetat und Eisessig oder mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung:



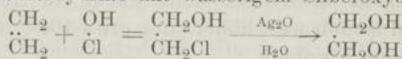
Da man die Alkylene, aus denen durch Addition von Halogenen die Alkylenhaloide entstehen, aus einwerthigen Alkoholen durch Wasserentziehung darstellen kann, so vermittelt diese Reaction die Umwandlung einwerthiger Alkohole in zweiwerthige Alkohole oder Glycole.

Die so erhaltenen Essigsäureester werden durch Destillation gereinigt und dann mit Kalilauge oder Barytwasser verseift:

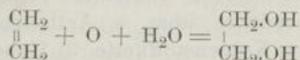


Eine directe Umwandlung der Alkylenhaloide in Glycole lässt sich auch erzielen durch Erhitzen mit Wasser (A. 186, 293), Wasser und Bleioxyd, oder Natrium- und Kaliumcarbonat (S. 103).

2) Man schüttelt die Alkylene C_nH_{2n} mit wässriger unterchloriger Säure und zerlegt die Chlorhydrine mit wässrigem Silberoxyd:

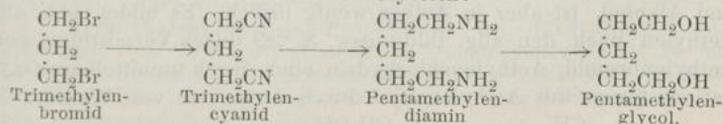


3) Oxydation der Olefine a) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (S. 88, Wagner, B. 21, 1230), b) mit H_2O_2 . So entsteht aus Aethylen: Aethylenglycol, aus Isobutylen: Isobutylenglycol (CH_3)₂C(OH).CH₂OH:



4) Aus Diaminen mit salpetriger Säure (S. 115, 165).

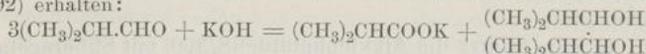
Da man diese Diamine aus den entsprechenden Nitrilen zweibasischer Säuren und die Nitrile aus den Alkylenhaloïden gewinnen kann, so verknüpfen diese Reactionen nicht nur die genannten Körperklassen, sondern sie vermitteln auch den Aufbau von Glycolen:



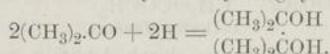
5) Einige Glycole hat man durch Reduction entsprechender Aldehyde oder Ketone dargestellt, so das α -Butylenglycol durch Reduc-

tion von *Aldol* (S. 309), das $\alpha\delta$ -Hexylenglycol aus γ -Acetobutylalkohol (S. 312) u. a. m.

Kernsynthetische Bildungsweisen. 6) Disecundäre Glycole entstehen durch Behandlung einiger Aldehyde mit alkoholischer Kalilauge, wodurch zwei Aldehydmolecüle zu einem disecundären Glycol reducirt, eines zur entsprechenden Carbonsäure oxydirt wird (B. 23, R. 655). Aus Isobutylaldehyd hat man das sym. Diisopropylaethylenglycol (S. 292) erhalten:



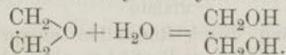
7) Ditertiäre Glycole entstehen neben secundären Alkoholen bei der Reduction der Ketone (S. 211). Aus Aceton hat man so das Pinakon oder Tetramethylaethylenglycol (S. 294) dargestellt:



Eigenschaften. Die Glycole sind neutrale dicke Flüssigkeiten, die allen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen den einwerthigen Alkoholen und dem dreiwerthigen Glycerin stehen. Mit der Anzahl der in einem Körper enthaltenen alkoholischen OH Gruppen nimmt die Löslichkeit desselben in Wasser zu, während die Löslichkeit in Alkohol und namentlich in Aether abnimmt; zugleich tritt eine beträchtliche Erhöhung der Siedepunkte ein und die Körper gewinnen einen süßen Geschmack, indem so ein allmählicher Uebergang von den Kohlenwasserstoffen zu den Zuckerarten stattfindet. Die Glycole besitzen bereits einen süßlichen Geschmack, sind in Wasser sehr leicht, in Aether aber nur wenig löslich und sieden weit höher, um etwa 100°, als die entsprechenden einwerthigen Alkohole.

Verhalten. 1) Gegen wasserentziehende Mittel s. Alkylenoxyde: cyclische Ester der Glycole, 2. Bildungsw. S. 294. 2) Bei der Oxydation gehen manche Glycole, besonders primäre, in die entsprechenden Oxydationsproducte über, s. Aethylenglycol; andere zerfallen unter Spaltung der Kohlenstoffkette. 3) Ueber das Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure, conc. Schwefelsäure, Säurechloride und Säureanhydride s. Ester der Glycole S. 296.

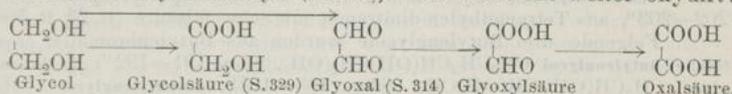
1) **Aethylenglycol**, *Glycol* [1,2-*Aethandiol*] $\text{CH}_2\text{OH.CH}_2\text{OH}$, Schmp. -11,5°, Sdep. 197,5°, spec. Gew. 1,125 (0°), mischt sich mit Wasser und Alkohol, ist aber in Aether wenig löslich. Es bildet sich aus Aethylen nach den allg. Bildungsw. S. 289 durch Vermittlung von Aethylenbromid, Aethylenchlorhydrin oder durch unmittelbare Oxydation: ferner aus Aethylenoxyd durch Aufnahme von Wasser:



Darstellung. Ein Gemenge von 188 gr Aethylenbromid, 138 gr Kaliumcarbonat und ein Liter Wasser wird am Rückflusskühler gekocht, bis alles Aethylenbromid gelöst ist (A. 192, 240, 250).

Verhalten. 1) Mit Zinkchlorid erwärmt verwandelt es sich unter Wasserabgabe in *Aethylaldehyd* und *Crotonaldehyd*.

2) Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Glycolsäure und Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure. Das erste Oxydationsproduct, der Glycolaldehyd (S. 309), wird zu leicht weiter oxydirt:

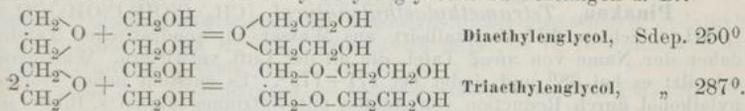


3) Auch beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° wird Glycol unter Wasserstoffentwicklung zu Oxalsäure oxydirt.

4) Mit Salzsäure liefert es bei 160° *Glycolchlorhydrin*, bei 200° *Aethylenchlorid* (S. 102). 5) Letzteres entsteht auch aus Glycol durch PCl_5 . 6) Mit Salpeterschwefelsäure entsteht *Glycoldinitrat*, 7) mit conc. Schwefelsäure die *Glycolschwefelsäure*. 8) Mit Säurechloriden oder Säureanhydriden die Mono- und Diester des Glycols.

Glycolate. Metallisches Natrium löst sich in Glycol zu Natriumglycolat $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONa})_2$ und beim Erhitzen auf 170° zu Dinatriumglycolat $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONa})_2$; beide sind weisse krystallinische Körper, aus denen durch Wasser Glycol zurückgebildet wird. Bei der Einwirkung der Haloïdverbindungen der Alkoholradicale geben sie die entsprechenden Aether.

Polyaethylenglycole. An das Glycol reihen sich die Polyaethylenglycole. Wie das Aethylenoxyd unter Wasseraufnahme in Glycol übergeht, so vermögen sich Aethylenoxyd und Glycol bei 100° in verschiedenen Verhältnissen zu den Polyaethylenglycolen zu vereinigen z. B.:



Die Polyglycole bilden dicke, hoch siedende Flüssigkeiten, welche sich den Glycolen ganz ähnlich verhalten. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure können sie zu Aethersäuren oxydirt werden; so entsteht aus Diaethylenglycol *Diglycolsäure* (S. 333).

2) **Propylenglycole** $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$. Die beiden der Theorie nach möglichen Propylenglycole sind bekannt.

Trimethylenglycol [*1,3-Propandiol*] $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Sdep. 216°, spec. Gew. 1,065 (0°) entsteht aus Trimethylenbromid (B. 16, 393), ferner aus Glycerin durch Schizomycetengährung neben *n-Butylalkohol* (B. 20, R. 706). Bei gemässiger Oxydation bildet es β -*Oxypropionsäure* oder *Hydracrylsäure* (S. 336).

α -**Propylenglycol** [*1,2-Propandiol*] $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, Sdep. 188°, Spec. Gew. 1,015(0°). entsteht aus Propylenbromid oder -chlorid (S. 102)

und wird am bequemsten durch Destillation von Glycerin mit Natronhydrat gewonnen (B. 13, 1805). Bei der Oxydation mittelst Platinschwarz bildet es gew. *Milchsäure* (S. 329), mit Chromsäure: *Essigsäure*. Durch Reduction mit HJ geht es in Isopropylalkohol und Isopropyljodid über. Es enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und wird durch Vergäh- rung mittelst *Bacterium termo* optisch activ (B. 14, 843).

3) **Butylenglycole** $C_4H_8(OH)_2$. Von den 6 theoretisch möglichen Butylenglycolen sind 5 bekannt.

Tetramethylenglycol [1,4-*Butandiol*] $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$, Sdep. 202—203°, aus Tetramethylen-dinitramin mit Schwefelsäure (B. 23, R. 506).

Folgende drei Butylenglycole wurden aus Butylenbromiden erhalten: α -Butylenglycol $CH_3CH_2CH(OH)CH_2(OH)$, Sdep. 191—192°; β -Butylenglycol $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$, Sdep. 183—184°; Isobutylenglycol $(CH_3)_2C(OH)CH_2(OH)$, Sdep. 176—178°.

β -Butylenglycol [1,3-*Butandiol*] $CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$, Sdep. 207°, aus *Aldol* (S. 309) durch Reduction.

4) **Amylenglycole** $C_5H_{10}(OH)_2$.

Pentamethylenglycol $HO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH$, Sdep. 260°, ist aus *Pentamethylendiamin* nach Bildungsweise 4 (S. 289) erhalten worden.

Folgende Amylenglycole wurden aus Amylenbromiden bereitet: β -Amylenglycol $CH_3CH_2CH(OH)CH(OH)CH_3$, Sdep. 187°; α -Isoamylenglycol $(CH_3)_2CHCH(OH)CH_2OH$, Sdep. 206°; β -Isoamylenglycol $(CH_3)_2C(OH).CH(OH)CH_3$, Sdep. 177°. [2,4-*Pentandiol*] $CH_3CH(OH)CH_2CH(OH)CH_3$, Sdep. 177°, aus Acetylaceton (S. 317) durch Reduction.

γ -Pentylenglycol $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_2OH$, Sdep. 219°, unter theilweiser Spaltung in γ -Pentylenoxyd (S. 295) und Wasser. Es entsteht aus Aceto-propylalkohol (S. 312) durch Reduction.

5) **Hexylenglycole** $C_6H_{12}(OH)_2$.

δ -Hexylenglycol $CH_3CH(OH)[CH_2]_3.CH_2OH$, Sdep. 235° (710 mm) aus *Acetobutylalkohol* (S. 312), geht leicht in δ -Hexylenoxyd über. **Hexamethylenglycol** $HO[CH_2]_6OH$ (B. 27, 217).

Pinakon, *Tetramethylaethylenglycol* $(CH_3)_2C(OH).C(OH).(CH_3)_2 + 6H_2O$, Schmp. 42°, krystallisirt aus Wasser in quadratischen Tafeln, daher der Name von *πίναξ* Tafel, die an der Luft verwittern. Wasserfrei schmilzt es bei 38° und siedet bei 171—172°. Es entsteht neben Isopropylalkohol durch Reduction von Aceton mit Natriumamalgam s. Bildungsweise 7 (S. 290).

Merkwürdig ist seine bei den Ketonen (S. 213) bereits hervorgehobene Eigenschaft mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Wasserabspaltung und intramolecularer Atomverschiebung beim Erwärmen in Pinakolin oder Tertiärbutyl-methylketon (S. 213) überzugehen. Das mit dem Pinakolin isomere Tetramethylaethylenoxyd (S. 295) ist ebenfalls bekannt, es verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu Pinakon.

Auf dieselbe Weise wie das Pinakon sind durch Reduction einer Reihe aliphatischer Ketone: tetraalkylirte Aethylenglycole dargestellt worden, die man als Pinakone zu bezeichnen pflegt und die sich gegen verd. SO_4H_2 und HCl ebenso wie das Pinakon selbst verhalten.

Diisopropylglycol $[(CH_3)_2CH.CHOH]_2$, Schmp. 51,5°, Sdep. 222—223°, ist nach Bildungsw. 6 aus Isobutyraldehyd erhalten worden (S. 290). Aus Isovaleraldehyd hat man das entsprechende disecundäre Glycol und aus einem

Gemisch von Isobutyl- und Isovaleraldehyd ein gemischtes disecundäres Glycol erhalten. Methyl-n-propyl-aethylaethylenglycol $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})\text{HC}_2\text{H}_5$ (B. 27, R. 166).

B. Ungesättigte Glycole, Olefinglycole.

Ungesättigte zweiseitige Alkohole sind nur wenig untersucht, die einfachsten der Theorie nach denkbaren Vertreter sind nicht bekannt und vielleicht nicht existenzfähig.

Ueber die Auffassung des Furfurans als Oxyd eines unbekanntes ungesättigten Glycols siehe S. 295. Ferner siehe Acetylacetone S. 318.

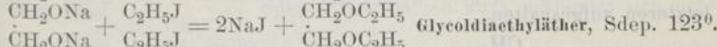
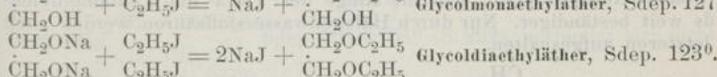
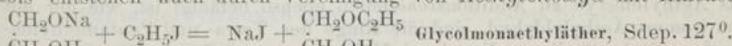
Hierher gehören das Dibutyril und das Diisovaleryl, die Einwirkungsproducte von Natrium auf eine ätherische Lösung von Butyrilchlorid und von Isobutyrilchlorid; es sind Ester von Alkylacetylglycolen (Klinger und Schmitz, B. 24, 1271).

Dipropylacetylglycoldibutyrat, *Dibutyril* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{OCOC}_3\text{H}_7$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{OCOC}_3\text{H}_7$
 Sdep. 119—130° (12 mm). Diisobutylacetylglycoldiisovaleriat, *Diisovaleryl*
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CH}_2\text{C}_2\text{OCOC}_4\text{H}_9$, Sdep. 145—155° (12 mm). Beide Verbindungen liefern beim Verseifen statt der Alkylacetylglycole die entsprechenden α -Ketonalkohole, das Butyroin und Isovaleroin (S. 311).

Abkömmlinge der Glycole.

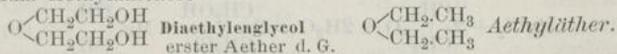
1. Alkoholäther der Glycole.

A. Die Alkoholäther der Glycole entstehen aus den Metallglycolaten durch Einwirkung von Alkyljodiden. Die Monoäthyläther des Glycols entstehen auch durch Vereinigung von *Aethylenoxyd* mit Alkohol:



Durch Jodwasserstoff werden die neutralen Aether gespalten in Jodalkyle und Glycole (B. 26, R. 719). Das Glycol selbst ist in verschiedener Art der Aetherbildung fähig.

Mit den Alkoholäthern am nächsten verwandt sind die Polyaethylenalkohole, die im Anschluss an das Aethylenglycol (S. 291) bereits abgehandelt wurden. Das Diaethylenglycol verhält sich zum Glycol wie der Aethyläther zum Aethylalkohol:



B. Cyclische Aether der Glycole, Alkylenoxyde.

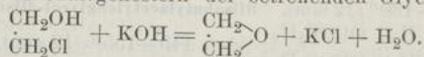
Denkt man sich aus dem Diaethylenglycol, dem ersten Aether des Glycols, ein zweites Molecul Wasser abgespalten, so erhält man das di-

aethylenoxyd $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$, Schmp. 9°, Sdep. 102°, ein polymeres Aethylenoxyd (vgl. pol. Aldehyde), den zweiten Aether des Glycols. Dieser Körper entsteht aus dem rothen krystallinischen Bromadditionsproduct des Aethylenoxyds $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{Br}_2$, Schmp. 65°, Sdep. 95°, durch Behandeln mit Quecksilber. Verwandt mit dem Diaethylenoxyd ist der:

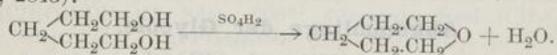
Aethylenaethylidenäther $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \text{CHCH}_3$, Sdep. $82,5^\circ$, der durch Addition von Aethylenoxyd und Aldehyd entsteht.

Im Diaethylenoxyd liegt ein cyclischer Doppelaether (vgl. S. 328) vor, allein man kennt auch den von Würtz entdeckten einfacheren cyclischen Aether des Glycols, das Aethylenoxyd $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array}$, den dritten Aether des Glycols.

Die einfachen cyclischen Aether der Glycole, die Alkylenoxyde, entstehen verschieden leicht, je nachdem die beiden OH Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen oder nicht. Man nennt die Alkylenoxyde, bei denen der Sauerstoff zwei benachbarte Kohlenstoffatome verknüpft, α -Alkylenoxyde, die anderen β -, γ -, δ -Alkylenoxyde. 1) Das Aethylenoxyd selbst und die Alkylaethylenoxyde, sowie die β -Alkylenoxyde (Trimethylenoxyd) stellt man dar aus den sog. *Chlor- oder Bromhydrinen* (S. 296), den Monohalogenestern der betreffenden Glycole durch Kalilauge:



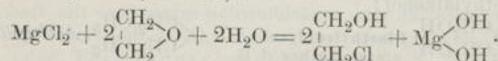
2) Die γ - und δ -Alkylenoxyde (γ -Pentylenoxyd, Pentamethylenoxyd) erhält man durch Erhitzen der Glycole mit Schwefelsäure (B. 18, 3285; 19, 2843):



Die α -Glycole bilden hierbei, durch Abspaltung von Wasser, je nach ihrer Constitution: ungesättigte Alkohole, oder Aldehyde, oder Pinakoline (S. 213).

Während sich der Aethylenoxydring so leicht spalten lässt, dass das Aethylenoxyd zu Additionsreactionen ebenso befähigt ist, wie der mit ihm isomere Aethylaldehyd, sind die Ringe des Tetra- und Pentamethylenoxyds weit beständiger. Nur durch Halogenwasserstoffsäuren werden auch die letzteren aufgespalten.

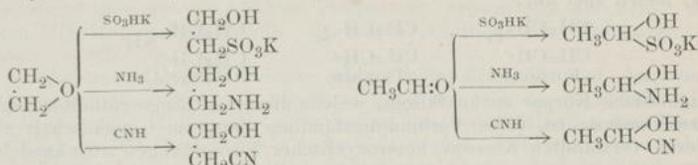
Aethylenoxyd $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array}$, Sdep. $12,5^\circ$, spec. Gew. 0,898 (0°), isomer mit Aethylaldehyd CH_3CHO , ist eine ätherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit, die neutral reagirt, aber trotzdem aus manchen Metallsalzen allmählich Metalloxydhydrate abzuschneiden vermag (Magn. Rot. und Refract., B. 26, R. 497):



Das Aethylenoxyd ist ausgezeichnet durch seine Additionsfähigkeit. 1) Es mischt sich mit Wasser und verbindet sich damit allmählich zu *Glycol*. 2) Mit nascirendem Wasserstoff geht es in Aethylalkohol über. 3) Mit Halogenwasserstoff vereinigt es sich zu den sog. Halogenhydrinen, den Monohalogenwasserstoffestern der Glycole, 4a) mit Alkohol verbindet es sich zu Glycolmonaethyläther, 4b) mit Glycol zu Diaethylenglycol, 4c) mit diesem zu Triethylenglycol u. s. w. 5) Mit Aldehyd liefert es den Aethylenaethylidenäther (s. o.); 6) mit Essigsäure: Glycolmonacetat, 7) mit Essigsäureanhydrid Glycoldiacetat. 8) Mit Natriumdisulfid liefert es isäthion-

saures Natrium. 9) Ammoniak vereinigt sich mit Aethylenoxyd zu Oxaethylamin. 10) Blausäure bildet mit ihm das Nitril der Aethylenmilchsäure oder *Hydracrylsäure*, aus dem man mit Salzsäure die Aethylenmilchsäure selbst erhalten kann (S. 336).

Zum Vergleich stellen wir folgende Additions-Reactionen von Aethylenoxyd und Aldehyd nebeneinander:



α -Propylenoxyd $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$, Sdep. 35°, Isobutylenoxyd $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \\ \text{CH}_2 \end{array}$,

Sdep. 51—52°, s-Dimethylnoxyd, Sdep. 56—57°, s-Methylnoxyd, Sdep. 80°. Isopropylnoxyd, Sdep. 82°. Trimethylnoxyd, Sdep. 75—76°, Tetramethylnoxyd, Sdep. 95—96° verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung mit Wasser zu Pinakon (S. 292).

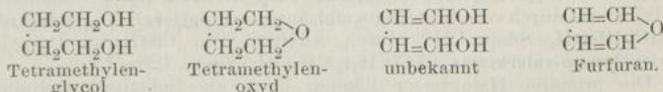
Trimethylnoxyd $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$, Sdep. 50°, Darstellung S. 294.

Tetramethylnoxyd, *Tetrahydrofurfuran* $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$, Sdep. 57° (B.

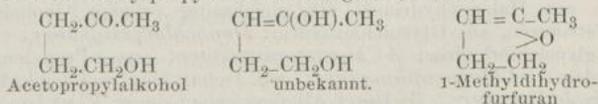
25, R. 912). γ -Pentylnoxyd $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$, Sdep. 77—78° (S. 292; B. 22, 2571).

Pentamethylnoxyd $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$, Sdep. 81—82°. δ -Hexylnoxyd $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$, Sdep. 103—104° (S. 292), verbindet sich nicht mit Ammoniak (B. 18, 3283).

Anhang. Dem Tetramethylnoxyd entspricht das **Furfuran**, das wir als cyclischen Aether eines unbekanntes, ungesättigten Glycols auffassen können. Es ist nicht wahrscheinlich, dass dieses Glycol existenzfähig wäre, es sollte sich vielmehr umlagern in Succindialdehyd (S. 315), und dieser in γ -Butyrolacton (S. 340):

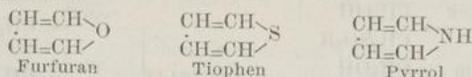


Aus dem Acetylpropylalkohol (S. 312) hat man ferner das 1-Methyldihydrofurfuran erhalten — der ihm entsprechende Alkohol würde sich wohl sofort in Acetylpropylalkohol umlagern (S. 44):



Denkt man sich den Sauerstoff des Furfurans durch Schwefel und die NH Gruppe ersetzt, so erhält man das Thiofurfuran, wegen seiner ausserordentlichen Aehnlichkeit mit dem Benzol: **Thiophen** genannt, und das **Pyrrol**.

Abgesehen davon, dass die Bindungsverhältnisse in den Ringen dieser heterocyclischen Verbindungen noch nicht völlig sicher erkannt sind, lassen sich auf:



so zahlreiche Körper zurückführen, welche dieselben Ringe enthalten, dass es zweckmässig ist, diese Verbindungsfamilien später in Gemeinschaft mit anderen verwandten Klassen heterocyclischer Verbindungen abzuhandeln.

2. Ester der zweisäurigen Alkohole oder Glycole.

A. Ester anorg. Säuren. a. Haloïdester der Glycole. Von den Glycolen und einbasischen Säuren leiten sich neutrale und basische Ester ab. Die neutralen oder secundären Haloïdester der Glycole sind als Dihalogensubstitutionsproducte der Paraffine bereits früher (S. 101) abgehandelt worden. Die basischen oder primären Haloïdester der Glycole bezeichnet man als *Halogenhydrine*.

Die **Halogenhydrine** werden erhalten: 1) Aus den Glycolen durch Erhitzen mit HCl- und HBr-Säure:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$$

Mit Jodwasserstoff findet beim Erhitzen eine weiter gehende Einwirkung statt. Aus Aethylenglycol entsteht Jodaethyl (S. 97).

2) Durch Addition von unterchloriger Säure Cl.OH (s. Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 195) an Olefine (B. 18, 1767, 2287):

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} + \text{Cl.OH} = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{array}$$

3) Durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Aethylenoxyd und seine Homologen:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O} + \text{HCl} = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$$

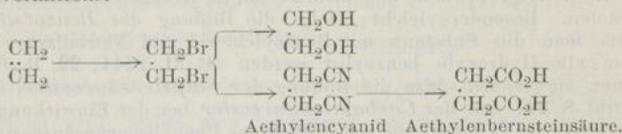
Glycolchlorhydrin, *Aethylenmonochlorhydrin* $\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{OH}$, Sdep. 128°, vgl. Chloral S. 196. **Glycolbromhydrin**, Sdep. 147°. **Trimethylenglycolchlorhydrin** $\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Sdep. 160°, aus dem Trimethylenglycol mit HCl Säure. **α -Propylenglycol- α -chlorhydrin** $\text{CH}_3\text{.CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{Cl}$, Sdep. 127°, aus Allylchlorid durch verdünnte Schwefelsäure. **α -Propylenglycol- β -chlorhydrin** $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{OH}$, Sdep. 127°, durch Addition von ClOH an Propylen. **Isobutylenglycol- β -chlorhydrin** $\text{Cl.C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$, Sdep. 128–130°.

Die primären Haloïdester können auch als Substitutionsproducte der einwerthigen Alkohole aufgefasst werden: Glycolchlorhydrin als Monochloräthylalkohol (S. 127). 1) Durch nascirenden Wasserstoff werden die Halogenhydrine in *primäre Alkohole* umgewandelt. 2) Durch Oxydation entstehen aus Halogenhydrinen, die gleichzeitig primäre Alkohole sind, Halogenfettsäuren, aus Glycolchlorhydrin: *Monochloressigsäure*; aus Trimethylenglycolchlorhydrin: *β -Chlorpropionsäure*; aus α -Propylenglycol- β -chlorhydrin: *α -Chlorpropionsäure*; aus Isobutylenglycol- β -chlorhydrin: *α -Chlorisobuttersäure*, 3) Durch Alkalien gehen sie in Alkylenoxyde

(S. 294) über. 4) Durch Salze von organischen Säuren liefern sie basische Ester der Glycole, z. B. Glycolchlorhydrin mit Kaliumacetat: Glycolmonacetat $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. 5) Durch Cyankalium werden sie in Nitrile von Oxysäuren übergeführt.

Die **secundären Haloëdester** der Glycole entstehen: 1) Aus den primären Haloëdestern durch HCl- und HBr-Säure, eine Reaction, die schwieriger und erst bei höherer Temperatur erfolgt als der Ersatz der ersten OH Gruppe der Glycole. 2) Durch Addition von Halogenen an Olefine (S. 88).

Die secundären Haloëdester oder Alkyldihaloëde sind das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Glycole, s. S. 289. Ihr Verhalten gegen Alkalimetalle, nascirenden Wasserstoff, Alkalien und Wasser ist früher (S. 103) ausführlich abgehandelt worden. Mit Cyankalium gehen sie in Nitrile halogensubstituierter einbasischer Säuren und in Nitrile von Dicarbonsäuren über, Körperklassen, deren Zusammenhang mit den Glycolen sie vermitteln:



b. **Ester sauerstoffhaltiger Mineralsäuren.** Glycoldinitrat $\text{C}_2\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{NO}_2)_2$, der Salpetersäureester des Glycols, entsteht beim Erwärmen von Aethylenjodid mit salpetersaurem Silber in alkoholischer Lösung oder durch Auflösen von Glycol in einem Gemenge von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure:



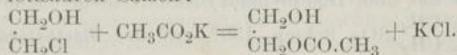
Letztere Reaction ist für alle Hydroxylverbindungen: die mehrwerthigen Alkohole und polyhydrischen Säuren charakteristisch; der Wasserstoff des Hydroxyls wird durch die Gruppe NO_2 ersetzt.

Glycoldinitrat ist eine in Wasser unlösliche gelbe Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1.483 bei 8° , welche beim Erhitzen explodirt, ähnlich dem sog. Nitroglycerin. Durch Alkalien wird der Ester in Salpetersäure und Glycol verseift.

Glycolschwefelsäure $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$ beim Erwärmen von Glycol mit Schwefelsäure entstehend, ist der Aethylschwefelsäure (S. 145) ganz ähnlich und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Glycol und Schwefelsäure.

B. Ester von Carbonsäuren. Bei den Fettsäuren haben wir die Esterbildung mit einwerthigen Alkoholen kennen gelernt. Dieselben Methoden führen zu den Estern der Fettsäuren mit zweiwerthigen Alkoholen oder Glycolen.

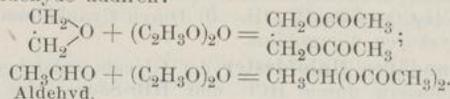
1) Aus Haloëdestern der Glycole: Halogenhydrinen und Alkylenhaloëden mit fettsauren Salzen:



2) Aus Glycolen mit freien Säuren, Säurechloriden oder Säureanhydriden.

3) Dazu kommt die Bildung derartiger Ester durch Addition von

Säuren und Säureanhydriden an Alkylenoxyde, ähmlich wie sich Säureanhydride an Aldehyde addiren:



Glycol-monoacetat $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, Sdep. 182^o, ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Leitet man in dasselbe Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen ein, so entsteht **Glycolchloracetin**, *Essigsäure-chloroäthylester* $\text{CH}_2\text{Cl}\text{CH}_2\text{O}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, Sdep. 144^o.

Glycoldiacetat $\text{C}_2\text{H}_4(\text{O}\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ ist eine bei 186^o siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,128 bei 0^o. Löst sich in 7 Th. Wasser.

α -Propylendiacetat $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5(\text{O}\text{COCH}_3)_2$, Sdep. 186^o, **Trimethylenglycol-diacetat** $(\text{CH}_2)_3(\text{OCOCH}_3)_2$, Sdep. 210^o.

Die Bildung der Säureester eignet sich zum Nachweis der Anzahl von Hydroxylgruppen in den mehrwerthigen Alkoholen, Zuckerarten und Phenolen. Besonders leicht erfolgt die Bildung der *Benzoësäureester*, indem man die Substanz mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt, wobei alle Hydroxyle benzoylirt werden (B. 21, 2744; 22, R. 668, 817). Ferner eignet sich dazu die Bildung der *Salpetersäureester*, s. Glycol-dinitrat S. 297 und der *Carbaminsäureester* bei der Einwirkung der Isocyanensäureester (s. diese) und namentlich des Phenylisocyanensäureesters (s. d.). Carbonsäureester ungesättigter Glycole s. S. 297.

3. Thioverbindungen des Aethylenglycols.

Vergleiche die Schwefelverbindungen der einsäurigen Alkohole (S. 147), der Aldehyde (S. 199) und der Ketone (S. 214).

A. Mercaptane. Die dem Aethylenglycol entsprechenden Mercaptane entstehen durch Behandlung von Monochlorhydrin und von Aethylenbromid mit Kaliumsulfhydrat.

Monothioaethylenglycol $\text{CH}_2\text{SH}\text{CH}_2\text{OH}$ liefert mit NO_3H : *Isaethionsäure* (S. 300).

Dithioglycol, *Aethylenmercaptan*, *Aethylthiohydrat* $\text{CH}_2\text{SH}\text{CH}_2\text{SH}$, Sdep. 146^o, spec. Gew. 1,12, riecht mercaptanähnlich. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Es zeigt die Reactionen eines Mercaptans (B. 20, 461).

B. Sulfide. a) Alkyläther der Aethylenmercaptane: **Oxaethyl-aethylsulfid** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Sdep. 184^o. **Aethylendimethylsulfid** $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$, Sdep. 183^o. **Aethylendiaethylsulfid**, Sdep. 188^o.

b) Vinylalkyläther des Aethylenmercaptans oder Sulfurane: **Vinyläthyläther** $\text{CH}_2=\text{CH}\text{S}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 214^o, Bildung siehe weiter unten bei Sulfidverbindungen.

c) **Thiodiglycol** $\text{HO}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, diese dem Diglycol entsprechende Thioverbindung ist ebenfalls bekannt (B. 19, 3259). Dagegen ist das dem Aethylenoxyd entsprechende einfache Aethylensulfid nicht bekannt, wohl aber das dem Diaethylenoxydsulfid entsprechende **Diaethylenoxydsulfon** $\text{O}\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{SO}_2$, Schmp. 130^o, und das **Diaethylendisulfid**.

d) Cyclische Sulfide: **Diaethylendisulfid** $\text{S}\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{S}$, Schmp. 112^o, Sdep. 200^o, entsteht aus Aethylenmercaptan, Aethylenbromid und

Natriumaethylat. Erwärmt man Aethylenbromid mit alkoh. Schwefelnatrium, so entsteht zunächst ein polymeres Aethylensulfid $(C_2H_4S)_n$, Schmp. 145° , ein weisses amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das durch längeres Kochen mit Phenol in Diaethylendisulfid verwandelt wird (A. **240**, 305; B. **19**, 3263; **20**, 2967).

e) Aethylenmercaptale und Aethylenmercaptole entstehen in analoger Weise aus Aethylenmercaptan durch Aldehyde, Ketone und HCl, wie die Mercaptale (S. 201) und Mercaptole (S. 214) aus Mercaptanen (B. **21**, 1473).

Aethylen-dithioaethyliden $\begin{array}{l} CH_2S \\ | \\ CH_2S \end{array} \text{CH.CH}_3$, Sdep. 173° .

C. Diaethylentetrasulfid $\begin{array}{l} CH_2S \cdot SCH_2 \\ | \\ CH_2S \cdot SCH_2 \end{array}$, Schmp. 150° , aus Aethylenmercaptan durch Halogene oder Sulfurylchlorid oder Hydroxylamin (B. **21**, 1470).

D. Sulfinverbindungen. Mit Aethyljodid verbindet sich Diaethylendisulfid zu Diaethylendisulfidsulfinaethyljodid $\begin{array}{l} S \text{---} CH_2 \text{---} CH_2 \text{---} S \text{---} C_2H_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH_2 \text{---} CH_2 \qquad \qquad J \end{array}$, aus dem durch Destillation mit Natronlauge das sog. Aethylsulfuran $\begin{array}{l} CH_2 \text{---} S \text{---} C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \text{---} S \text{---} C_2H_5 \end{array}$ (s. o.) gebildet wird, wobei eine Sprengung des 6-gliedrigen Diaethylendisulfidringes stattfindet. Mit anderen Alkyljodiden entstehen homologe Sulfinjodide, die bei gleicher Behandlung homologe Alkylvinylaethylen-disulfide, die sog. Sulfurane liefern (A. **240**, 305; B. **20**, 2967).

E. Sulfone. Durch Oxydation der offenen und der cyclischen Disulfide mit Kaliumpermanganatlösung entstehen die Disulfone. Alle Sulfone, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen sich Sulfonylgruppen befinden, sind verseifbar (Stuffer'sche Regel, B. **26**, 1125).

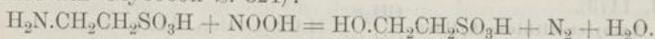
a. Offene Sulfone: Aethylen-diaethyl-disulfon: $\begin{array}{l} CH_2SO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2SO_2C_2H_5 \end{array}$, Schmp. 137° , entsteht 1) aus Aethylendithioaethyl, 2) aus Aethylenbromid und aethylsulfinsaurem Natrium, 3) aus aethylendisulfinsaurem Natrium und Aethylbromid. Aus den beiden letzteren Bildungsweisen hat man auf die 6-Werthigkeit des Schwefels in den Sulfonen geschlossen (B. **21**, R. 102).

b. Cyclische Sulfone: Trimethylendisulfon $\begin{array}{l} CH_2SO_2 \\ | \\ CH_2SO_2 \end{array} \text{CH}_2$, Schmp. $204\text{--}205^{\circ}$. Diaethylendisulfon $\begin{array}{l} CH_2 \text{---} SO_2 \text{---} CH_2 \\ | \\ CH_2 \text{---} SO_2 \text{---} CH_2 \end{array}$ (B. **26**, 1124) entsteht durch Oxydation aus Diaethylendisulfid.

F. Sulfonsulfinsäuren und Disulfinsäuren: Oxaethylsulfonmethylen-sulfinsäure $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot SOOH$, syrupöse Masse. Ihr Baryumsalz entsteht bei der Aufspaltung des Trimethylendisulfons mit Barytwasser. Aus dieser Oxysulfinsäure bildet sich ein cyclischer Ester, der an die cyclischen Ester der Oxy-carbonsäuren, an die Lactone erinnert, wenn die Lösung der Oxysulfinsäure unter 40° verdunstet. Oxaethylsulfonmethylen-sulfinsäurelacton $\begin{array}{l} CH_2 \text{---} O \text{---} SO \\ | \\ CH_2 \text{---} SO_2 \end{array} \text{CH}_2$, Schmp. 164° . Aethylendisulfinsäure $\begin{array}{l} CH_2SOOH \\ | \\ CH_2SOOH \end{array}$ entsteht durch Reduction der Aethylendisulfonsäure (S. 301).

G. Sulfonsäuren.

Isaethionsäure, Aethylenhydrinsulfosäure, Oxaethylsulfosäure $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ist mit der **Aethylschwefelsäure** $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ isomer (S. 145). Sie entsteht: 1) Durch Oxydation von Monothioaethylenglycol (S. 298) mit NO_3H . 2) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Taurin oder Amidoisaethionsäure (vgl. Bildung von Glycolsäure aus Glycocol S. 324):



3) Durch Erhitzen von Chlorhydrin mit Dikaliumsulfid. 4) Beim Kochen von **Aethionsäure** (S. 301) mit Wasser (B. 14, 64; A. 223, 198). 5) Aus Aethylenoxyd mit Monokaliumsulfid.

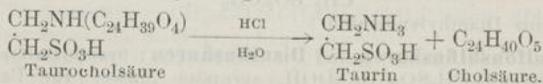
Die Isaethionsäure bildet eine dicke, schwierig zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrende Flüssigkeit. Ihre Salze sind sehr beständig und gut krystallisirbar.

Das Baryumsalz ist wasserfrei. Das Ammoniumsalz krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 135° ; auf $210\text{--}220^\circ$ erhitzt, geht es in das Ammoniumsalz der **Disäthionsäure** $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ (B. 14, 65) über. Isaethionsäureaethylester, Sdep. 120° (B. 15, 947).

Durch Chromsäure geht die Isaethionsäure in **Sulfoessigsäure** über (S. 343). Durch PCl_5 wird sie in das **Chloräthylensulfosäurechlorid** $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$, Sdep. 200° umgewandelt, das beim Kochen mit Wasser **Chloräthylsulfosäure** $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{OH}$ bildet (A. 223, 212).

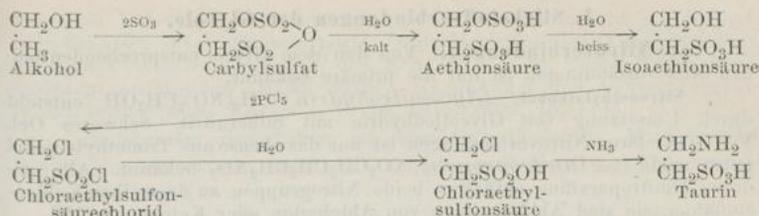
Taurin, Amidoisaethionsäure, Amidoethylsulfosäure $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{--NH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{--SO}_3\text{H} \end{matrix}$ (1824 von Gmelin entdeckt, von Redtenbacher

1846 der früher übersehene S Gehalt erkannt) soll im Anschluss an die Isaethionsäure und Chloräthylensulfosäure schon hier beschrieben werden, da es zu den genannten Säuren in den nächsten genetischen Beziehungen steht. Es findet sich in Verbindung mit Cholsäure als **Taurocholsäure** (s. d.) in der Galle des Ochsen (daher der Name: von *ταῦρος*, Ochse) und vieler anderer Thiere, wie auch in verschiedenen anderen thierischen Secreten. Es entsteht aus der Taurocholsäure durch Spaltung mit Salzsäure:



Künstlich erhält man es durch Erhitzen der **Chloräthylsulfosäure** $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ mit wässrigem Ammoniak (Kolbe 1862, A. 122, 33).

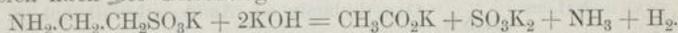
Diese Synthese setzt die Synthese des Aethylens oder des Aethylalkohols (S. 121) voraus. Beide Körper liefern mit SO_3 Carbylsulfat, einen Abkömmling der Isaethionsäure. Folgendes Schema veranschaulicht den Gang der Synthese:



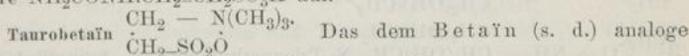
Ferner entsteht Taurin durch Vereinigung von *Vinylamin* mit schwefeliger Säure beim Eindampfen (S. 168).

Das Taurin krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser aber leicht löslich sind. Es schmilzt und zersetzt sich gegen 240° . Es enthält die Gruppen NH_2 und SO_3H , ist daher zugleich Base und Sulfosäure; da beide Gruppen sich neutralisiren, so reagirt es neutral. Man kann es daher als cyclisches Ammoniumsalz auffassen, wie dies die zweite Constitutionsformel zum Ausdruck bringt. Es vermag mit Alkalien Salze zu bilden. Aus der Lösung in Säuren scheidet es sich unverändert aus (vgl. *Glycocoll* S. 349).

Durch salpetrige Säure wird das Taurin in Isoaethionsäure (S. 300) übergeführt. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren wird es nicht verändert; beim Schmelzen mit Kalihydrat aber zersetzt es sich nach der Gleichung:

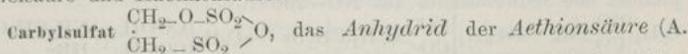


Nach dem innerlichen Genuss von Taurin tritt im Harn **Taurocarbaminsäure** $\text{NH}_2\text{CONH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ auf.

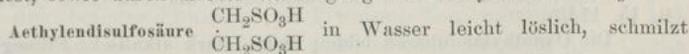


Taurobetaïn entsteht durch Methylierung von Taurin.

Aethionsäure $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$ der saure Schwefelsäureester der Isoaethionsäure entsteht aus dem sog. Carbysulfat durch Wasseraufnahme. Sie ist zugleich Sulfosäure und saurer Ester. Sie ist daher zweibasisch und zerfällt, entsprechend ihrer Constitution, beim Kochen mit Wasser leicht in Schwefelsäure und Isoaethionsäure.



223, 210) entsteht, wenn man die Dämpfe von SO_3 in wasserfreien Alkohol leitet, sowie durch directe Vereinigung von Aethylen und 2SO_3 .



wasserfrei bei 94° und entsteht durch Oxydation von Glycolmercaptan und Aethylenrhodanid mit conc. Salpetersäure; durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Alkohol oder Aether; beim Kochen von Aethylenbromid mit einer conc. Lösung von Kaliumsulfid (vgl. Aethylendisulfinsäure S. 299).

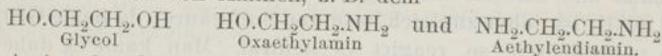
4. Stickstoffverbindungen der Glycole.

A. Nitroverbindungen. Von den dem Glycol entsprechenden beiden Nitroverbindungen ist nur die primäre bekannt.

Nitroäthylalkohol, Glycolnitrohydrin $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ entsteht durch Umsetzung von Glycoljodhydrin mit Silbernitrit. Schweres Oel. Von secundären Nitroverbindungen ist nur das ebenso aus Trimethylenjodid entstehende [1-3-Dinitropropan] $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ bekannt. Alle anderen Dinitroparaffine enthalten beide Nitrogruppen an demselben Kohlenstoffatom, sie sind Abkömmlinge von Aldehyden oder Ketonen S. 158.

B. Amine und Ammoniumverbindungen der Glycole.

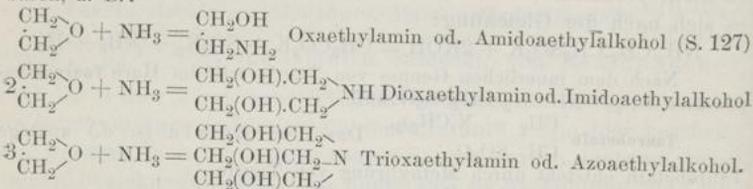
Wie sich von den Glycolen zwei Reihen von Glycolaten, von Estern, von Mercaptanen u. s. w. ableiten, entsprechen denselben auch zwei Reihen von Aminen, z. B. dem



Die Amine der Glycole zerfallen daher in zwei Klassen: 1) in die Oxalkylamine und ihre Abkömmlinge; 2) in Alkylendiamine und ihre Abkömmlinge.

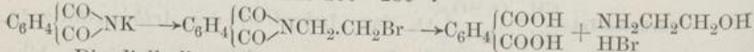
a. Oxalkylbasen oder Hydramine und ihre Abkömmlinge.

Bildungsweisen: 1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Halogenhydrine. 2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Alkylenoxyde. Bei beiden Reactionen entstehen primäre, secundäre und tertiäre Oxalkylbasen, z. B.:



3. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Allylamine unter Addition von Wasser (B. 16, 532) oder durch Eindampfen mit Salpetersäure, wobei Vinylamin (S. 168) Oxaethylamin liefert.

4. Durch Anwendung der Phtalimidreaction s. S. 305, 306. Man lässt Alkylenhaloide auf Phtalimidkalium einwirken und erhitzt des Reactionproduct mit Schwefelsäure auf 200—230°:



Die dialkylierten Oxaethylaminbasen werden auch als Alkamine oder Alkine bezeichnet, ihre Carbonsäureester als Alkaine (s. Tropein) (B. 15, 1143).

Die Oxaethylaminbasen bilden dicke, stark alkalische Flüssigkeiten, die sich bei der Destillation zersetzen. Man trennt diese Basen durch fractionirte Krystallisation ihrer Chlorhydrate oder deren Platindoppelsalze.

Oxaethylamin, Amidoäthylalkohol $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$ entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen. **Oxaethylmethyamin** $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_3$

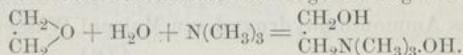
siedet bei 130—140° und entsteht aus Aethylenchlorhydrin mit Methylamin bei 110°. Oxaethyldimethylamin, *Dimethylaethylalkin* $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ aus Aethylenchlorhydrin und $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ (B. 14, 2408), ferner durch Spaltung von Morphin (B. 22, 1115). Homologe und Alkine cyclischer secundärer Basen s. B. 14, 1876, 2406; 15, 1143.

In nächster Beziehung zu dem Oxaethylamin, Methyl- und Dimethyloxaethylamin steht das seiner physiologischen Bedeutung wegen wichtige:

Cholin, *Oxaethyltrimethylammoniumhydroxyd*, *Bilineurin*, *Sinkalin* $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH} \end{array}$. Es ist im Thierorganismus sehr verbreitet, namentlich im Hirn und im Eidotter, in welchen es als

Lecithin, einer Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren, enthalten ist. Es findet sich auch im Hopfen und ist daher im Bier enthalten. Ferner entsteht es aus *Sinapin*, dem Alkaloid von *Sinapis alba*, durch Kochen mit Alkalien, daher der Name Sinkalin. Im Fliegenschwamm findet es sich neben Muscarin $(\text{HO})_2\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ (?) (B. 27, 166) (S. 310).

Geschichte. Diese Base wurde 1862 von A. Strecker in der Schweins- und Rindsgalle gefunden und von ihm Cholin, von *χολή* Galle, genannt. Liebreich erhielt es aus Protagon, einem Bestandtheil der Nervensubstanz und nannte es anfangs *Neurin* von *νεῦρον* Nerv, später *Bilineurin*, um es von der entsprechenden Vinylbase, der der Name *Neurin* blieb, zu unterscheiden. Baeyer klärte die Constitution des Cholins auf und Würtz lehrte es synthetisch bereiten, durch Einwirkung von Trimethylamin auf eine concentrirte wässrige Lösung von Aethylenoxyd:



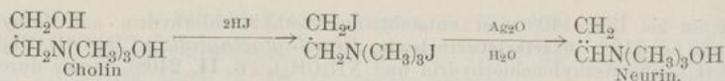
Aus Aethylenchlorhydrin und Trimethylamin entsteht das Chlorhydrat des Cholins.

Das Cholin ist ein an der Luft zerfliesslicher Körper, reagirt stark alkalisch und absorhirt Kohlensäure. Das Platindoppelsalz $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONCl})_2\text{PtCl}_4$ bildet rothgelbe in Alkohol unlösliche Tafeln.

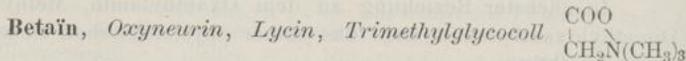
Isocholin $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ aus Aldehydammoniak (B. 16, 207).

Homocholin $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ (B. 22, 3331).

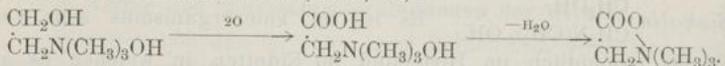
Neurin, *Trimethylvinylammoniumoxydhydrat* $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$. Diese dem Cholin entsprechende Verbindung entsteht aus Cholin bei der Fäulniss und durch Kochen mit Barytwasser und ist auch aus der Gehirnschubstanz gewonnen worden. Es findet sich unter den bei der Fäulniss von Eiweissstoffen, namentlich in Leichen entstehenden Ptomainen. Es entsteht aus dem dem Cholin entsprechenden Bromid — erhalten durch Behandlung von Aethylenbromid mit Trimethylamin — und dem Jodid —, erhalten durch Einwirkung von HJ auf Cholin — durch feuchtes Silberoxyd:



Das Neurin ist im Gegensatz zu dem unschädlichen Cholin äusserst giftig.



steht in naher Beziehung zum Cholin, aus dem es durch Oxydation gewonnen wird (Liebreich, B. 2, 13):

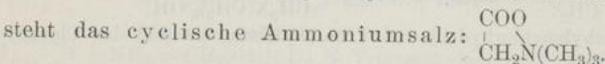


Sein Chlorhydrat entsteht synthetisch aus Monochloressigsäure und Trimethylamin (B. 2, 167; 3, 161):



Ferner wird es durch Methylierung von Glycocoll oder Amidocessigsäure $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (S. 349) mit Methyljodid, Aetzkali und Holzgeist erhalten (S. 351). Fertig gebildet kommt das Betaïn in der Runkelrübe (Scheibler, B. 2, 292; 3, 155), *Beta vulgaris*, vor, ist daher in der Rübenzuckermelasse enthalten und ermöglicht deren Benutzung zur Gewinnung von Trimethylamin. Ferner findet es sich in den Blättern und Stengeln von *Lycium barbarum*, im Baumwollsaamen und in den Malz- und Weizenkeimen (B. 26, 2151).

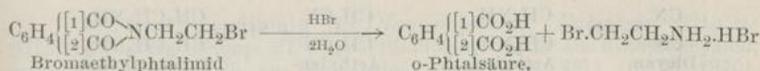
Es krystallisirt mit $1\text{H}_2\text{O}$ in zerfliesslichen Krystallen, in denen das Hydroxyd der Säure $\text{HO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ vorliegt. Bei 100° verliert dieses Ammoniumhydroxyd ein Molecül Wasser und es entsteht das cyclische Ammoniumsalsz:



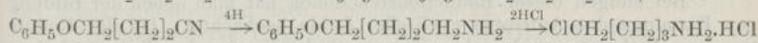
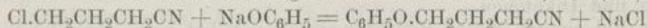
Diäthylenimidoxyd, *Morpholin* $\text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$, aus Dioxaethylamin durch Erhitzen mit HCl auf 160° und Destillation mit Kalilauge. Homologe Morpholine s. B. 22, 2081. Dieselbe Atomgruppierung wie im Morpholin soll sich auch im *Morphin* befinden, daher der Name.

Diacetonalkamin $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, Sdep. $174-175^\circ$, entsteht durch Reduction von *Diacetonamin* (S. 215) (A. 183, 290).

b. **Halogenalkylamine** oder Halogenwasserstoffsäureester der Oxyalkylamine. Die freien Verbindungen sind in Wasser löslich und wenig beständig, sie wandeln sich leicht um in Salze cyclischer Imide, z. B. Chloramylamin $\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ in Pentamethylenimid- oder Piperidinchlorhydrat $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}\cdot\text{HCl}$. Bildungsweisen: 1. Durch Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Amine wie Vinyl- oder Allylamin S. 168 (B. 21, 1055; 24, 2627, 3220). 2. Aus Oxalkylaminen durch Halogenwasserstoff s. Neurin S. 303. 3. Aus Halogenalkylphtalimiden durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren (B. 21, 2665; 22, 2220; 23, 90), z. B.:



4. oder man setzt die Nitrile halogensubstituierter Säuren mit Phenolnatrium um, reducirt und erhitzt mit Halogenwasserstoffsäure (B. 24, 3231; 25, 415):



Man kennt: Chlor-, Brom-, Jod-äthylamin $\text{JCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; β -Brompropylamin $\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; γ -Chlorbutylamin $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2[\text{CH}_2]_3\text{NH}_2$; δ -Chloramylamin $\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$. Die beiden letzteren liefern unter Abspaltung von HCl Tetramethylen- und Pentamethylenimid (S. 308).

c. Schwefelhaltige Abkömmlinge des Oxaethylamins.

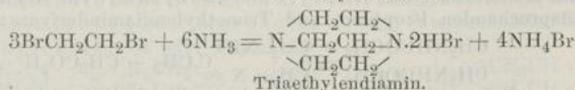
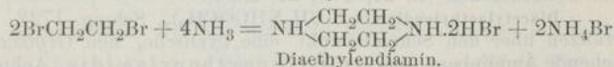
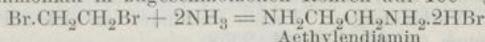
Aminoethylmercaptanchlorhydrat $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, Schmp. 70–72°; Thioäthylamin $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$, Sdep. 231–233°; Diaminoäthylsulfidchlorhydrat $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\cdot 2\text{HCl}$, Schmp. 253°; Diaminoäthylsulfon $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ sind vom Bromaethylphtalimid ausgehend dargestellt worden (B. 22, 1138; 24, 1112, 2132, 3101).

Taurin, *Amidoisäthionsäure* $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ist im Anschluss an die Isäthionsäure abgehandelt worden (S. 300).

2. Alkylendiamine.

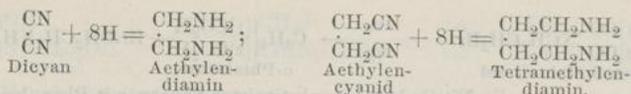
Aehnlich den einwerthigen Alkylen vermögen auch die zweiwerthigen Alkylene durch Ersatz von je zwei Wasserstoffatomen in zwei Moleculen Ammoniak primäre, secundäre und tertiäre Diamine zu bilden. Dieselben sind zweisäurige Basen, welche sich direct mit 2 Aeq. der Säuren zu Salzen verbinden. Einige Diamine sind unter den sog. Ptomainen oder Fäulnissalkaloïden (B. 20, R. 68) aufgefunden worden und deshalb bemerkenswerth, z. B. das Tetramethylen-diamin oder Putrescin und das Pentamethylen-diamin oder Cadaverin.

Bildungsweisen: 1) Durch Erhitzen der Alkylenbromide mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° (S. 160):



Aus den HBr Salzen scheidet man mit Kalilauge die freien Diamine ab und trennt sie dann durch fractionirte Destillation.

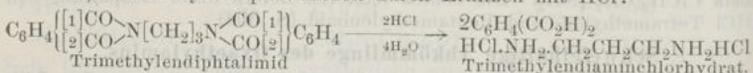
2) Durch Reduction a) der Alkylendicyanide oder Nitrile der Dicarbonsäuren (s. d.) mittelst Natrium und absolutem Alkohol (S. 162, B. 20, 2215):



b) durch Reduction der Oxime und c) der Hydrazone von Dialdehyden und Diketonen.

Bei einigen dieser Reductionsreactionen hat man neben der Bildung von Diaminen das Auftreten cyclischer Imide beobachtet; bei der Reduction von Aethylencyanid neben Tetramethyldiamin das Tetramethylenimid s. u.

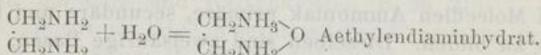
3) Aus Alkylendiphtalimiden durch Erhitzen mit HCl:



Eigenschaften. Die Alkyldiamine bilden Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende Körper von eigenthümlichem Geruch, der bei den flüchtigen dem Ammoniakgeruch ähnlich ist und an Piperidin erinnert. Sie rauchen schwach an der Luft und ziehen CO_2 daraus an.

Verhalten. In die Amidgruppen der Diamine lassen sich auf analoge Weise wie in die Amidgruppe der Monamine Alkohol- und Säureradicale einführen. Die Bildung der Dibenzoylverbindungen, wie $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, eignet sich zum Nachweis der Diamine (B. 21, 2744).

Mit Wasser vermögen sich die Diamine zu sehr beständigen Ammoniumoxyden zu vereinigen, die erst bei der Destillation über Kalihydrat wieder Wasser ausscheiden:

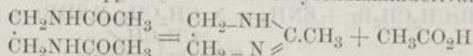


Durch Austritt von Ammoniak gehen sie in cyclische Imide über.

Aethyldiamin $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, Schmp. $+8,5^\circ$, Sdep. $116,5^\circ$, bildet mit Wasser das Aethyldiaminhydrat, Schmp. $+10^\circ$, Sdep. 118° . Das Aethyldiamin reagirt stark alkalisch und riecht ammoniakähnlich. Durch salpetrige Säure wird es in Aethylenoxyd umgewandelt.

Das Aethyldiamin und $\alpha\beta$ -Propyldiamin verbinden sich, ähnlich den Orthodiaminen der Benzolreihe, mit Orthodiketonen wie Phenanthrenchinon und Benzil zu *Tetrahydropyrazin*-derivaten, den *Chinoxalinen* ähnlich gebaute Verbindungen. Ferner verbinden sie sich mit Benzaldehyd und Benzoketonen (B. 20, 276; 21, 2358).

Diäcetyläthylendiamin $(\text{CH}_2\text{NHCOC}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 172° , liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt eine cyclische, den *Glyoxalinen* nahe stehende Amidinbase, das Aethylenäthylenylamidin. Aehnlich reagiren die entsprechenden Propylen- und Trimethyldiaminderivate:



Diäcetyläthylendiamin Aethylenäthylenylamidin, Schmp. 88° , Sdep. 223° .

Propyldiamin $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}_2$, Sdep. $119-120^\circ$ (B. 21, 2359).

Trimethyldiamin $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, Sdep. $135-136^\circ$ (B. 17, 1799, 21, 2670), wird nach Bildungsweise 1) und 3), sowie durch Reduction von 1,3-Dinitropropan (S. 159) erhalten.

Tetramethylendiamin [1,4-Diaminobutan], *Putrescin* $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, Schmp. 27° , nach Bildungsweise 2a aus Aethylencyanid, nach Bildungsweise 2b aus Succinaldehyddioxim (S. 321) (B. 22, 1970). Das Tetramethylendiamin ist identisch mit dem aus Fäulnisproducten gewonnenen Putrescin (B. 21, 2938).

[1,4-Diaminopentan] $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, Sdep. 172° , entsteht aus Brenzweinsäurenitril nach Bildungsweise 2a.

[2,5-Diaminohexan] $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, Sdep. 175° , aus dem Di-phenylhydrazon des Acetylacetons (S. 317) nach Bildungsweise 2c.

[1,4-Diamino-2-methylpentan] $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$, Sdep. 175° , aus α -Methylävalindialdoxim nach Bildungsweise 2b (B. 23, 1790).

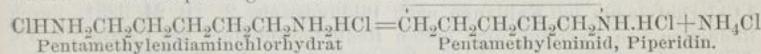
Pentamethylendiamin, *Cadaverin* [1,5-Diaminopentan] $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, Sdep. $178-179^\circ$, entsteht aus Trimethylencyanid nach Bildungsweise 2a (B. 18, 2956; 19, 780). Es ist identisch mit dem aus verwesenden Leichen abgeschiedenen Cadaverin (B. 20, 2216, R. 69).

Isomer mit dem Pentamethylendiamin ist das bei der Fäulnis von Fleisch und Fischen entstehende Neuridin $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$ (B. 18, 86).

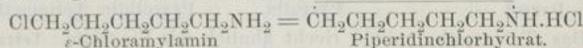
1,10-Dekamethylendiamin $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NH}_2$, Schmp. $61,5^\circ$, Sdep. 140° (12 mm) aus Sebacin säurenitril nach Bildungsw. 2a (B. 25, 2253).

3. **Cyclische Alkylenimide**. Von diesen Verbindungen sind drei besonders wichtig: 1) das Diaethylendiamin, Piperazin oder Hexahydropyrazin, 2) Tetramethylenimid oder Tetrahydropyrrol und 3) Pentamethylenimid, Hexahydropyridin oder Piperidin, das basische Spaltungsproduct des im Pfeffer vorkommenden Pflanzenalkaloïdes Piperin.

Bildungsweisen. 1) Aus Chlorhydraten der Diamine beim Erhitzen durch Abspaltung von Ammoniak als Salmiak z. B.:

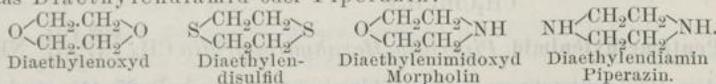


2) Aus Halogenalkylaminen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff z. B. durch Erhitzen des Chlorhydrates oder durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge (B. 24, 3231; 25, 415):



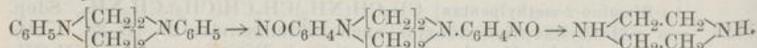
3) Neben Diaminen bei der Reduction von Alkylendicyaniden.

Das einfachste cyclische Alkylenimid, das dem Aethylenoxyd entsprechende Aethylenimid $\text{NH} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ ist nicht bekannt, dagegen kennt man den dem Diaethylenoxyd (S. 293), Diaethylendisulfid (S. 298) und Diaethylenimidoxyd oder Morpholin (S. 304) entsprechenden Körper: das Diaethylendiamid oder Piperazin:



Diaethylendiamin, *Piperazin*, *Hexahydropyrazin* $\text{NH} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} \text{NH}$, Schmp. 104° , Sdep. $145-146^\circ$, wurde zuerst durch Einwirkung von

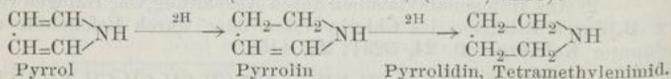
NH₃ auf Aethylenchlorid erhalten. Es entsteht durch Erhitzen von Aethylendiaminchlorhydrat (B. 21, 758) und durch Reduction von *Pyrazin* N $\begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{smallmatrix}$ N (B. 26, 724). Technisch wird es aus *Diphenyldiaethylendiamin*, dem Einwirkungsproduct von Anilin auf Aethylenbromid bereitet, indem man dasselbe in die p-Dinitrosoverbindung umwandelt und diese spaltet in p-Dinitrosophenol und Diaethylendiamin:



Das Diaethylendiamin oder Piperazin ist eine starke, in Wasser lösliche Base, die durch Destillation über Zinkstaub in *Pyrazin* (s. d.) übergeht (B. 26, R. 441). Besonders wichtig ist die Eigenschaft des Piperazins, mit *Harnsäure* ein noch beträchtlich leichter als das Lithiumsalz lösliches Salz zu bilden. Seine stark alkalisch reagirenden, verdünnten Lösungen werden daher als Medikament gegen alle Leiden empfohlen, die wie Gicht, auf die Ablagerung von Harnsäure im menschlichen Organismus zurückzuführen sind (B. 24, 241).

Trimethylenimid CH₂ $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ NH, Sdep. 66–70° (B. 23, 2727).

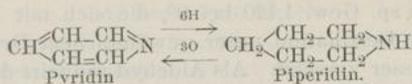
Tetramethylenimid, Tetrahydropyrrol, Pyrrolidin $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ NH, Sdep. 87°, entsteht aus Tetramethyldiamin nach Bildungsweise 1), aus δ-Chlorbutylamin mit Kalilauge nach Bildungsweise 2), (B. 24, 3231), durch Reduction von Pyrrolin, dem ersten Reductionsproduct des Pyrrols (B. 18, 2079) und von Succinimid (s. Bernsteinsäure) (B. 20, 2215):



Das Tetramethylenimid riecht ähnlich wie Piperidin. Tetramethylen-nitrosamin C₄H₈NNO, Sdep. 214° (B. 21, 290).

β-Methylpyrrolidin $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ NH, Sdep. 103° (B. 20, 1654). **α-Methylpyrrolidin** $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ NH $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \end{smallmatrix}$, Sdep. 97°, aus *γ-Valerolactam* (S. 355).
1,4-Dimethylpyrrolidin $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix}$ NH, Sdep. 107° (B. 22, 1859).

Pentamethylenimid, Piperidin, Hexahydropyridin CH₂ $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ NH, Sdep. 106°, entsteht nach den Bildungsweisen 1, 2 (B. 25, 415) und 3 (S. 305, 306), ferner aus Piperin (s. d.) und durch Reduction von Pyridin, in das es auch durch Oxydation umgewandelt werden kann:



Es steht also das Piperidin in einem ähnlichen Verhältniss zum Pyridin, wie das Pyrrolidin zum Pyrrol.

Das Tetramethylenimid und das Pentamethylenimid verknüpfen demnach die Pyrrolgruppe und die Pyridingruppe mit einfachen aliphatischen Substanzen, den Diaminen und ihren Grundkörpern, den Glycolen.

Die Pyrrolverbindungen und die Pyridinverbindungen werden später bei den heterocyclischen Ringsystemen im Zusammenhang mit verwandten Körpergruppen abgehandelt und alsdann werden wir auf das Pyrrolidin und Piperidin noch einmal zurückkommen.

2. Aldehydalkohole.

Die Aldehydalkohole enthalten ausser einem alkoholischen Hydroxyl noch eine Aldehydgruppe CHO und zeigen daher zugleich die Eigenschaften eines Alkohols und eines Aldehyds (S. 285). Durch Addition von 2H können sie in Glycole, durch Oxydation in Oxsäuren von gleich grossem Kohlenstoffgehalt übergeführt werden.

1) **Glycolaldehyd** [*Aethanolal*] $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$ kann als erster Aldehyd des Glycols betrachtet werden, während das Glyoxal (S. 314) den zweiten oder Dialdehyd darstellt. Es entsteht aus Bromacetaldehyd beim Behandeln mit kaltem Barytwasser, oder aus Chloracetal durch Erhitzen mit sehr verdünnten Säuren und ist nur in wässriger Lösung bekammt. Durch Bromwasser wird er zu *Glycolsäure* (S. 329) oxydirt, durch verdünnte Natronlauge zu Tetrose (s. d.) condensirt (B. 25, 2552, 2984) s. Aldol. Mit essigsäurem Phenylhydrazin liefert er das Osazon des Glyoxals (S. 322).

Abkömmlinge des Glycolaldehyds sind die früher abgehandelten Verbindungen:

CHO	CH(OC ₂ H ₅) ₂	CHCl ₂	CHCl ₂
CH ₂ Cl(Br, J)	CH ₂ Cl(Br)	CH ₂ OH	CH ₂ Cl
Monochlor- (Brom-, Jod)- acetaldehyd (S. 196)	Monochlor- acetal (S. 199)	Dichloraethyl- alkohol (S. 127)	1,2-Trichlor- aethan (S. 104)

Glycolacetal $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 167°, aus Bromacetal (B. 5, 150).

Aethylglycolacetal $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 168°, aus 1,2-Dichloräther (S. 140) (B. 5, 150).

2) **Aldol**, β -Oxybuttersäurealdehyd $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$, Sdep. 60–70° (12 mm), entsteht durch Condensation von Aethylaldehyd (S. 191) mittelst verdünnter kalter Salzsäure und anderen Condensationsmitteln wie CO_3K_2 (B. 14, 2069; 25, R. 732).

Das Aldol ist frisch dargestellt eine farblose, geruchlose

Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,120 bei 0°, die sich mit Wasser mischt und sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in *Crotonaldehyd* und Wasser zersetzt. Als Aldehyd reducirt das Aldol Silber aus ammoniakalischer Silbernitratlösung. Mit Silberoxyd und Wasser erwärmt bildet es β -Oxybuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Bei längerem Aufbewahren polymerisirt sich das Aldol und scheidet Krystalle von Paralldol $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_n$ aus, welche bei 80–90° schmelzen. Bleibt bei der Aldolbereitung das Gemenge von Aldehyd und Salzsäure stehen, so condensirt sich das Aldol unter Wasseraustritt zu sog. Dialdin $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$, einem krystallinischen Körper, der bei 139° schmilzt und ammoniakalische Silberlösung reducirt.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehydalkohole.

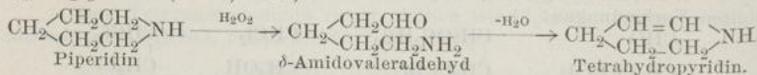
Aldehydammoniak. Mit Ammoniakgas vereinigt sich Aldol in ätherischer Lösung zu Aldolammoniak $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}_3$, einem dicken, in Wasser löslichen Syrup. Beim Erhitzen mit Ammoniak entstehen die Basen $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$ *Oxytetraldin* (S. 205) und *Collidin* $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Mit Anilin bildet Aldol *Methylchinolin*.

Amidoaldehyde: 1. **Amidoacetaldehyd** [*Aethanalamin*] [*2-Aminoacethanal*] $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, wird in Form seines zerfließlichen Chlorhydrates aus **Amidoacetal** $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 163°, durch kalte concentrirte Salzsäure erhalten. Amidoacetal entsteht durch Behandlung von Chloracetal mit Ammoniak (B. 25, 2355; 26, 92). Durch Oxydation mit Sublimat geht der Amidoacetaldehyd in *Pyrazin* $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}=\text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \diagup \end{array} \text{N}$ (B. 26, 1830, 2207) über. **Hydrazidoacetaldehyd** (B. 27, 178).

Betañaldehyd $\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$ (?) (B. 27, 165) ist verschieden von **Muscarin**, einer im Fliegenschwamm *Agaricus Muscarius* vorkommenden Base.

Isomuscarin $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ (?) entsteht aus dem Additionsproduct von ClOH an Neurin (S. 303) mit Silberoxyd (A. 267, 253, 291).

δ -**Amidovaleraldehyd** $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, Schmp. 39°, entsteht aus **Piperidin** durch H_2O_2 und condensirt sich beim Erhitzen zu **Tetrahydropyridin** (B. 25, 2781):



3. Ketonalkohole oder Ketole.

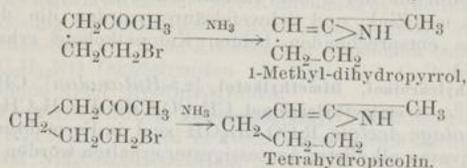
Man unterscheidet die Ketonalkohole oder Ketole je nach der relativen Stellung der Alkohol- und Ketongruppe als α - oder 1,2-, β - oder 1,3-, γ - oder 1,4-Ketole u. s. w. Von der Stellung dieser beiden Gruppen zu einander wird der chemische Charakter mehr beeinflusst als von der Art der Alkoholgruppe (ob primäre, secundäre, tertiäre). Die Ketonalkohole zeigen zugleich die Eigenschaften von Alkoholen und Ketonen.

1) β -Acetopropylalkohol $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ siedet bei 208° u. Zers.

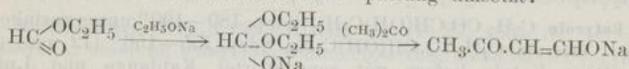
2) γ -Acetobutylalkohol $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ zerfällt gegen 155° .

Beide Verbindungen spalten beim Erhitzen Wasser ab und gehen in die Oxyde ungesättigter Glycole über (S. 295). Beide Ketonalkohole reduciren ammoniakalische Kupferlösung nicht, gehen aber durch Oxydation mit Chromsäure in die entsprechenden Carbonsäuren: Laevulinsäure (S. 373) und γ -Acetobuttersäure (S. 376) über. Durch Reduction liefern sie die entsprechenden Glycole: γ -Pentylenglycol und δ -Hexylenglycol (S. 292).

Mit Bromwasserstoffsäure liefern sie: Brompropylmethylketon $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ und Brombutylmethylketon $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, Sdep. 216° . Mit Ammoniak liefern beide Bromide ringförmige Imide (B. 25, 2190) ähnlich den γ -Diketonen (S. 318), eine Reaction, welche offene aliphatische Verbindungen mit den Pyrrol- und Pyridinverbindungen verknüpft:



B. Ungesättigte Ketole, Oxymethylenketone. Derartige Verbindungen entstehen aus Ketonen $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ und $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{R}'$ und Ameisenester bei Gegenwart von Natriumäthylat, indem wahrscheinlich zunächst die Natriumverbindung der Diaethylorthoameisensäure (S. 230) entsteht, die sich mit dem Keton unter Alkoholabsplattung umsetzt:



Anfangs hat man diese Verbindungen für β -Ketoaldehyde gehalten, allein der ausgesprochen säureartige Charakter derselben hat dazu geführt, sie als Oxymethylenketone, Acylvinylalkohole aufzufassen (Claisen, B. 20, 2191; 21, R. 915; 22, 533, 3273; 25, 1781). Sie lösen sich in Alkalicarbonatlösungen zu beständigen Salzen und geben mit Kupferacetat grüne Fällungen (B. 22, 1018). Durch Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid werden sie in freiem Zustand ebenso leicht wie die Phenole in neutral reagirende alkaliunlösliche Acetate und Benzoate übergeführt. Mit Jodäethyl liefern die Alkaliverbindungen Oxaethyläther, die durch alkoholische Alkalien verseift werden, wie die Aether organischer Carbonsäuren. Diese Verbindungen $\text{---CO}\cdot\text{CH}=\text{CHOH}$ sind die ersten, welche die Erlenmeyer'sche Regel (S. 44) durchbrechen, dass der in offenen Ketten enthaltene Complex $\text{>C}=\text{CHOH}$ sich allemal in die Aldehydform $\text{>CH}\cdot\text{CHO}$ umlagern müsse. Im Gegentheil zeigt sich, dass, wenn im Acetaldehyd oder seinen Homologen $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ ein Wasserstoffatom der Methyl- bzw. Methylengruppe durch ein Säureradical ersetzt ist, dadurch eine Verschiebung der Aldehydform in die Vinylalkoholform bedingt wird (B. 25, 1781).

Im Anschluss an diese Auseinandersetzung sei darauf hingewiesen, dass man die Alkyloxymethylengruppe, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}=\text{}$ mit Orthoamei-

sensäureester und Essigsäureanhydrid in Verbindungen, welche die Atom- anordnung $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ enthalten, einführen kann (B. 26, 2729), z. B. in Acetylaceton, Acetessigester und Malonsäureester, die entstehenden Verbin- dungen sollen später an den geeigneten Stellen beschrieben werden.

Oxymethylketon (früher *Formylaceton*, *Acetessigsäurealdehyd* genannt) $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\text{CHOH}$, siedet gegen 100° und condensirt sich leicht auch in Lösung zu [1,3,5]-Triacetylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3[1,3,5](\text{CO}-\text{CH}_3)_3$ (s. d.). **Oxyme- thylendiäthylketon** $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHOH}$, Schmp. 40° , Sdep. $164-166^\circ$.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Ketonalkohole.

1A. **Amidoketone** der Grenzreihe entstehen durch Reduction der Isonitrosoketone mit Zinnchlorür (B. 26, 2197). **Amidoaceton** $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{NH}_2$, braunes dickflüssiges Oel. **Amidopropylmethylketon** $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$, krystallinisch erstarrendes Oel. Durch Oxydation z. B. mit Subli- mat entstehen aus diesen Verbindungen Pyrazinabkömmlinge aus **Amidoaceton**:

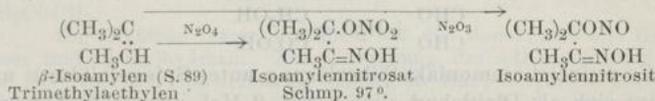
$$\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{N}, \text{Dimethylpyrazin.}$$
 Die Pyrazine, Ketine oder Al- dine werden später bei den heterocyclischen Verbindungen nochmals er- wähnt.

Ferner gehört das **Diacetonamin** $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}-\text{CH}_3$ hierher, das schon früher im Anschluss an das Aceton abgehandelt wurde.

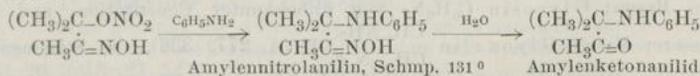
1B) **Ungesättigte β -Amidketone** entstehen aus Acetylaceton (S. 317) durch Einwirkung von NH_3 , primären und secundären Alkylaminen (B. 26, R. 290). **Acetylacetonamin** $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, Schmp. 43° , Sdep. 209° . **Acetylacetonäthylamin** $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{NHC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$, Sdep. $210-215^\circ$. **Acetyl- acetondiäthylamin** $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)\text{CH}_3$, Sdep. 155° (24 mm).

2. **Isoxazole**, die Anhydride der Oxime von ungesättigten β -Oxy- ketonen und β -Oxyaldehyden, werden später bei den Oximen der Aldehyd- ketone und Diketone S. 320 abgehandelt.

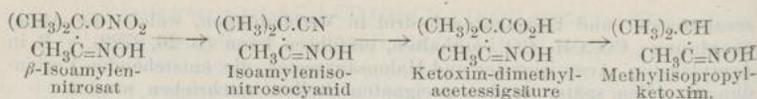
3. **Alkylennitrosate** und **Alkylennitrosite**, die durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd und Stickstoffdioxyd auf Alkylene entstehen, sind Nhaltige Abkömmlinge von α -Ketonen (A. 241, 288; 245, 241; 248, 161; B. 20, R. 638; 21, R. 622), z. B.:



Durch Behandlung mit Aminen wird die NO_2 Gruppe durch eine NHR Gruppe ersetzt, es entstehen Nitrolamine und aus diesen Keto- amine:



Durch Behandlung mit Cyankalium wird die $-\text{ONO}_2$ Gruppe gegen die Cyangruppe ausgetauscht, aus dem Nitril entsteht eine Oximsäure. Letz- tere schmilzt bei 97° und zerfällt in CO_2 und Methyl-isopropylketoxim, wodurch die Constitution dieser Verbindungen aufgeklärt ist:

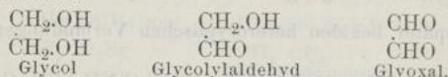


Die Nitrosat- und Nitrositreactionen sind für einige Terpene (s. d.) von Bedeutung.

4. Dialdehyde.

Der einzige genauer bekannte Dialdehyd der Fettklasse ist das 1856 von Debus entdeckte:

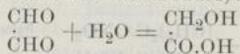
Glyoxal, *Oxalaldehyd*, *Diformyl* [*Aethandial*] CHO.CHO, der Dialdehyd des Aethylenglycols und der Oxalsäure, deren Halbaldehyd die Glyoxalsäure (S. 358) ist, während Glycolylaldehyd (S. 309) den ersten oder Halbaldehyd des Aethylenglycols und den Aldehyd der Glycolsäure darstellt:



Es entsteht durch gemässigte Oxydation von Aethylenglycol, Aethylalkohol (B. 14, 2685; 17, R. 168) oder Aethylaldehyd mittelst Salpetersäure neben Glycolsäure und Glyoxylsäure. Auch aus Dioxyweinsäure (s. d.) kann man Glyoxal durch Umsetzung ihres Natriumsalzes mit Natriumdisulfit bereiten (B. 24, 3235):

Das Glyoxal wird beim Eindampfen der Lösungen als eine amorphe, nicht flüchtige Masse erhalten, die an der Luft zerfliesst und auch in Alkohol und Aether leicht löslich ist. In dieser Form stellt es wahrscheinlich ein Hydrat dar, da *Methylglyoxal* (S. 315) und *Dimethylglyoxal* (S. 316) leicht flüchtig sind (B. 21, 809).

Verhalten: Durch Alkalien wird Glyoxal schon in der Kälte in Glycolsäure übergeführt, wobei die eine CHO Gruppe reducirt, die andere aber oxydirt wird (vgl. Benzil und Benzilsäure):



Es reducirt ammoniak. Silberlösung unter Spiegelbildung und vereinigt sich als Dialdehyd direct mit 2 Mol. primärem Natriumsulfit zu der krystallinischen Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{HNa})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Bei der Einwirkung von conc. Ammoniak auf Glyoxal entstehen zwei Basen: Glycosin $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4$ von unbekannter Constitution, und in grösserer Menge Glyoxalin $\begin{array}{c} \text{CH-NH} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH-N} \end{array} \text{CH}$ (A. 277, 336), die Stammsubstanz der *Glyoxaline* (*Oxaline*) oder *Imidazole* (β -*Diazole*) (s. diese u. S. 316). Verhalten zu *o*-Phenylendiamin, vgl. α -Diketone S. 316.

Kernsynthetische Reactionen. Wie Formaldehyd mit Blausäure das Nitril der Glycolsäure, Acetaldehyd das Nitril der

Milchsäure
Nitrit
Malonsäure

bekannt
7-Butyrolacton

β -7-Dibrombutyrolacton

lich mit
tone a

panaldehyd
oxim d

und au
hat ma
gesättigt

CO Gr
1,4-Diketon

und d
schen
[Butan-2-ylidene]acetaldehyd
Verbind
die β -
CH₂CO

amin
auf am
stickst
hyde v
Diketo

ketone
(B. 20,
aldehyd

Monoketon
artiger

Milchsäure liefern, so vereinigt sich Glyoxal mit Blausäure zu dem Nitril der Traubensäure. Ueber die Condensation von Glyoxal mit Malonsäureester und Acetessigester s. B. 21, R. 636.

Aldehyde anderer gesättigter zweibasischer Säuren sind nicht bekannt. Für den Dialdehyd der Bernsteinsäure hielt man früher das γ -Butyrolacton (S. 338, 340).

Dibrommaleinsäurealdehyd OCH.CBr.CBr.CHO , Schmp. 69° , ist aus $\beta\gamma$ -Dibrombrenzweinsäure mit Bromwasser erhalten worden (B. 232, 89).

Oxime, Hydrazone und Osone von Dialdehyden sind gemeinschaftlich mit den entsprechenden Abkömmlingen der Aldehydketone und Diketone abgehandelt S. 319.

5. Ketonaldehyde oder Aldehydketone.

Brenztraubensäurealdehyd, *Acetylformyl*, *Methylglyoxal* [*Propionalon*] $\text{CH}_3\text{CO.CHO}$, ist ein gelbes flüchtiges Oel, das aus seinem Monoxim dem Isonitrosoacetone (S. 320) mit verdünnten Säuren abgeschieden wird.

In den Verbindungen, die man früher für β -Ketonaldehyde hielt und auch als Formylketone bezeichnet, z. B. Formylacetone $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CHO}$, hat man ungesättigte Ketole erkannt, sie sind daher im Anschluss an die gesättigten Ketole S. 312 abgehandelt worden.

6. Diketone.

Die Diketone werden nach der gegenseitigen Stellung der CO Gruppen als α - oder 1,2-Diketone, β - oder 1,3-Diketone, γ - oder 1,4-Diketone unterschieden.

Man hat sie als Diketosubstitutionsproducte der Paraffine aufgefasst und demgemäß die Namen gebildet. Die „Genfer Namen“ enthalten zwischen dem Namen des Paraffins und der Endung „on“ die Silbe „di“. Also [*Butandion*] für $\text{CH}_3\text{CO.COCH}_3$. Die α -Diketone bezeichnet man meist als Verbindungen zweier Säureradicaler, z. B. *Diacetyl* für $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$; die β -Diketone als säureradicalirte Monoketone, z. B. *Acetylacetone* $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{COCH}_3$.

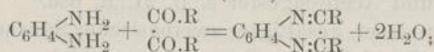
Die Diketone reagieren ähnlich wie die Monoketone mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Zur Gewinnung der α -Diketone bilden ihre auf anderem Weg darstellbaren Oxime das Hauptausgangsmaterial. Die stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Diketone, Aldehydketone und Dialdehyde werden ihrer Bedeutung entsprechend für sich im Anschluss an die Diketone abgehandelt.

1) α -Diketone oder 1,2-Diketone.

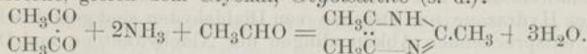
Man gewinnt die α -Diketone aus ihren Monoximen den Isonitrosoketonen nach v. Pechmann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (B. 20, 3213; 21, 1411; 22, 527, 532; 24, 3954), s. o. *Brenztraubensäurealdehyd*.

Die α -Diketone sind im Gegensatz zu den farblosen aliphatischen Monoketonen gelb gefärbte, flüchtige Flüssigkeiten von stechendem chinonartigem Geruch.

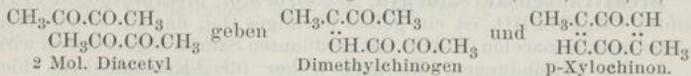
1) Die α -Diketone unterscheiden sich von den β - und γ -Ketonen durch ihre Fähigkeit, sich mit Orthophenyldiaminen, gleich dem Glyoxal (S. 314), zu *Chinoxalinen* zu condensiren (s. d.):



In gleicher Weise reagiren mit *o*-Phenyldiaminen alle Körper mit der Gruppe $-\text{CO}\cdot\text{CO}-$, wie Glyoxal, Brenztraubensäure, Glyoxylsäure, Alloxan, Dioxysäure u. a. m. 2) Mit Ammoniak und Aldehyden bilden die α -Diketone, gleich dem Glyoxal, *Glyoxaline* (s. d.):



3) Kernsynthetische Reactionen: Eine bemerkenswerthe Condensation erleiden ferner die α -Diketone, welche neben der CO Gruppe eine CH_2 Gruppe enthalten, bei der Einwirkung von Alkalien, wobei zunächst sog. *Chinogene* und dann *Chinone* gebildet werden (B. 21, 1418; 22, 2115):

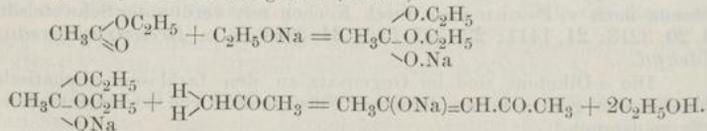


4) Mit Blausäure vereinigt sich das Diacetyl zu dem Nitril der *Dimethyltraubensäure* (s. Glyoxal) (B. 22, R. 137).

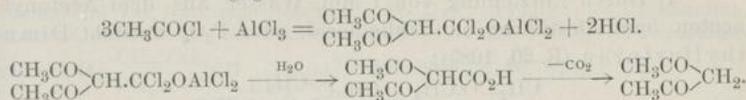
Diacetyl, Diketobutan, Dimethyldiketon [Butandion] $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$, Sdep. 87—89°, bildet eine gelbe Flüssigkeit von chinonartigem Geruch. Es ist aus Isonitrosoäthylmethylketon und aus Oxaldiessigsäure oder Ketipinsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ durch Abspaltung von 2CO_2 beim Erhitzen (B. 20, 3183), sowie durch Oxydation von Tetrinsäure (s. d.) mit MnO_4K erhalten worden (B. 26, 2220). Tetrachlordiacetyl $\text{CHCl}_2\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}_2$, Schmp. 84°, aus Chloranilsäure durch Kaliumchlorat neben Tetrachloraceton (S. 213) (B. 22, R. 809; 23, R. 20). Dibromacetyl $(\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CO})_2$ und Tetrabromdiacetyl $(\text{CHBr}_2\cdot\text{CO})_2$, entstehen durch Einwirkung von Brom auf Diacetyl (B. 23, 35).

Acetylpropionyl, Methyläthyldiketon, [2,3-Pentadion] $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCOCH}_3$, Sdep. 108°, aus Isonitrosoäthylacetone, condensirt sich zu Durochinon. **Acetylbutyryl [2,3-Hexandion]** $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCOCH}_3$, Sdep. 128°. **Acetylisobutyryl** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}\cdot\text{COCH}_3$, Sdep. 115—116°. **Acetylisovaleryl** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCOCH}_3$, Sdep. 135°. **Acetylisocaproyl** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCOCH}_3$, Sdep. 163° (B. 22, 2117; 24, 3956).

2) β -Diketone oder 1,3-Diketone entstehen nach zwei kernsynthetischen Reactionen 1) ähnlich wie die Oxymethylenketone durch Einwirkung von Essigsäureestern auf Ketone bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumäthylat in Aether oder metallischem Natrium (Claisen, B. 22, 1009; 23, R. 40). Der Condensation geht wahrscheinlich die Bildung einer Natriumverbindung der Orthoessigsäure (S. 252) voraus, vgl. Oxymethylenketone (S. 312) und Acetessigester (S. 367):



2) Durch Einwirkung von AlCl_3 auf Acetylchlorid und Zersetzung der Aluminiumverbindung, eine Reaction, die von Combes entdeckt und von Gustavson richtig gedeutet wurde (B. 21, R. 252; 22, 1009):



Constitution. Wie die Oxymethylenketone (S. 312) oder Formylketone, besitzen die β -Diketone einen säureähnlichen Charakter. Während man die Formylketone als Oxymethylenverbindungen betrachtet, neigt man sich zwar für die Salze der β -Diketone, z. B. für $\text{CH}_3\text{CO.CH=C(ONa).CH}_3$ der Vinylalkoholformel zu, aber für die freien Ketone hält man an der Diketoformel (vgl. auch *Acetessigester* S. 367 und *Formylessigester* S. 356), fest (A. 277, 162), wofür auch die Molecularrefraction spricht (B. 25, 3074).

Verhalten. Besonders charakteristisch ist die Fällung der löslichen Alkalisalze der β -Diketone durch Kupferacetatlösung. Durch Eisenchlorid werden sie in alkoholischer Lösung intensiv roth gefärbt. Ueber ihr bemerkenswerthes Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin s. S. 320.

Acetylaceton $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, Sdep. 137⁰, Bildung siehe oben. Durch Electrolyse einer alkoholischen Lösung von Natriumacetylaceton, oder durch Einwirkung von Jod auf dasselbe entsteht Tetraacetylaethan (B. 26, R. 884). **Acetylacetonkupfer** $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu}$. **Acetylacetonaluminium** $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Al}$, Sdep. 314–315⁰, die Dampfdichte dieser Verbindung spricht für die Dreiverthigkeit des Aluminiums. **Octobromacetylaceton** $\text{CBr}_3\text{COCBr}_2\text{COCH}_3$, Schmp. 154–155⁰, aus Phloroglucin mit Brom (B. 23, 1717).

Alkylierte Acetylacetone wurden aus Acetylaceton mit Natrium und Jodalkylen erhalten (Combes, B. 20, R. 285; 21, R. 11).

Acetyl-methylaethylketon, *Acetylpropionylmethan* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$, Sdep. 158⁰. **Acetylmethylpropylketon**, *Acetylbutyrylmethan*, Sdep. 175⁰. (B. 22, 1015).

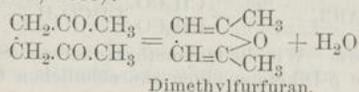
3) γ -Diketone oder 1,4-Diketone.

Die γ -Diketone entsprechen den Parachinonen der Benzolklasse (s. d.). Sie vermögen keine Salze zu bilden und lösen sich daher nicht in Alkalien. Mit Hydroxylamin bilden sie Mono- und Dioxime (S. 320), mit Phenylhydrazin Mono- und Dihydrazone (S. 321), die farblos sind. Sie sind durch die Fähigkeit ausgezeichnet, leicht in *Furfuran*-, *Thiophen*- und *Pyrrol*derivate überzugehen, wie am Beispiel des Acetonylacetons auseinandergesetzt wird.

Acetonylaceton, *Diacetylaethan* [*2,5-Hexandion*] $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, Sdep. 194⁰, entsteht aus *Pyrotitarsäure* $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ und aus *Acetonylacetessigester* (s. d) durch Erhitzen mit Wasser (B. 18, 58); ferner aus *Isopyrotitarsäure* und aus *Diacetylbernsteinsäureester* (aus Natriumacetessigester durch Jod erhalten) durch Stehenlassen mit Natronlauge (B. 22, 2100). Es bildet eine angenehm riechende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit.

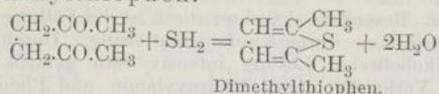
Uebergang des Acetylaceton in 1,4-Dimethylfurfuran-, -thiophen- und -pyrrol (Paal, B. 18, 58, 367, 2251).

1) Durch Entziehung von 1 Mol. Wasser aus dem Acetylaceton beim Destilliren mit Zinkchlorid, oder P_2O_5 entsteht Dimethylfurfuran (B. 20, 1085):



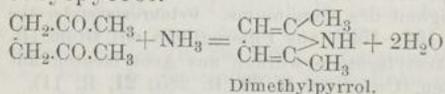
In gleicher Weise reagiren auch andere γ -Diketoverbindungen (Knorr, B. 17, 2756).

2) Beim Erhitzen mit Schwefelphosphor entsteht aus Acetylaceton Dimethylthiophen:



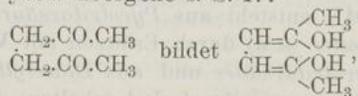
In analoger Weise entstehen aus allen γ -Diketonen oder (1,4)-Dicarbonylverbindungen, wie aus den γ -Ketonsäuren (S. 374) die entsprechenden Thiophenderivate (B. 19, 551).

3) Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak entsteht aus Acetylaceton Dimethylpyrrol:



In analoger Weise reagiren alle Körper, welche 2 CO Gruppen in der (1,4)-Stellung enthalten (wie Diacetbernsteinsäureester und Lävulinsäureester) mit Ammoniak und Aminen. Die hierbei entstehenden *Pyrrolderivate* zeigen alle die Eigenschaft, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren einen Fichtenspahn intensiv roth zu färben; es kann daher diese Reaction zum Nachweis aller (1,4)-Diketoverbindungen dienen (B. 19, 46). In analoger Weise reagiren diese Verbindungen auch mit Amidophenolen und Amidosäuren (B. 19, 558).

Bei allen diesen Umwandlungen des Acetylaceton in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate kann man annehmen, dass ersteres zunächst aus der Diketonform in die Pseudoform des ungesättigten Diglycols übergehe s. S. 47:



aus welchen dann durch Ersatz der 2 OH Gruppen durch O, S oder NH die entsprechenden Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolverbindungen entstehen (s. B. 19, 551).

δ -Diketone (1,5). Bei dem Versuch aus dem *Diacetylglutarsäure-ester* $\text{CH}_3\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{COCH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, dem Einwirkungsproduct von Methylenjodid auf Natriumacetessigester das Diacetylpropan darzustellen, entstand statt dessen ein Condensationsproduct das 3-Methyl-1,2-ketohexamethylen $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \\ \diagdown \end{array} \text{CH} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \end{array}$, Sdep. 200—201 (B. 26, 876).

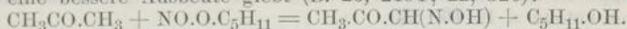
ζ -Diketon (1,7). Ein ζ - oder 1,7-Diketon ist in dem Diacetylpentan $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{CO}.\text{CH}_3$ bekannt geworden, dasselbe geht durch Reduction in Dimethyldihydroxyheptamethylen $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_3$ über (B. 23, R. 249; 24, R. 634; 26, R. 316).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Dialdehyde, Aldehydketone und Diketone.

1) Ueber die Einwirkung von NH_3 auf Glyoxal vgl. S. 314; auf Acetonylaceton S. 318.

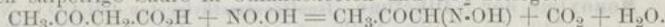
2) **Oxime.** A. **Monoxime.** a) Aldoxime der α -Aldehydketone und Monoxime der α -Diketone: Isonitrosoketone oder Oximidoketone. Diese Verbindungen entstehen: 1a) durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Ketone (B. 20, 639).

1b) Durch Einwirkung von Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Salzsäure auf Ketone, wobei bald Natriumäthylat, bald Salzsäure eine bessere Ausbeute giebt (B. 20, 2194; 22, 526):

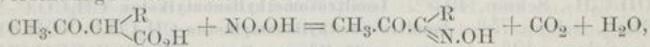


Durch überschüssiges Amylnitrit wird die gebildete Oximidoverbindung zerlegt, indem die Oximidogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird, unter Bildung von α -Diketoverbindungen (B. 22, 527).

2) In ähnlicher Weise wie das Aceton aus dem Acetessigester (S. 366), entsteht aus der Oximidoverbindung des letzteren Isonitroso- oder Oximidoaceton (B. 15, 1326). Die freie Acetessigsäure wird direct durch salpetrige Säure in Oximidoaceton und CO_2 zerlegt:



In gleicher Weise entstehen aus den monoalkylyrten Acetessigsäuren und ihren Estern durch Abspaltung von CO_2 (B. 20, 531) direct die Oximidoverbindungen der höheren Acetone:



während die dialkylyrten Acetessigsäuren nicht reagiren (B. 15, 3067).

Eigenschaften. Die Isonitroso- oder Oximidoketone sind farblose krystallinische Körper, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser meist schwerer löslich. Sie lösen sich in Alkalien, indem der Wasserstoff der OH Gruppe durch Metall ersetzt wird, zu intensiv gelb gefärbten Salzen, und geben mit Phenol und Schwefelsäure eine gelbe, nicht aber die intensiv blaue Färbung der Nitrosoreaction (B. 15, 1529).

Verhalten. 1) Aehnlich wie in den Ketonoximen kann auch in den Isonitrosoketonen die Oximidogruppe abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt werden, wobei die Diketoverbindungen $-\text{CO}.\text{CO}-$ gebildet werden. Diese Umwandlung erfolgt durch Einwirkung von Natriumbisulfit und Kochen der so gebildeten Imidosulfosäuren mit verdünnten Säuren (B. 20,

3162). Die Reaction wird auch durch directes Kochen der Isonitrosoketone mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt (B. 20, 3213). Leichter erfolgt die Spaltung zuweilen durch salpetrige Säure (B. 22, 532).

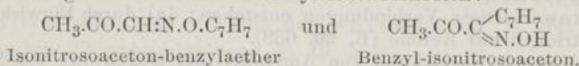
2) Durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, werden die Aldoximidoketone, ähnlich den Aldoximen, S. 203 in Acidilycyanide oder α -Ketoncarbonsäurenitrile (S. 364) übergeführt (B. 20, 2196).

3) Durch Reduction der Isonitrosoketone mit Zinnchlorür entstehen Amidoketone (S. 313).

4) Durch Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin gehen die Isonitrosoketone in die sog. *Osazone* über, wie $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5)$ Acetonosazon (B. 22, 528).

5) Durch weitere Einwirkung von Hydroxylamin, oder des HCl-Salzes (B. 16, 182) auf Isonitrosoaceton entstehen durch Ersatz des Keton-sauerstoffs die sog. *Ketoximsäuren* oder *Dioxime* der α -Aldehydketone und α -Diketone.

6) Durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Benzylchlorid auf Nitrosoaceton entsteht der Benzyläther, welcher isomer ist mit dem aus Benzylacetessigsäure erhaltenen Benzylisonitrosoaceton:



Es wird hierdurch erwiesen, dass in den Isonitrosoverbindungen die Oximidgruppe N.OH enthalten ist (B. 15, 3073). Ueber die Salzbildung der Isonitrosoketone s. B. 16, 835.

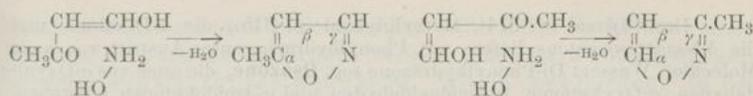
Isonitrosoaceton, Aldoxim des Brenztraubensäurealdehydes $\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{N.OH})$, Schmp. 65° , krystallisirt in silberglänzenden Blättchen oder Prismen und zersetzt sich beim Erhitzen; in Wasser ist es leicht löslich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Durch Abspalten der Isonitrosogruppe entsteht aus ihm *Brenztraubensäurealdehyd* $\text{CH}_3\text{CO.CHO}$ (S. 315).

Monoxime der α -Diketone. Isonitrosomethylaceton $\text{CH}_3\text{CO.C}=\text{NOH}$. CH_3 , Schmp. 74° , Sdep. $185-188^\circ$. Isonitrosomethylpropylketon $\text{CH}_3\text{CO.C}=\text{NOH.CH}_2\text{CH}_2$, Schmp. $52-53^\circ$, Sdep. $183-187^\circ$. Isonitrosodiaethylketon $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO.C}=\text{NOH.CH}_3$, Schmp. $59-62^\circ$. Isonitrosomethylbutylketon $\text{CH}_3\text{CO.C}=\text{NOH.C}_3\text{H}_7$, Schmp. $49,5^\circ$. Isonitrosomethylisobutylketon $\text{CH}_3\text{CO.C}=\text{NOH.CH}(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 75° . Isonitrosomethylisoamylketon $\text{CH}_3\text{CO.C}=\text{NOH.CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 42° . Isonitrosomethylisocaprylketon $\text{CH}_3\text{CO.C}=\text{NOH.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 38° .

B. Oximanhydride der β -Diketone oder Isoxazole.

Monoxime der β -Formylketone und der β -Diketone sind nicht bekannt. Bei dem Versuch, sie darzustellen, findet unter Abspaltung von Wasser eine intramoleculare Anhydridbildung statt. Die entstehenden Oximanhydride sind isomer mit den ebenfalls fünfgliedrigen Oxazolen (s. d.), sie werden daher **Isoxazole** genannt (B. 21, 2178; 24, 390; 25, 1787).

α -Methylisoxazol $\text{CH}_3\text{-}\alpha\text{-C}_3\text{H}_2\text{NO}$, Sdep. 122° , und γ -Methylisoxazol $\text{CH}_3\text{-}\gamma\text{-C}_3\text{H}_2\text{NO}$, Sdep. 118° , entstehen aus Oxymethylen- oder Formylaceton, es sind wasserhelle Flüssigkeiten von intensivem Pyridingeruch. Das α -Methylisoxazol lagert sich leicht in *Cyanaceton* (S. 369) um:



α -Dimethylisoxazol (CH_3) $_2$ α - γ - C_3HNO , Sdep. 141—142 $^\circ$, besitzt einen eigentümlichen Geruch und entsteht aus Acetylaceton und Hydroxylaminchlorhydrat.

2) Dioxime.

a) **Glyoxime** oder α -**Dioxime**. Aus dem Glyoxal, dessen Monoxim nicht bekannt ist, dem Brenztraubensäurealdehyd und den α -Diketonen entstehen durch Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat die α -Dioxime oder Glyoxime, zu deren Darstellung man auch von α -Isonitrosoketonen oder α -Dichloroketonen ausgehen kann.

Glyoxim $\text{CH}(\text{=NOH})\cdot\text{CH}(\text{=NOH})$, Schmp. 178 $^\circ$ (B. 17, 2001; 25, 705), entsteht auch aus Trichlormilchsäure (S. 335). **Methylglyoxim**, Acetoximsäure $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CH}(\text{NOH})$, Schmp. 153 $^\circ$. **Dimethylglyoxim**, *Diacetyldioxim* $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$, Schmp. 234 $^\circ$. **Methylaethylglyoxim** $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, schmilzt bei 170 $^\circ$ unter Zers. **Methylpropylglyoxim**, 168 $^\circ$. **Methylisobutylglyoxim**, Schmp. 170—172 $^\circ$.

b) **Glyoximhydroperoxyde** (B. 23, 3496) entstehen aus den Glyoximen beim Behandeln mit NO_2 in Aether: **Dimethylglyoximhydroperoxyd** $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{N}-\text{O} \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{N}-\text{O} \end{array}$, Sdep. 222—223 $^\circ$. **Methylaethylglyoximhydroperoxyd**, Sdep. 115—116 $^\circ$ (16,5 mm).

c) Anhydride einfacher Dioxime, z. B. $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \backslash \quad \text{O} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array}$ sind nicht bekannt, wohl aber hat man derartige Anhydride verwickelter zusammengesetzter Dioxime erhalten und den einfachen Ring als **Furazanring** bezeichnet.

d) β -**Dioxime** sind nicht bekannt, siehe oben: Oximanhydride der β -Diketone oder Isoxazole.

e) γ -**Dioxime**, die sich systematisch von den in freiem Zustande nicht bekannten und vielleicht nicht existenzfähigen γ -Dialdehyden (s. γ -Butyrolacton S. 338), γ -Aldehydketonen und von den bekannten γ -Diketonen ableiten, entstehen: 1) Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Pyrrol (B. 22, 1968) und Alkylpyrrole (B. 23, 1788). 2) Aus γ -Diketonen mit Hydroxylamin. Beim Kochen mit Kalilauge zerfallen sie in die entsprechenden Säuren oder in γ -Diketone.

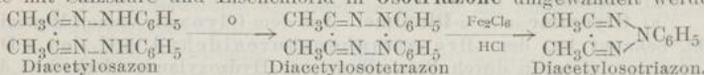
Succinaldehyddioxim $\text{HO}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$, Schmp. 173 $^\circ$, liefert durch Reduction Tetramethylendiamin (S. 307). **Aethylsuccinaldioxim** $\text{HO}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{N}(\text{OH})$, Schmp. 134—135 $^\circ$. **Propionylpropionaldioxim** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{N}(\text{OH})$, Schmp. 84—85 $^\circ$. **Methylaethylsuccinaldioxim** $\text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{N}(\text{OH})$. **Acetonylacetonaldioxim** $\text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{N}(\text{OH})$, Schmp. 134—135 $^\circ$.

$\omega\omega$ -Diacetylpentaldioxim $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_2)_3\text{C}\cdot\text{N}(\text{OH})\text{CH}_3$, Schmp. 172—173 $^\circ$.

3. Hydrazin- und Phenylhydrazinabkömmlinge.

Dimethylazlaethan $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{N} \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{N} \end{array}$, schmilzt über 270 $^\circ$, und **Dimethylbishydrazimethylen** $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \backslash \quad \text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{NH} \end{array}$, Schmp. 158 $^\circ$, entstehen aus Diacetyl und Hydrazin (J. pr. Ch. [2] 44, 174).

Das Glyoxal (S. 314), Methylglyoxal (S. 315), die α -Diketone und die δ -Isonitrosoacetone liefern mit Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser: Di-Phenylhydrazine sog. **Osazone**, die auch aus α -Oxyaldehyden, α -Oxyketonen, α -Amidoaldehyden und α -Amidoketonen entstehen. Für die Chemie der Aldopentosen, Aldo- und Keto hexosen sind die Osazone von besonderer Bedeutung geworden. Durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Essigsäure gehen die Osazone in **Osotetrazone** über, die mit Salzsäure und Eisenchlorid in **Osotriazone** umgewandelt werden:



Glyoxalosazon $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH:N:CH:CH:N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 177°. **Glyoxal-osotetrazon** $\text{CH:N}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 145° (B. 17, 2001; 21, 2752; 26, 1045). **Methylglyoxalosazon** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH:N:C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH:N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 145° (B. 26, 2203). **Methylglyoxalosotetrazon** $\text{CH:N}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 106–107°. **Methylglyxalosotriazon** $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5$, Sdep. 149–150 (60 mm) (B. 21, 2755).

Diacetylhydrazon $\text{CH}_3\text{C}(\text{NNHC}_6\text{H}_5)\text{COCH}_3$, Schmp. 133°, entsteht aus Diacetyl und Phenylhydrazinacetat, sowie aus Methylacetessigsäure und Diazobenzolchlorid (B. 21, 1413; A. 247, 218). **Diacetyl-osazon** (Formel s. o.), schmilzt bei 236° unter Zersetzung (B. 20, 3184; A. 249, 203). **Diacetyl-osotetrazon** (Formel s. o.), schmilzt bei 169° unter Zersetzung. **Diacetyl-osotriazon** (Formel s. o.), Schmp. 35°, Sdep. 255° (B. 21, 2759). **α -Acetylpropionylhydrazon** $\text{CH}_3\text{C}(\text{NNHC}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 96–98° aus Acetylpropionyl. **β -Acetylpropionylhydrazon** $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NNHC}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 116 bis 117°, aus Acetylacetessigsäure. **Acetylpropionyl-osazon**, Schmp. 162° (B. 21, 1414, A. 247, 221).

Die 1,3-Diketone und die 1,3-Oxymethylenketone (S. 312) bilden mit Hydrazin und Phenylhydrazin: **Pyrazole**, die man als Abkömmlinge von 1,3-Olefinketolen auffassen kann.

Acetylaceton liefert γ -Phenyl dimethylpyrazol $\begin{array}{c} \text{N}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad | \\ \text{CH}_3\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$, Sdep. 270°.

Oxymethylenaceton liefert mit Hydrazin: **Methylpyrazol** $\begin{array}{c} \text{N}\cdot\text{NH} \\ \parallel \quad | \\ \text{CH}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH} \end{array}$, Sdep. 200° (B. 27, 954); mit Phenylhydrazin: γ -Phenylmethylpyrazol $\begin{array}{c} \text{N}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad | \\ \text{CH}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH} \end{array}$, Schmp. 37°, Sdep. 254° (A. 278, 274).

Acetylaceton, ein 1,4-Diketon liefert mit Phenylhydrazin: **Acetyl-acetonosazon**, Schmp. 120°, und **Phenylamidodimethylpyrrol** $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ $\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 90°, Sdep. 270° (B. 18, 60; 22, 170).

7. Alkoholsäuren oder Oxysäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{array}$

Die Alkoholsäuren sind, wie das der Name ausdrückt, Verbindungen von gemischter Function. Da sie eine Carboxylgruppe enthalten, sind sie Monocarbonsäuren mit allen einer

solchen zukommenden Eigenschaften. Die mit dem Kohlenwasserstoffrest verbundene OH Gruppe verleiht ihnen dazu noch alle Eigenschaften einwerthiger Alkohole. Wie in der Einleitung zu den zweiwerthigen Verbindungen auseinandergesetzt wurde, müssen die Alkoholsäuren in primäre, secundäre und tertiäre Alkoholsäuren eingetheilt werden, je nachdem sie ausser der Carboxylgruppe das für die primären Alkohole charakteristische Radical $\text{-CH}_2\text{OH}$, oder das für die secundären Alkohole charakteristische Radical =CHOH , oder die tertiäre Alkoholgruppe ≡C.OH enthalten. Diese Verschiedenheit findet ihren Ausdruck in dem Verhalten der Alkoholsäuren bei der Oxydation. Dagegen hängt die Wirkungsweise der in einer Alkoholsäure enthaltenen alkoholischen Hydroxylgruppe auf die in demselben Molecül enthaltene Carboxylgruppe wesentlich von der relativen Stellung dieser beiden Gruppen zu einander ab. Gerade diese verschiedene gegenseitige Stellung der beiden reactionsfähigen Gruppen bedingt Klassenunterschiede neuer Art, die deshalb in den Vordergrund der Betrachtung gestellt werden sollen, weil uns die Unterschiede, die primäre, secundäre und tertiäre Alkohole bei der Oxydation zeigen, von früher bekannt sind (S. 113).

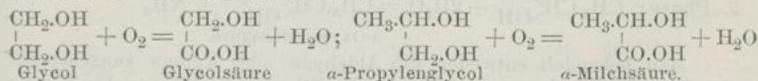
Man bezeichnet die Alkoholsäuren meist als Oxyfettsäuren oder Hydroxyfettsäuren, um damit auszudrücken, dass sie sich durch Ersatz von einem Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe von den Fettsäuren ableiten lassen.

Die „Genter Namen“ werden durch Einschiebung der einen Alkohol kennzeichnenden Silbe „ol“ zwischen den Namen des Kohlenwasserstoffs und das Wort Säure gebildet: $\text{CH}_2\text{OH.CO}_2\text{H}$, Oxyessigsäure oder [*Aethanolsäure*].

Von den Alkoholsäuren sind die Glycolsäure und die gewöhnliche oder Gährungsmilchsäure die bekanntesten und wichtigsten Vertreter.

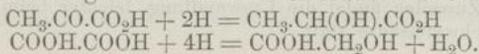
Allgemeine Bildungsweisen.

1) Durch gemässigte Oxydation a) der diprimären, primärsecundären und primärtertiären Glycole mittelst verdünnter Salpetersäure oder Platinschwamm und Luft:



b) Durch Oxydation von Oxyaldehyden.

2) Durch Reduction von *Aldehydsäuren*, *Ketonsäuren* (Brenztraubensäure $\text{CH}_3\text{CO.CO}_2\text{H}$) und *Dicarbonensäuren* (Oxalsäure $\text{CO}_2\text{H.CO}_2\text{H}$) (Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure):

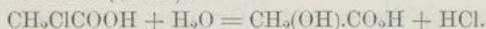


Besonders häufig ist diese Reaction zur Bereitung von β -, γ - und δ -Oxysäuren aus β -, γ -, δ -Ketoncarbonsäureestern angewendet worden.

Aus Fettsäuren. 3) Durch Oxydation solcher Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung oder mit Salpetersäure, die eine tertiäre CH Gruppe, also ein sog. tertiäres Wasserstoffatom (R. Meyer, B. 11, 1283, 1787; 12, 2238; vgl. A. 208, 60; 220, 56; B. 14, 1782; 15, 2318) enthalten.

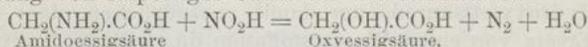
4) Aus ungesättigten Fettsäuren durch Erhitzen mit wässriger Kali- oder Natronlauge auf 100° (S. 275).

5) Umwandlung der Monohalogenfettsäuren durch Einwirkung von Silberoxyd, oder durch Kochen mit wässrigen Alkalien oder mit Wasser allein — ähnlich wie die Umwandlung von Alkylhaloïden in Alkohole (S. 114):



Die α -Derivate bilden α -Oxysäuren, die β -Derivate werden zuweilen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in ungesättigte Säuren übergeführt (S. 273), während die γ -Derivate γ -Oxysäuren bilden, die sehr leicht in Lactone übergehen. Durch Alkalicarbonate entstehen aus den γ -Halogenensäuren direct Lactone (S. 337).

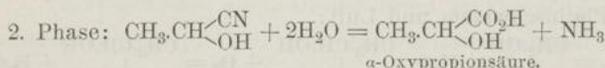
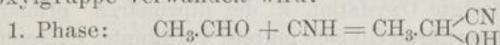
6) Analog der Umwandlung der Amine in Alkohole durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren:



7) Aus den intermediär entstehenden Diazofettsäuren (S. 360, 365) können die Oxysäuren durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren erhalten werden.

8) Aus α -Ketonalkoholen: Butyroïn und Isovaleroïn (S. 311) durch Behandlung mit Alkalien und Luft.

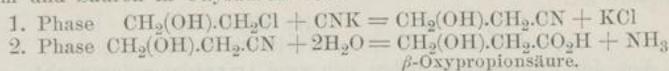
Kernsynthetische Bildungsweisen. 9) Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf Aldehyde und Ketone. Es entstehen hierbei zunächst Oxycyanide, die Nitrile der Oxysäuren (S. 344), deren Cyangruppe dann durch die Salzsäure in die Carbonylgruppe verwandelt wird:



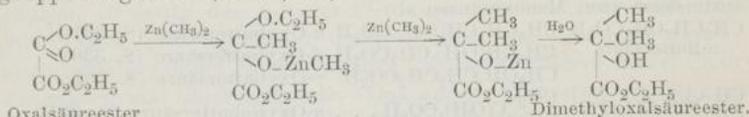
Man behandelt entweder die Aldehyde oder Ketone zunächst mit freier Blausäure, oder man fügt zu der ätherischen Lösung des Ketons gepulvertes Cyankalium und allmählich conc. Salzsäure hinzu (B. 14, 1965; 15, 2318). Die Umwandlung der Cyanide in Säuren geschieht mittelst conc. Salzsäure, wobei in der Kälte zunächst Säureamide entstehen, welche weiter beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Säuren übergehen. Zuweilen findet die Umwandlung leichter beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure statt.

Aehnlich wie Acetaldehyd verhält sich auch Aethylenoxyd gegen CNH.

10) Aehnlich wie die Halogenalkyle mit Cyankalium Nitrile liefern, gehen die *Glycolchlorhydrine* (S. 296) durch Einwirkung von Cyankalium und Säuren in Oxysäuren über:



11) Eine sehr allgemein anwendbare Methode zur Synthese der Oxysäuren besteht in der Einwirkung von Zn und Alkyljodiden auf Oxalsäurediaethylester (Frankland und Duppa). Die Reaction entspricht der Bildung der tertiären Alkohole aus den Säurechloriden mittelst Zinkalkyl oder der secundären Alkohole aus Ameisensäureestern (S. 115, 116) — es werden 1 und 2 Alkyle in eine Carboxylgruppe eingeführt (A. 185, 184):

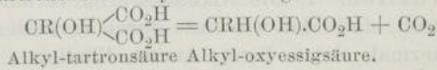


Auch bei dieser Reaction lassen sich, bei Anwendung von zwei Alkyljodiden, zwei verschiedene Alkyle einführen.

Die Benennung der so entstehenden Säuren wurde, ihrer Bildung entsprechend, von der Oxalsäure abgeleitet; richtiger ist es, sie als Derivate der Oxyessigsäure oder Glycolsäure $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ aufzufassen, und z. B. die Dimethyloxalsäure als Dimethyloxyessigsäure zu bezeichnen.

12) Während Natrium bezw. Natriumaethylat die Essigester und Propionsäureester in β -Ketoncarbonsäureester umwandelt, entstehen durch Einwirkung von Natrium auf Buttersäure- und Isobuttersäureester die Aetherester von β -Oxysäuren, wie Aethoxyacprylsäureester $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ aus Isobuttersäureester (A. 249, 54).

Abspaltungsreactionen. 13) In ähnlicher Weise wie die Fettsäuren aus den alkylirten Malonsäuren $\text{CRR}'(\text{CO}_2\text{R})_2$ durch Abspaltung einer Carboxylgruppe entstehen (S. 236), werden aus den alkylirten Oxy-malonsäuren oder Tartronsäuren Oxyfettsäuren gebildet:

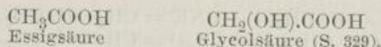


Man gewinnt diese alkylirten Tartronsäuren synthetisch aus den Malonsäureestern, wie $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, indem man zunächst eine Alkylgruppe einführt (siehe Malonsäure), dann das zweite H Atom der Gruppe CH_2 durch Chlor ersetzt, und schliesslich diese alkylirten Monochlor-malonsäureester durch Barytwasser verseift (B. 14, 619).

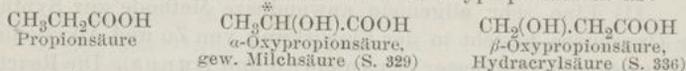
Isomerie. Die möglichen Isomeriefälle der Oxysäuren lassen sich am einfachsten so ableiten, dass man die Oxysäuren als Monohydroxylsubstitutionsproducte der Fettsäuren auffasst. Die Isomerien sind alsdann dieselben wie die der Monohalogenfettsäuren, die als

die Halogenwasserstoffsäureester der ihnen entsprechenden Alkoholsäuren angesehen werden müssen.

Von der Essigsäure leitet sich nur eine Säure die Oxyessigsäure oder Glycolsäure ab:

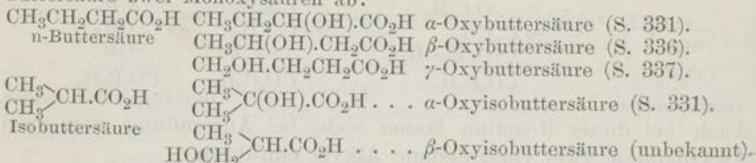


Von der Propionsäure leiten sich zwei Oxypropionsäuren ab:



die man als α - und β -Oxypropionsäure von einander unterscheidet. Die α -Oxypropionsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, von ihr sind der Theorie nach eine inactive spaltbare und zwei optisch active Modificationen denkbar und thatsächlich bekannt.

Von der normalen Buttersäure leiten sich drei und von der Isobuttersäure zwei Monoxysäuren ab:



Von diesen Alkoholsäuren sind:

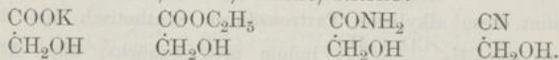
primäre Alkoholsäuren: Glycolsäure, Hydracrylsäure, γ -Oxybuttersäure, β -Oxyisobuttersäure.

secundäre Alkoholsäuren: α -Oxypropionsäure, α -Oxybuttersäure, β -Oxybuttersäure.

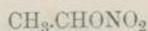
eine tertiäre Alkoholsäure: α -Oxyisobuttersäure.

Eigenschaften. Die Oxyfettsäuren sind, da sie noch ein Hydroxyl enthalten, in Wasser leichter, in Aether aber schwerer löslich als die entsprechenden Fettsäuren (S. 234). Ferner sind sie weit weniger flüchtig und können meist nicht unzersetzt destillirt werden.

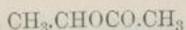
Verhalten. 1) Die Alkoholsäuren verhalten sich wie Monocarbonsäuren, sie bilden wie diese durch Veränderung der Carboxylgruppe: normale Salze, Ester, Amide, Nitrile:



2) Die andere Hydroxylgruppe verhält sich ganz wie die der Alkohole. Ihr Wasserstoff kann ebenfalls durch Alkalimetalle ersetzt werden, ferner durch Säureradiale, z. B. durch die Nitrogruppe bei der Einwirkung eines Gemenges von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, oder durch einen Carbonsäurerest bei der Einwirkung von Säurechloriden und Säureanhydriden, z. B. durch den Acetylrest mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid:



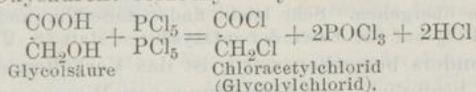
$\dot{\text{C}}\text{OOH}$
Salpetermilchsäure



$\dot{\text{C}}\text{OOH}$
Acetylmilchsäure;

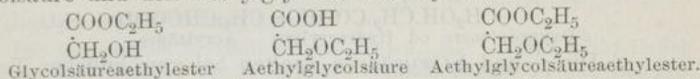
beide Reactionen sind für Alkoholhydroxylgruppen charakteristisch (vgl. S. 297).

3) Auch können natürlich beide Hydroxylgruppen gleichzeitig verändert werden, wie es z. B. der Fall ist bei der Einwirkung von PCl_5 auf α -Oxysäuren: beide Hydroxyle werden durch Chlor ersetzt:



Die den Oxysäuren entsprechenden Säurechloride kennt man nicht, man erhält die Chloride der entsprechenden monogechlorten Fettsäuren, in denen das mit der CO Gruppe verbundene Chlor leicht mit Wasser und Alkoholen unter Bildung von freien Säuren beziehungsweise deren Estern reagirt: Chloracetylchlorid liefert Chloressigsäure und Chloressigester. Das andere Chloratom ist dagegen fester gebunden, ähnlich wie im Aethylchlorid.

Ausser dem Glycolsäureaethylester kennt man die Aethylglycolsäure und den Aethylglycolsäureaethylester:

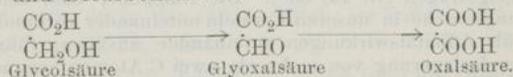


Durch Einwirkung von Alkalien wird aus den Aethylglycolsäureestern nur das mit CO_2 verbundene Aethyl abgespalten unter Bildung von Aethylglycolsäure.

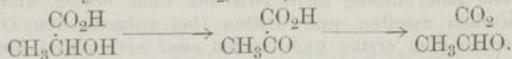
4) Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden die Oxysäuren zu den entsprechenden Fettsäuren (S. 234) reducirt.

5) Während sich bei den vorstehenden Umwandlungen alle Oxysäuren gleichartig verhalten, zeigen die primären, secundären und tertiären Alkoholsäuren wichtige Unterschiede bei der Oxydation.

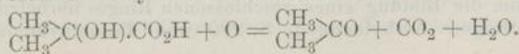
a) Primäre Alkoholsäuren gehen bei der Oxydation über in Aldehydsäuren und Dicarbonsäuren:



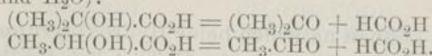
b) Secundäre Oxysäuren liefern Ketonsäuren: die α -Ketonsäuren gehen in Aldehyde und CO_2 , die β -Ketonsäuren in Ketone und CO_2 über:



c) Tertiäre α -Oxysäuren liefern Ketone:



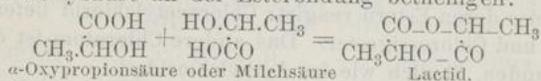
6) Eine ähnliche Spaltung erleiden die α -Oxysäuren auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (oder bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure), indem die Carboxylgruppe als Ameisensäure abgetrennt wird (bei Anwendung von conc. Schwefelsäure zerfällt letztere in CO und H₂O):



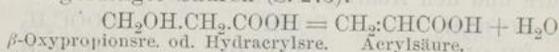
Zugleich erleiden die α -Oxysäuren, obgleich in weit geringerem Maasse, eine andere Umwandlung, indem sie Wasser ausscheiden und in ungesättigte Säuren übergehen. Sehr leicht findet diese Umwandlung bei Einwirkung von PCl₃ auf die Ester der α -Oxysäuren statt (S. 273).

7) Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der α -, β -, γ -, δ -Oxysäuren bezüglich der Abspaltung von Wasser zwischen Carboxyl- und alkoholischer Hydroxylgruppe.

a) Die α -Oxysäuren verlieren beim Erhitzen Wasser und liefern cyclische Doppel-ester, die sog. Lactide, indem sich zwei Moleküle der α -Oxysäure an der Esterbildung betheiligen:



b) Die β -Oxysäuren spalten beim Erhitzen für sich Wasser ab und bilden ungesättigte Säuren (S. 273):



c) Die γ - und δ -Oxysäuren spalten bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung Wasser ab und gehen mehr oder weniger vollständig in einfache cyclische Ester, die sog. γ - und δ -Lactone über.

Ganz ähnliche Unterschiede wie die α -, β -, γ -, δ -Oxysäuren, zeigen die ihnen entsprechenden α -, β -, γ -, δ -Amidocarbonsäuren.

Bau normaler Kohlenstoffketten und die Lactonbildung.

Die eigenthümlichen Unterschiede im Verhalten der α -, β -, γ - und δ -Oxysäuren bei der Abspaltung von Wasser hat zur Entwicklung einer Vorstellung über die räumliche Anordnung oder Configuration von Kohlenstoffketten beigetragen (B. 15, 630). Die Annahme, dass auch die nicht durch Bindungsstriche in unseren Formeln miteinander verbundenen Atome eines Moleküls Affinitätswirkungen aufeinander ausüben, führt dazu bei einer Aneinanderlagerung von mehr als zwei C Atomen anzunehmen, dass die C Atome nicht auf einer geraden Linie, sondern auf einer gekrümmten Linie, einer Curve angeordnet sind. Dann ist es verständlich, dass cyclische einfache Esterbildung nicht zwischen dem ersten und zweiten, selten zwischen dem zweiten und dritten (bei aromatischen Oxysäuren) und leicht zwischen dem ersten und vierten oder ersten und fünften Kohlenstoffatom eintritt, die sich soweit einander genähert haben, dass ein Sauerstoffatom die Bildung eines geschlossenen Ringes herbeizuführen vermag (vgl. übrigens Aethylenoxyd S. 290 und Trimethylenoxyd S. 295,

sowie
cyclis

A. Ges

Schmp
grüner

aus A
dungsw
den O
Glyoxa
Aethyl
Kochen
B. 16,

Oxalsä
ester r
Blausä
säure
von G

in Wa
colid (

Sdep.

säure,
mer m
pano
gehan
Gährm
Gumm
stanze
Gurke

säure
col; 2)
säure;
hyd u
(COO

sowie die Spannungstheorie von Baeyer in der Einleitung zu den carbocyclischen Verbindungen).

A. Gesättigte Oxymonocarbonsäuren, Oxyparaffinmonocarbonsäuren.

α -Oxysäuren.

1) **Glycolsäure, Oxyessigsäure** [*Aethanolsäure*] $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$, Schmp. 80° , findet sich in den unreifen Weintrauben und in den grünen Blättern des wilden Weines, *Ampelopsis hederacea*.

Geschichte. Die Glycolsäure wurde 1848 von Strecker zuerst aus *Amidoessigsäure* oder *Glycocoll* — daher der Name — nach Bildungsweise 6 (S. 324) erhalten. Debus fand 1856 die Glycolsäure unter den Oxydationsproducten des *Aethylalkohols* mit Salpetersäure neben Glyoxal und Glyoxylsäure. Würtz beobachtete 1857 ihre Entstehung aus *Aethylenglycol* durch Oxydation und Kekulé lehrte sie 1858 durch Kochen einer Lösung von *Kaliumchloracetat* darstellen (A. 105, 286; vgl. B. 16, 2414; A. 200, 75; B. 26, R. 606).

Ferner bildet sie sich aus *Glyoxal* mit Kalilauge (S. 314); aus *Oxalsäure* durch Reduction (s. Bildungsweise 2, S. 324); aus *Diazoessigester* nach Bildungsweise 7. Ihr Nitril entsteht aus *Formaldehyd* mit Blausäure nach Bildungsweise 9, es wird durch Salzsäure in Glycolsäure umgewandelt. Sie tritt bei der Oxydation von *Glycerin* und von *Glucosen* mit Silberoxyd auf.

Die Glycolsäure krystallisirt aus Aceton, sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen entsteht Diglycolid und Polyglycolid (S. 331). Durch Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure oxydirt.

Calciumsalz $(\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}_2)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$. Aethylester $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 160° .

2) **Gährungsmilchsäure, α -Oxypropionsäure, Aethylidenmilchsäure, [d+1] Milchsäure, [2-Propanolsäure]** $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ ist isomer mit der β -Oxypropionsäure, Hydracrylsäure oder [3-Propanolsäure] $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, die später als erste β -Oxysäure abgehandelt wird. Die Milchsäure entsteht durch eine besondere Gährung: die Milchsäuregährung von Milchzucker, Rohrzucker, Gummi und Stärke. Sie ist daher in vielen sauer gewordenen Substanzen enthalten, so in der sauren Milch, im Sauerkraut, in sauren Gurken — ferner im Magensaft.

Bildungsweisen. Künstlich erhält man die Gährungsmilchsäure nach den allgemeinen Bildungsweisen: 1) aus *α -Propylenglycol*; 2) aus *Brenztraubensäure*; 5) aus *α -Chlor- und α -Brompropionsäure*; 6) aus *α -Amidopropionsäure* oder *Alanin*; 9) aus *Aethylaldehyd* und Blausäure; 13) durch Erhitzen von *Isoäpfelsäure* $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_2$ (B. 26, R. 7).

Ferner entsteht sie beim Erhitzen von Traubenzucker und Rohr-

zucker mit Wasser und 2—3 Th. Baryhydrat auf 160° , und von α -Dichloraceton $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHCl}_2$ mit Wasser auf 200° .

Milchsäuregärung. Diese Gärung wird durch ein besonders geformtes Ferment, den Milchsäurebacillus, der sich in faulem Käse findet, in zuckerhaltigen Lösungen veranlasst und geht bei Temperaturen zwischen 35 — 45° am raschesten vor sich. Wesentlich ist dabei, dass der Milchsäurebacillus gegen freie Säure sehr empfindlich ist. Die Milchsäuregärung kommt zum Stillstand, sobald genügend Milchsäure vorhanden ist, sie geht aber weiter, wenn die Säure neutralisirt wird. Man setzt daher gleich anfangs Zinkcarbonat oder Calciumcarbonat zu und erhält alsdann die Gärungsmilchsäure in Form ihres Calcium- oder Zinksalzes. Dauert die Gärung sehr lange, so geht die Milchsäuregärung in Butter säuregärung über, der unlösliche milchsäure Kalk verschwindet und die Lösung enthält schliesslich Calciumbutyrat vgl. n-Buttersäure S. 243.

Geschichte. Die Milchsäure wurde 1780 von Scheele in der sauren Milch entdeckt. Liebig zeigte 1847, dass die von Berzelius 1808 in der Muskelflüssigkeit aufgefundene Milchsäure, die Fleischmilchsäure, von der Gärungsmilchsäure verschieden sei. Würtz lehrte 1858 die Bildungsweise der Gärungsmilchsäure aus α -Propylenglycol und Luft bei Gegenwart von Platinschwarz kennen und sah in ihr eine zweibasische Säure. Kolbe zeigte 1859, dass das Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Calciumlactat das sog. Lactylchlorid identisch mit Chlorpropionylchlorid ist, also die Milchsäure als einbasische Säure als Oxypropionsäure aufzufassen ist. Würtz nannte später 1860 die Milchsäure eine zweiatomige, einbasische Säure, um damit auszudrücken, dass das eine der beiden typischen Wasserstoffatome basischer ist als das andere. „Viel bezeichnender ist es aber, wenn Kekulé von der Milchsäure sagt, sie sei gleichzeitig Säure und Alkohol“ (B. 20, R. 948). Synthetisch wurde die Gärungsmilchsäure zuerst von Strecker aus synthetischer Amidmilchsäure oder Alanin bereitet, das Strecker durch Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak dargestellt hatte.

Die Gärungsmilchsäure bildet einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Syrup. Sie ist optisch inactiv (siehe weiter unten).

Ueber Schwefelsäure im Exsiccator spaltet sie sich theilweise in Wasser und ihr Anhydrid. Beim Destilliren zerfällt sie in *Lactid* (S. 334), Kohlenoxyd und Wasser. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° zersetzt sie sich in Aldehyd und Ameisensäure. Bei gemässigter Oxydation mit MnO_4K geht sie in Brenztraubensäure über, durch Chromsäure wird sie zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt. Bromwasserstoffsäure wandelt sie beim Erhitzen in α -Brompropionsäure um. Durch HJ Säure wird sie zu Propionsäure reducirt, durch PCl_5 in Chlorpropionylchlorid umgewandelt (S. 327).

Milchsäure Salze oder Lactate. Natriumlactat $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{Na}$, amorphe Masse, die mit Natrium erhitzt in Dinatriumlactat $\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONa})\text{CO}_2\text{Na}$ übergeht. Calciumsalz $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ in 10 Th. kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Zinksalz $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$ in 58 Th. kaltem und 6 Th. heissem Wasser löslich. Eisenoxydsalz $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Stern
zeichn
mittels
milch
gegen
Strech
Wir
Subst
aus
Beim
rechts
liche
bleibt
lactat
dreher
lösung

Berz
schie
Liebi
Man g

Kryst

Natur
die Gl
ren A
substit
hyden
säure
entstel

(Bildu

dungs

darunt
43—4
oxals
Sdep.

Die optisch activen Milchsäuren.

Die optisch inactive Gährungsmilchsäure enthält das mit einem Sternchen in der nachfolgenden Formel $\text{CH}_3\overset{\ast}{\text{C}}\text{H.OH.CO}_2\text{H}$ gekennzeichnete asymmetrische Kohlenstoffatom (S. 35) und lässt sich mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten: die Rechtsmilchsäure und die Linksmilchsäure von gleichem, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen zerlegen, indem zuerst das Strychninsalz der linksdrehenden Säure krystallisirt (B. 25, R. 794). Wir bezeichnen daher in der Folge diejenigen optisch inactiven Substanzen, die sich in zwei optisch active Isomere spalten oder aus denselben zusammensetzen lassen, als $[d+l]$ Modificationen. Beim Vermischen der Lösungen von gleichen Mengen links- und rechtsmilchsäurem Zink entsteht und krystallisirt das schwerer lösliche gährungsmilchsäure Zink. Die rechtsdrehende Modification bleibt übrig, wenn man in der Lösung von inactivem Ammoniumlactat *Penicillium glaucum* wachsen lässt (B. 16, 2720). Die linksdrehende Modification entsteht bei der Spaltung einer Rohrzuckerlösung durch den *Bacillus acidi laevolactici* (B. 24, R. 150).

Fleischmilchsäure, Rechtsmilchsäure, Paramilchsäure, welche Berzelius 1808 in der Muskelflüssigkeit entdeckte und deren Verschiedenheit von Gährungsmilchsäure, wie oben mitgetheilt, 1847 Liebig nachwies, findet sich in verschiedenen thierischen Organen. Man gewinnt sie am bequemsten aus dem Liebig'schen *Fleischextract*.

Rechts- und linksmilchsäures Zink krystallisiren mit zwei Mol. Krystallwasser $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Homologe α -Oxysäuren. Die homologen α -Oxysäuren sind der Natur der Sache nach entweder secundäre oder tertiäre Alkoholsäuren; die Glycölsäure ist die einzige primäre α -Alkoholsäure. a) Die secundären Alkoholsäuren sind meist 1) aus den entsprechenden α -halogen-substituirten Fettsäuren (Bildungsweise 5); 2) kernsynthetisch aus Aldehyden mit Blausäure und Verseifen der Nitrile der Oxysäuren mit Salzsäure dargestellt worden (Bildungsweise 9). b) Die tertiären Oxysäuren entstehen:

- 1) Durch Oxydation von Dialkyllessigsäure (s. allgem. Bildungsweise 3).
- 2) Aus α -Ketonalkoholen durch Behandeln mit Alkalien und Luft (Bildungsw. 8 S. 324).
- 3) Aus Ketonen mit Blausäure und Salzsäure (s. allg. Bildungsw. 9).
- 4) Durch Einwirkung von Zink und Jodalkylen auf Oxalester (Bildungsw. 10 S. 325).

Oxybuttersäuren sind fünf Isomere möglich (S. 326), vier bekannt, darunter zwei α -Oxysäuren: 1) α -Oxybuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCO}_2\text{H}$, Schmp. 43—44°. 2) α -Oxyisobuttersäure, *Butyllactinsäure, Acetonsäure, Dimethyloxalsäure, [2-Methyl-2-propanolsäure]*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{COOH}$, Schmp. 79°, Sdep. 212°, entsteht aus Dimethyllessigsäure, aus Aceton und aus Oxal-

ester (siehe oben), daher die Namen Acetonsäure und Dimethyloxalsäure. Ferner aus β -Isoamylenglycol durch Oxydation mit Salpetersäure, aus α -Brom- und α -Amidobuttersäure und aus Acetonchloroform.

Acetonchloroform $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CCl}_3 \end{matrix}$, flüssige Modification, Sdep. 170°, feste Modification (+1½ H₂O), Schmp. 79°, Sdep. 167°, ist ein merkwürdiger Abkömmling der α -Oxyisobuttersäure, das Chlorid der Ortho- α -oxyisobuttersäure (S. 220), der zu der α -Oxyisobuttersäure in demselben Verhältniss steht wie Chloroform zu Ameisensäure und durch wässerige Alkalien in die α -Oxyisobuttersäure umgewandelt wird. Durch Einwirkung von Chloroform und Aetzkali entsteht zunächst die flüssige Modification, die an feuchter Luft sich mit Wasser verbindet und in die feste übergeht (Willgerodt, B. 20, 2445).

α -Oxyvaleriansäuren: α -Oxy-n-valeriansäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 28—29° (B. 18, 79). α -Oxyisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 86° (A. 205, 28). Methylaethylglycolsäure $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 68° (A. 204, 18).

α -Oxycapronsäuren: Leucinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 73°, aus Leucin (S. 352) mit salpetriger Säure (Strecker 1848). α -Oxyisobutylessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 54°, aus inactiver α -Amidoisobutylessigsäure oder Isoleucin (B. 26, 56). α -Oxy-dlaethyllessigsäure. **Diethylloxalsäure** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 80° (A. 200, 21). α -Oxy-tertiärbutylessigsäure $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 87°, aus Trimethylbrenztraubensäure (S. 364) durch Reduction.

α -Oxycaprylsäuren: α -Oxy-n-caprylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 69,5°, aus Oenanthol. Di-n-propylglycolsäure. α -Oxy-di-n-propyllessigsäure $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 72—73°, aus Butyroin (S. 311) (B. 24, 1273). Diisopropylloxalsäure, α -Oxy-di-isopropyllessigsäure $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 110—111°. Diisobutylyglycolsäure $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 114°.

Aus den α -Bromfettsäuren wurde bereitet: α -Oxymyristinsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{26}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 51° (B. 22, 1747). α -Oxypalmitinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{30}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 82—83° (B. 24, 939). α -Oxystearinsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 84—86° (B. 24, 2388).

Von den Abkömmlingen der α -Oxysäuren werden im Nachfolgenden fast ausschliesslich diejenigen der Glycolsäure und der Milchsäure berücksichtigt.

Alkylverbindungen der α -Oxysäuren.

Von einer α -Oxysäure leiten sich drei Arten von Alkylverbindungen ab: 1. Aether, 2. Ester, 3. Aetherester.

COOH	COOH	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅
CH ₂ OH	CH ₂ OC ₂ H ₅	CH ₂ OH	CH ₂ OC ₂ H ₅
Glycolsäure	Aethylglycol- säure	Glycolsäure- aethylester	Aethylglycolsäure- aethylester.

1) Die **Alkyläther** der α -Oxysäuren entstehen: 1. durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Salze α -halogensubstituierter Fettsäuren, 2. durch Verseifen der Dialkylätherester der α -Oxysäuren.

Methylätherglycolsäure $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$, Sdep. 198°. **Aethylglycolsäure**, Sdep. 206—207°. **Aethoxyl- α -oxypropionsäure** $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 195—198° unter Zersetzung.

2) Alkylester der α -Oxysäuren entstehen: 1. durch Erhitzen der freien Säuren mit absoluten Alkoholen; 2. durch Erhitzen der cyclischen Doppelster, der Lactide mit Alkoholen.

Glycolsäure-methylester $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOCH}_3$, Sdep. 151°. Glycolsäure-äthylester, Sdep. 160°. Milchsäuremethylester $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{CH}_3$, Sdep. 145°. Milchsäureäthylester, Sdep. 154,5°.

3) Die Dialkyl-ätherester der α -Oxysäuren entstehen: 1. durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf α -Halogenfettsäureester; 2. aus den Natriumverbindungen der Alkylester der α -Oxysäuren durch Einwirkung von Halogenalkylen.

Methylglycolsäuremethylester $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)\text{COOCH}_3$, Sdep. 127°. Äthylester, Sdep. 131°. Äthylglycolsäuremethylester $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{COOCH}_3$, Sdep. 148°. Äthylglycolsäureäthylester, Sdep. 152° (B. 17, 486). Methylmilchsäuremethylester $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOCH}_3$, Sdep. 135–138°. Äthylester, Sdep. 135,5°. Äthylmilchsäureäthylester $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$, Sdep. 155° (A. 197, 21).

Anhydriddbildung der α -Oxysäuren.

Die Aether der Alkohole kann man als Anhydride derselben betrachten, denn sie verhalten sich zu den Alkoholen wie die Anhydride der Monocarbonsäuren zu den Monocarbonsäuren. Betheiligen sich an der Anhydriddbildung ein Molecül eines Alkohols und ein Molecül einer Carbonsäure, so entsteht ein Ester. Da die α -Alkoholsäuren sowohl den Charakter einer Carbonsäure als eines Alkohols zeigen, so können sämtliche Arten dieser Anhydriddbildungen bei einer α -Oxysäure vorkommen. Am besten ist die Glycolsäure in dieser Hinsicht untersucht.

1. $\begin{array}{l} \text{O}-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ Alkoholanhydrid der Glycolsäure: Diglycolsäure.
2. $\begin{array}{l} \text{HOCH}_2\text{CO} \\ \text{HOCH}_2\text{CO} \end{array} \text{O}$ Glycolsäureanhydrid ist nicht bekannt.
3. $\begin{array}{l} \text{O}-\text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \text{O}$ Alkohol- und Säureanhydrid der Glycolsäure: Diglycolsäureanhydrid.
4. $\begin{array}{l} \text{HO.CH}_2\text{CO} \\ \text{HO.COCH}_2 \end{array} \text{O}$ offene Estersäure: Glycologlycolsäure.
5. $\begin{array}{l} \text{O}-\text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CO.CH}_2 \end{array} \text{O}$ geschlossener, cyclischer Doppelster der Glycolsäure: Glycolid, einfachstes Lactid.

Diglycolsäure $\text{O}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, Schmp. 148°, Alkoholanhydrid der Glycolsäure, entsteht aus Mono-chloressigsäure beim Kochen mit Aetzkalk, Aetzbaryt, oder mit MgO und PbO (neben Glycolsäure); ferner durch Oxydation von Diaethylenglycol $\begin{array}{l} \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ (S. 291). Die Diglycolsäure krystallisirt mit H_2O in grossen rhombischen Krystallen.

Diglycolsäureanhydrid $\begin{array}{l} \text{O}-\text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \text{O}$, Schmp. 97°, Sdep. 240–241°, isomer mit Glycolid leitet sich von der Glycolsäure durch gleichzeitige Alkoholanhydrid- und Säureanhydridbildung ab. Es wird durch Erhitzen der Diglycolsäure oder durch Kochen mit Acetylchlorid erhalten (A. 273, 64).

Dilactylsäure $O(CH_2CHCOOH)_2$, wenig untersucht.

Glycolglycolsäure $CH_2(OH).COOCH_2COOH$, gewöhnlich als Glycolsäureanhydrid bezeichnet und **Laetylmilchsäure** $CH_3.CH(OH).COO.CH(CH_3)COOH$, gewöhnlich Milchsäureanhydrid genannt, sind wenig untersucht, sie entstehen beim Erhitzen der freien α -Oxysäuren auf 100° und bilden eine Zwischenstufe bei der Lactidbildung (B. 23, R. 325).

Lactide: Cyclische Doppelster der α -Oxysäuren.

Diglycolid $O\left(\begin{array}{c} CH_2CO \\ COCH_2 \end{array}\right)_2O$, Schmp. $86-87^\circ$, entsteht durch Destillation

von Polyglycolid unter stark vermindertem Druck und geht beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und beim Aufbewahren wieder in Polyglycolid über, von dem es sich durch seinen niedrigen Schmelzpunkt und seine leichte Löslichkeit in Chloroform unterscheidet. Es verbindet sich sehr leicht mit Wasser (B. 26, 560).

Polyglycolid $(C_2H_2O_2)_x$, Schmp. 223° , entsteht beim Erhitzen von Glycolsäure und beim Erhitzen von trockenem Natriumchloracetat für sich auf 150° . Beim Erhitzen mit Alkoholen im geschlossenen Rohr geht es in Glycolsäureester über (B. 25, 3511).

Lactid $O\left(\begin{array}{c} CH(CH_3)CO \\ COCH(CH_3) \end{array}\right)_2O$, Schmp. 125° , Sdep. 255° , entsteht durch Erhitzen von Milchsäure am besten unter vermindertem Druck. Man kann es aus Chloroform umkrystallisiren (A. 167, 318, B. 25, 3511). Homologe Lactide s. B. 26, 263.

Cyclische Aetherester. Eine derartige Verbindung liegt vor in dem

Milchsäureaethylidenester $\begin{array}{c} COO \\ CH_3CHO \end{array} > CH.CH_3$, Sdep. 151° , bildet sich beim Erhitzen von Milchsäure mit Aethylaldehyd auf 160° . Sein Hexachlorderivat ist das Chloralid (S. 335).

Säureester der α -Oxysäuren (S. 143, 297).

Salpetermilchsäure, Nitromilchsäure $CH_3.CHO(NO_2).COOH$, gelbliche Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Oxalsäure und Blausäure zerfällt (B. 12, 1837).

Acetylglycolsäure $CH_2O(COCH_3).COOH$, aus Glycolsäure und Essigsäureanhydrid. **Aethylester** $CH_2O(COCH_3)COOC_2H_5$, Sdep. 179° . **Acetylmilchsäure** $CH_3.CH(OCO.CH_3)COOH$, findet sich im **Fleischextract** (B. 22, 2713). **Aethylester** $CH_3.CH(OCOCH_3).COOC_2H_5$, Sdep. 177° .

Halogensubstituirte α -Oxysäuren.

β -Monohalogen-substituirte Aethylidenmilchsäuren. **β -Chlormilchsäure** $CH_2Cl.CH(OH)CO_2H$, Schmp. $78-79^\circ$ **β -Brommilchsäure** $CH_2Br.CH(OH)CO_2H$, Schmp. $89-90^\circ$. **β -Jodmilchsäure** $CH_2J.CH(OH)CO_2H$, Schmp. $100-101^\circ$. Diese drei Säuren hat man durch Addition von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff an **Epilhydrin**- oder **Glycidsäure** $\dot{C}H_2CHOCO_2H$ erhalten. Die β -Chlormilchsäure entsteht auch durch Addition von CNH an Monochloraldehyd, durch Oxydation von **Epichlorhydrin** $\dot{C}H_2CHOCO_2Cl$

und α -Chlorhydrin $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ mit conc. Salpetersäure, sowie neben α -Chlorhydracrylsäure durch Addition von ClOH an *Acrylsäure*.

Durch Silberoxyd wird die β -Chlormilchsäure in Glycerinsäure, durch HJ in β -Jodpropionsäure (S. 271), durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in Glycidssäure umgewandelt, wie Glycolchlorhydrin in Aethylenoxyd (S. 294).

Höhere halogensubstituirte α -Oxysäuren sind durch schrittweise Behandlung halogensubstituierter Aldehyde wie *Dichloraldehyd*, *Chloral*, *Bromal*, *Trichlorbuttersäurealdehyd* (S. 197) mit Blausäure und Salzsäure erhalten worden, am besten ist die Trichlormilchsäure untersucht.

β -Dichlormilchsäure $\text{CCl}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 77°.

β -Trichlormilchsäure $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 105–110°, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie wird durch Alkalien leicht in Chloral, Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Durch Zink und Salzsäure wird sie zu Dichlor- und Monochlor-acrylsäure reducirt (S. 276).

Da die Trichlormilchsäure leicht Chloral bildet, so giebt sie bei verschiedenen Reactionen Derivate des Chlorals und Glyoxals; so entsteht mit Hydroxylamin Glyoxim (S. 321), mit Ammoniak Glycosin (S. 314 und B. 17, 1997).

Trichlormilchsäureäthylester $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 66–67°, Sdep. 235°, entsteht aus Chloralecanhydrin mit Alkohol und Schwefelsäure oder HCl (B. 18, 754).

Chloralid, *Trichlormilchsäure-trichloräthylidenätherester* $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{CO}_2)_2\text{CHCl}_3$, Schmp. 114–115°, Sdep. 272–273°, ist zuerst durch Erhitzen von Chloral mit rauchender Schwefelsäure auf 105°, dann durch Erhitzen von Chloral mit Trichlormilchsäure auf 150° erhalten worden. Seine Constitution folgt aus der Spaltung beim Erhitzen mit Alkohol auf 140° in Trichlormilchsäureester und Chloralalkoholat (Wallach, A. 193, 1).

Ähnlich wie mit Trichlormilchsäure verbindet sich Chloral auch mit Milchsäure und anderen Oxysäuren, wie Glycolsäure, Aepfelsäure, Salicylsäure u. a. m. zu ganz ähnlich constituirten Verbindungen, die man als Chloralide bezeichnet (A. 193, 1).

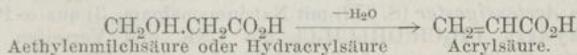
Trichlormilchsäure-perchloräthylidenätherester $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{CO}_2)_2\text{CCl}_3$, Sdep. 276°, aus Chloralid mit PCl_5 (A. 253, 121).

Tribrommilchsäure $\text{CBr}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 141–143°, bildet mit Chloral und Bromal entsprechende Chloralide und Bromalide.

Trichlorvalerolactinsäure $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2\text{CHClCH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 140° (A. 179, 99).

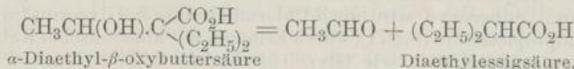
β -Oxycarbonsäuren.

Die β -Oxycarbonsäuren spalten im Allgemeinen beim Erhitzen Wasser ab und gehen in ungesättigte *Olefin-carbonsäuren* über:



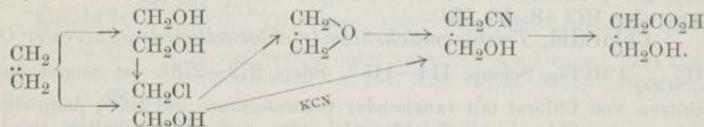
Bei den höheren Homologen der Aethylenmilchsäure entstehen durch die Abspaltung von Wasser sowohl $\alpha\beta$ - als $\beta\gamma$ -Olefin-carbonsäuren (B. 26, 2079). Die aus den Dialkylacetessigestern durch Reduction entstehenden α -Dialkyl- β -oxybuttersäuren zersetzen

sich beim Erhitzen in anderer Weise: in *Aldehyd* und *Dialkyllessigsäuren*:



Die secundären Oxy Säuren sind meist durch Reduction der entsprechenden *β*-Ketonsäureester dargestellt. Sämmtliche *β*-Oxy Säuren sind leicht löslich und bilden mit seltenen Ausnahmen syrupöse Flüssigkeiten.

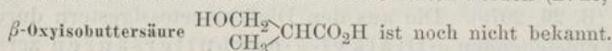
Aethylenmilchsäure, Hydracrylsäure [*3-Propanolsäure*] HO. CH₂CH₂.CO₂H ist isomer mit der *Aethylidenmilchsäure* oder *Gährungsmilchsäure* und entsteht: 1) durch Oxydation von Trimethylenglycol, 2) aus *β*-Jodpropionsäure oder *β*-Chlorpropionsäure mit feuchtem Silberoxyd, 3) aus Acrylsäure durch Erhitzen mit Natronlauge auf 100°. 4) Aus Aethylencyanhydrin durch Verseifen mit Salzsäure, eine Reaction, welche die Synthese der Aethylenmilchsäure aus Aethylen vollendet:



Die freie Säure bildet einen nicht krystallisirbaren dicken Syrup. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Schwefelsäure (mit 1 Th. Wasser verdünnt) verliert sie Wasser und bildet Acrylsäure, daher der Name Hydracrylsäure (s. oben). Beim Erhitzen mit HJ Säure wird sie wieder in *β*-Jodpropionsäure übergeführt. Mit Chromsäuremischung oder Salpetersäure oxydirt, bildet sie Oxalsäure und CO₂.

Salze. Das Natriumsalz CH₂(OH)CH₂.CO₂Na, Schmp. 142–143°, und das Calciumsalz (C₃H₅O₃)₂Ca + 2H₂O, schmilzt wasserfrei bei 140 bis 150°, gehen beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in die entsprechenden acrylsauren Salze über. Zinksalz (C₃H₅O₃)₂Zn + 4H₂O ist in Wasser und in Alkohol löslich, während die Zinksalze der Isomeren durch Alkohol gefällt werden.

β-Oxybuttersäure [*3-Butanolsäure*] CH₃CH(OH)CH₂.CO₂H (über die Isomerie vgl. S. 326), bildet einen dicken Syrup und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie entsteht 1) durch Oxydation von *Aldol* (S. 309), 2) durch Reduction von *Acetessigester* (S. 372) mit Natriumamalgam, 3) aus *α*-Propylenchlorhydrin CH₃CH(OH).CH₂Cl mit CNK und Verseifen des Cyanides. Beim Erhitzen zersetzt sie sich (analog allen *β*-Oxy Säuren, s. S. 328) in Wasser und Crotonsäure CH₃.CH:CH.CO₂H. Eine optisch active *β*-Oxybuttersäure ist aus diabetischem Harn erhalten worden (B. 18, R. 451).



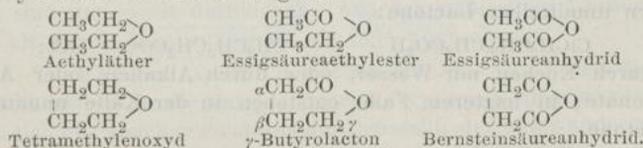
α -Methyl- β -oxybuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ (A. 250, 244).
 β -Oxyisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, durch Oxydation von Isobutyl-
 ameisensäure mit MnO_4K (A. 200, 273).

α -Aethyl- β -oxybuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ (A. 188, 240).
 α -Methyl- β -oxyvaleriansäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ (B. 20, 1321).
 β -Methylpropylaethylenmilchsäure $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, durch Oxydation
 von Methylallylpropylcarbinol (J. pr. Ch. [2] 23, 267). β -Diaethyl-
 aethylenmilchsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, durch Oxydation von Diaethyl-
 allylcarbinol (J. pr. Ch. [2] 23, 201) (S. 135). α -Methylaethyl- β -oxybuttersäure
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ (A. 188, 266). α -Methylpropyl- β -oxybuttersäure
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CO}_2\text{H}$ (A. 226, 288). α -Diaethyl- β -oxybuttersäure
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{H}$ (A. 201, 65; 266, 98).

**Die γ - und δ -Oxysäuren und ihre cyclischen Ester,
 die γ - und δ -Lactone.**

Die γ - und δ -Oxysäuren sind vor den α - und β -Oxysäuren
 dadurch ausgezeichnet, dass sie, wie oben S. 328 bereits erwähnt, ein-
 fache cyclische Ester zu bilden vermögen, indem die Carboxylgruppe
 mit der alkoholischen Hydroxylgruppe in Wechselwirkung tritt, eine
 Reaction, die bei der Bildung der gewöhnlichen Fettsäureester durch
 Mineralsäuren befördert wird. Die cyclischen Ester der γ - und δ -
 Oxysäuren nennt man

γ -Lactone und δ -Lactone. In den ersteren ist eine Kette von
 vier, in den letzteren von fünf C Atomen durch Sauerstoff ge-
 schlossen. Sie stehen zu den Oxyden der γ - und δ -Glycole und zu
 den Anhydriden der γ - und δ -Dicarbonsäuren in demselben Ver-
 hältniss, wie die offenen Carbonsäureester zu den Aethern der
 Alkohole und den Fettsäureanhydriden. Denkt man sich z. B. aus
 jeder Methylgruppe in den Formeln von Aethyläther, Essigsäure-
 aethylester und Essigsäureanhydrid ein Wasserstoffatom weggenom-
 men und die Methylenreste miteinander verbunden, so erhält man
 die Formeln von Tetramethylenoxyd, γ -Butyrolacton und Bernsteinsäure-
 anhydrid. Die folgende Zusammenstellung veranschaulicht
 diese systematischen Beziehungen:



Je nach der Constitution der γ -Oxysäuren findet die Lacton-
 bildung mehr oder weniger leicht statt. Ganz dieselben Ursachen,
 welche die Anhydridbildung bei den gesättigten und ungesättigten
 Dicarbonsäuren (s. d.) beeinflussen, machen sich bei den γ -Oxysäuren

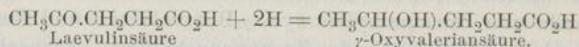
geltend. Es zeigte sich, „dass zunehmende Grösse oder Anzahl der Kohlenwasserstoffreste in der durch Sauerstoff sich schliessenden Kohlenstoffverkettung die intramoleculare Wasserabspaltung bei den γ -Oxysäuren begünstigt“ (B. 24, 1237). Scheidet man aus ihren Salzen die γ -Oxysäuren mittelst Mineralsäuren ab, so zerfallen sie meist sogleich, namentlich beim Erwärmen, in Wasser und Lactone. Durch Alkalicarbonate werden die Lactone erst beim Kochen in Salze der Oxysäuren übergeführt; leichter geschieht das durch Aetzalkalien.

Die γ -Lactone zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus; durch Wasser werden sie nur bei längerem Kochen theilweise in die Oxysäuren übergeführt, während die δ -Lactone schon bei gew. Temperatur allmählich Wasser aufnehmen und daher bald sauer reagiren (B. 16, 373).

Geschichte. Das erste aliphatische Lacton wurde 1873 von Saytzeff in dem Butyrolacton erhalten, der dasselbe jedoch für den Dialdehyd der Bernsteinsäure hielt. Erlenmeyer sen. sprach 1880 die Ansicht aus, dass Lactone „überhaupt erst dann existenzfähig sind, wenn sie mindestens die Gruppe $\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{O}}-\overset{\cdot}{\text{O}}$ enthalten, welche bekanntlich auch in den Anhydriden der Bernsteinsäure“ vorhanden ist (B. 13, 305). J. Bredt bewies kurz darauf, dass das Isocapro lacton aus Brenzterebinsäure thatsächlich ein γ -Lacton ist (B. 13, 748). Fittig stellte in einer Reihe ausgezeichneter Untersuchungen die genetischen Beziehungen der Lactone zu den Oxysäuren und ungesättigten Säuren fest und lehrte neue Bildungsweisen dieser Körperklassen kennen. Eine besonders wichtige Rolle spielen ferner, wie E. Fischer zeigte, die Polyoxylactone bei dem synthetischen Aufbau der Zuckerarten.

Die allgemeinen Bildungsweisen der γ -Oxycarbonsäuren und ihrer cyclischen Ester, der γ -Lactone, sind folgende:

1) Durch Reduction der γ -Ketoncarbonsäuren mit Natriumamalgam:



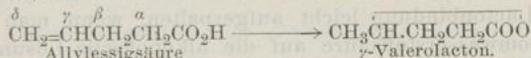
2) Aus γ -Halogenfettsäuren: a) durch Destillation, hierbei entstehen unmittelbar Lactone:



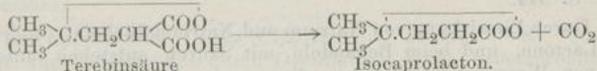
b) durch Kochen mit Wasser, oder durch Alkalien, oder Alkalicarbonate; in letzterem Falle entstehen in der Kälte unmittelbar γ -Lactone.

3) Aus Olefincarbonsäuren, in denen die doppelte Bindung die $\beta\gamma$ - oder $\gamma\delta$ -Stellung einnimmt, also aus $\Delta\beta\gamma$ - oder $\Delta\gamma\delta$ -Olefincarbonsäuren a) durch Destillation, b) beim Erwärmen mit Bromwasserstoff, durch Anlagerung und Abspaltung von Bromwasser-

stoff, c) beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (B. 16, 373; 18, R. 229):



4) Durch Spaltung von γ -Lactoncarbonsäuren durch Destillation in γ -Lactone und CO_2 , wobei zugleich auch die isomeren ungesättigten Säuren entstehen (S. 274, 280):



In einzelnen Fällen sind folgende Reactionen zur Anwendung gekommen:

5) Reduction von Chloriden zweibasischer Säuren; so entsteht γ -Butyrolacton aus Succinylchlorid.

6) Spaltung der Einwirkungsproducte von Halogenhydrinen auf

a) Natriumacetessigester. b) Natriummalonsäureester.

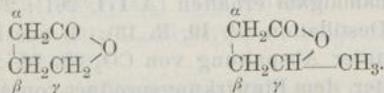
Kernsynthetische Bildungsweisen.

7) Zinkalkyle auf Chloride zweibasischer Säuren.

8) CNK auf γ -Halogenhydrine und Verseifung der Nitrile.

Die wenigen bekannten δ -Oxysäuren sind durch Destillation von δ -Chlorcarbonsäuren oder Reduction von δ -Ketoncarbonsäuren gewonnen worden.

Nomenclatur. Man kann die γ -Lactone als α -, β -, γ -Alkylsubstitutionsproducte des Butyrolactons auffassen und demgemäß die Namen ableiten, also für Valerolacton: γ -Methylbutyrolacton:



Die „Genfer Namen“ der Lactone endigen auf „olid“, also Butyrolacton = [Butanolid]; Valerolacton = [1,4-Pentanolid].

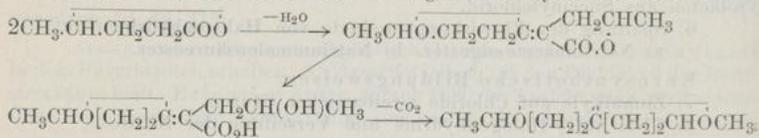
Eigenschaften der γ - und δ -Lactone. Die Lactone sind meist flüssige Körper, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, reagiren neutral, besitzen einen schwachen aromatischen Geruch und sind unzersetzt destillirbar. Aus der wässrigen Lösung werden sie durch Alkalicarbonate als Oele abgeschieden.

Verhalten. 1) Durch Kochen mit Wasser werden die Lactone theilweise in die entsprechenden Oxysäuren umgewandelt, indem sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, der unter anderem von der Zahl der in den γ -Lactonen enthaltenen Alkoholradicale wesentlich beeinflusst wird. 2) Durch Alkalicarbonate werden die Lactone schwierig, durch Alkalilaugen oder Barytwasser leicht in die Salze der entsprechenden Oxysäuren übergeführt (B. 25, R. 845). 3) Mit

Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich manche γ -Lactone zu den entsprechenden γ -Halogenfettsäuren, andere nicht. Bei diesen letzteren wird die Lactonbindung leicht aufgespalten, wenn man Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf die alkoholische Lösung der Lactone einwirken lässt, wodurch die Alkyläther der entsprechenden γ -Chlor- und γ -Bromfettsäuren entstehen (B. 19, 513).

4) Mit Ammoniak verbinden sich die γ -Lactone ohne Austritt von Wasser s. S. 344.

5) Durch Einwirkung von Natrium und Natriumalkoholat condensiren sich die Lactone, und beim Behandeln mit Säuren entstehen unter Abspaltung von Wasser Verbindungen, die aus den vereinigten Resten von zwei Moleculen Lacton bestehen. Mit Basen gekocht, liefern diese Condensationsproducte Oxycarbonsäuren, aus denen durch Abspaltung von Kohlensäure Oxetone (s. d.) Abkömmlinge von Dioxyketonen sich bilden:



γ -Lactone.

Butyrolacton [*Butanolid*] $\overset{\gamma}{\text{CH}_2}\overset{\beta}{\text{CH}_2}\overset{\alpha}{\text{CH}_2}\text{COO}$, Sdep. 206°, wurde

1) durch Reduction von Succinylchlorid in ätherischer Lösung mit Eisessig und Natriumamalgam erhalten (A. 171, 261); 2) aus γ -Chlorbuttersäure durch Destillation (B. 19, R. 13); 3) aus Butyrolactoncarbonsäure (s. d.) unter Abspaltung von CO_2 (B. 16, 2592); 4) aus Oxaethyl-acetessigester, dem Einwirkungsproduct von Aethylenchlorhydrin auf Natriumacetessigester, durch Spaltung mittelst Baryt (B. 18, R. 26). Liefert mit CrO_3 oxydirt Bernsteinsäure.

γ -Valerolacton [*1,4-Pentanolid*] $\overset{\delta}{\text{CH}_3}\overset{\gamma}{\text{CH}}\overset{\beta}{\text{CH}_2}\overset{\alpha}{\text{CH}_2}\text{COO}$, Sdep. 206°, bis

207°, findet sich im rohen Holzessig und entsteht 1) durch Reduction von *Laevulinsäure* $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (A. 208, 104), 2) aus Allylessigsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, 3) aus γ -Bromvaleriansäure durch Kochen mit Wasser, 4) aus γ -Oxypropylmalonsäurelacton bei 220° (A. 216, 56), 5) in kleiner Menge aus *Methylparaconsäure* $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\text{COO}$ durch Destillation (A. 255, 25). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht das γ -Valerolacton in Aethylenbernsteinsäure, beim Erhitzen mit HJ in *n*-Valeriansäure über.

[Caprolactone. γ -n-Caprolacton, γ -Aethylbutyrolacton 1,4-Hexanolid]

$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})$, Sdep. 220°, entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 2, 3 und 4. Ferner tritt es bei der Reduction der Gly-

consäure, Metasaccharinsäure und Galactonsäure mit HJ auf (B. 17, 1300; 18, 642, 1555).

β -Methylvalerolacton, $\beta\gamma$ -Dimethylbutyrolacton $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}$, Sdep. 209—210⁰ aus β -Acetobuttersäure. α -Aethyl-butylolacton $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}$, Sdep. 215⁰, aus Oxaethyl-aethylacetessigester. $\alpha\gamma$ -Dimethylbutyrolacton $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}$, Sdep. 206⁰, aus β -Acetoisobuttersäure.

Isocapro lacton $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})$, Schmp. 7—8⁰, Sdep. 207⁰, entsteht aus Terebinsäure durch Destillation neben Brenzterebinsäure, s. allgemeine Bildungsweise 4 S. 339; Brenzterebinsäure selbst wandelt sich bei längerem Sieden in Isocapro lacton um.

Heptolactone. γ -n-Heptolacton, γ -n-Propylbutyrolacton $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, Sdep. 235⁰, entsteht aus γ -Bromoanthsäure, aus n-Propylparaconsäure und aus Dextrosecarbonsäure, sowie Galactosecarbonsäure mit HJ (B. 21, 918). γ -Isopropylbutyrolacton $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})$, Sdep. 224—225⁰, aus Isopropylparaconsäure neben Isoheptylsäure. α -Aethylvalerolacton $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}$, Sdep. 219⁰, aus α -Aethyl- β -acetopropionsäure. α -Dimethylvalerolacton $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}$, Schmp. 52⁰, Sdep. 86⁰ (15 mm), aus α -Dimethylaevalinsäure oder Mesitonsäure (S. 375).

Octolactone. γ -Isobutylbutyrolacton $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, aus Isobutylparaconsäure. α -Aethyl- β -methylvalerolacton $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}$, Sdep. 226—227⁰, aus α -Aethyl- β -methylacetopropionsäure. α -Diaethylbutyrolacton $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COO}$, Sdep. 228—233⁰, aus Succinylchlorid und Zinkaethyl.

α -Methyl- γ -isobutylbutyrolacton $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, aus α -Methylisobutylparaconsäure. γ -Hexylbutyrolacton $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, Sdep. 281⁰.

δ -Lactone.

Man kennt auch einige aliphatische δ -Lactone, die aus den entsprechenden δ -gechlorten Säuren durch Destillation oder aus δ -Ketocarbonsäuren (S. 376) durch Reduction erhalten wurden: δ -Valerolacton $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, Sdep. 230⁰ (B. 26, 2574). δ -Caprolacton $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, Schmp. 13⁰, Sdep. 275⁰. γ -Aethyl-capro- δ -lacton $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, Sdep. 254—255⁰ (A. 216, 127; 268, 117).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Oxysäuren: Glycolsäure und Milchsäure.

Es sind nur Mercaptancarbonsäuren und Umwandlungsproducte derselben, um die es sich hier handelt, Säuren, die zu-

gleich den Charakter eines Mercaptans besitzen, bekannt. Sie werden in Form unangenehm riechender Oele erhalten, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischen.

1) **α -Mercaptancarbonsäuren:** Thioglycolsäure [*Aethanthiolsäure*] $\text{HS}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, entsteht aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfhydrat, und aus Thiohydantoin mit Alkalien (A. 207, 124). Ihre Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid indigoblau. Sie ist eine zweibasische Säure. Ihr Baryumsalz $\begin{matrix} \text{COO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{S} \end{matrix} \text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ ist sehr schwer löslich. α -Thiomilchsäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CO}_2\text{H}$, entsteht aus Brenztraubensäure mit Schwefelwasserstoff.

2) **α -Alkylsulfidcarbonsäuren** entstehen aus α -Halogenfettsäuren und Natriummercaptiden.

3) **α -Mercaptalecarbonsäuren** entstehen aus α -Thiosäuren und Aldehyden. Äthyliden-dithioglycolsäure $\text{CH}_3\text{CH}:(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, Schmp. 107°.

4) **α -Mercaptolcarbonsäuren** aus α -Thiosäuren und Ketonen bei Gegenwart von Chlorzink oder HCl. Dimethylmethylen-dithioglycolsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}:(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, Schmp. 126–127°.

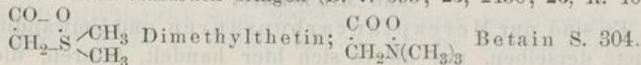
5) **α -Sulfidcarbonsäuren** entstehen aus α -Halogenfettsäuren mit K_2S . Thiodiglycolsäure $\text{S}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 129°, entspricht in der Zusammensetzung der Diglycolsäure (S. 333) und liefert unter denselben Bedingungen ein cyclisches Anhydrid, das gleichzeitig Sulfid und Carbonsäureanhydrid ist. Thiodiglycolsäureanhydrid $\text{S} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{O}$, Schmp. 102°, Sdep. 158° (10 mm) (A. 273, 68). α -Thiodilaetylsäure $\text{S}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}]_2$, Schmp. 125°. γ -Thiodibuttersäure, Schmp. 99° (B. 25, 3040).

6) **α -Disulfidcarbonsäuren** bilden sich leicht durch Oxydation der α -Mercaptancarbonsäuren an der Luft oder mit Eisenchlorid oder Jod. Dithiodiglycolsäure $(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 100°. α -Dithiodilaetylsäure $[\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}]_2$, Schmp. 141–142°.

Anhang: Als Amidothiomilchsäure $\text{CH}_3\text{C}(\text{SH})(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ ist wahrscheinlich das sog. Cystein zu betrachten, das aus Cystin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten wird. Ein in Wasser leicht lösliches Krystallpulver, das durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt wird. An der Luft oxydirt es sich leicht zu Cystin (B. 18, 258; 19, 125).

Cystin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$, wahrscheinlich Dithio-diamidodimilchsäure $\text{S}_2[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}]_2$ kommt in einigen Harnsteinen und Harnsedimenten vor. Es krystallisirt in farblosen Blättern, ist in Wasser und Alkohol unlöslich und löst sich in Säuren und Alkalien.

7) **Sulfinoxydcarbonsäuren.** Die freien Verbindungen, z. B. COOH
 $\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ sind unbeständig; unter Wasserabspaltung entstehen cyclische Sulfinsalze, die den cyclischen Ammoniumverbindungen ähnlich constituirt sind und Thetine genannt werden. Der Name, aus Thio und Betaïn zusammengezogen, soll die Analogie dieser Verbindungen mit dem Betaïn zum Ausdruck bringen (B. 7. 695; 25, 2450; 26, R. 409):



Die Thetine sind schwache Basen, ihre bromwasserstoffsauren Salze entstehen, wenn man Sulfide: Methylsulfid, Aethylsulfid, thiodiglycolsaures Natrium mit α -Halogenfettsäuren: Chloressigsäure, α -Brompropionsäure in Reaction bringt. Dimethylthetin $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}$ zerfließlich. Dimethylthetindicarbonsäure $(\text{HO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2)_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}$, Schmp. 157—158°.

8) **Sulfone** entstehen durch Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Halogenfettsäureester, sie erinnern an die α -, β -, γ -Ketoncarbonsäuren (S. 362). Aethylsulfonessigsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Aethylsulfonpropionsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (B. 21, 89, 992). Wie die früher (S. 151, 201, 299) beschriebenen Sulfone entstehen durch Oxydation der entsprechenden Sulfide mit Kaliumpermanganat: Sulfondiessigsäure $\text{O}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 182°, α -Sulfondipropionsäure $\text{O}_2\text{S}[\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}]_2$, Schmp. 155—156° (B. 18, 3241). Die Sulfondiessigsäure verhält sich in mancher Hinsicht ähnlich wie Acetessigester.

9) **α -Sulfosäurecarbonsäuren.** Die Sulfosäuren der Fettsäuren entstehen auf ähnliche Weise wie die Alkylsulfosäuren. 1) Durch Einwirkung von SO_3 auf Fettsäuren, oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Nitrile oder Amide der Fettsäuren. 2) Durch Erhitzen der Salze von α -Monohalogenfettsäuren mit Alkalisulfiten. 3) Durch Addition von Alkalisulfiten an ungesättigte Säuren (B. 18, 483). 4) Durch Oxydation der Oxysäuren entsprechenden Thiosäuren mittelst Salpetersäure. 5) Durch Oxydation der Glycolsulfosäuren wie Isäthionsäure mit Salpetersäure.

Diese Sulfosäuren sind zweibasische Säuren, die der Malonsäure $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ im chemischen Charakter entsprechen. Die Sulfogruppe wird bereits beim Kochen mit Alkalien durch die Hydroxylgruppe ersetzt (S. 151, 299). Sulfoessigsäure $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})\text{CO}_2\text{H} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Schmp. 75°. Sulfoessigsäuredichlorid $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{Cl})(\text{COCl})$, Sdep. 130—135° (150 mm), geht durch Reduction in Thioglycolsäure über. Sulfoessigsäurediaethylester $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, nicht unzersetzt flüchtig. In demselben können ähnlich wie im Acetessigester (S. 366) und im Malonsäureester (s. d.), die Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe durch Alkyle ersetzt werden (B. 21, 1550).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxysäuren.

Von den α -Alkoholsäuren leiten sich folgende Klassen stickstoffhaltiger Verbindungen ab: 1. Oxysäureamide. 2. Oxysäurenitrile. 3. Hydroxylaminfettsäuren. 4. Nitrocarbonsäuren. 5. Amidocarbonsäuren, Anilidosäuren, Hydrazidosäuren, Amidoxylsäuren.

Unter den α -Amidofettsäuren finden sich mehrere im Thierkörper, welche daher physiologisch wichtig sind, vor allen das Glycocoll oder die Amidoessigsäure und einige Abkömmlinge, sowie die Leucine.

1. Oxysäureamide.

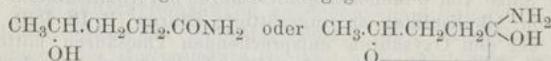
Die α -Oxysäureamide entstehen 1) durch Behandlung a) der Alkylester und b) der cyclischen Doppel ester, der Lactide, mit Ammoniak

2) Aus den α -Oxysäurenitrilen durch Aufnahme von Wasser bei Gegenwart einer Mineralsäure, besonders concentrirter Schwefelsäure. Sie verhalten sich ähnlich wie die Fettsäureamide.

Glycolsäureamid $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$, Schmp. 120° , entsteht aus Polyglycolid (S. 334) und auch durch Erhitzen von tartronsäurem Ammonium auf 150° . Es besitzt einen süßlichen Geschmack. **Milchsäureamid** $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CONH}_2$, Schmp. 74° . **α -Oxypropylsäureamid** $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CONH}_2$, Schmp. 150° (A. 177, 108).

Von der Diglycolsäure leiten sich zwei Amide und ein cyclisches Imid ab: **Diglycolaminsäure** $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 135° . **Diglycolsäureamid** $\text{O}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$, zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und **Diglycolsäureimid** $\text{O}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix}\text{NH}$, Schmp. 142° , das sich den Imiden der Dicarbonsäuren, wie dem *Succinimid* (s. d.) und dem *n-Glutarsäureimid* ähnlich verhält.

Als γ -Oxysäureamide werden die leicht zersetzlichen Additionsproducte von Ammoniak (A. 256, 147) an γ -Lactone aufgefasst, für die andererseits (A. 259, 143) eine dem Aldehydammoniak ähnliche Constitution befürwortet wird. Für das Additionsproduct von Ammoniak an γ -Valerolacton stehen sich folgende Formeln gegenüber:

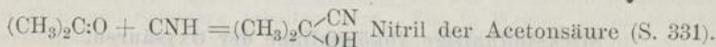


2. Oxysäurenitrile.

Die Nitrile der α -Oxysäuren sind die Additionsproducte der Blausäure an Aldehyde und Ketone und zwar liefern:

die *Aldehyde*: Nitrile secundärer Oxysäuren mit Ausnahme des Formaldehydes, der das Nitril einer primären Oxysäure, der Glycolsäure ergibt;

die *Ketone*: Nitrile tertiärer Oxysäuren:



Man bezeichnet diese Nitrile der α -Oxysäuren als Cyanhydrine der nicht existenzfähigen zweisäurigen Alkohole oder Glycole, als deren Anhydride die Aldehyde und Ketone aufgefasst werden können (S. 185).

Die wasserfreien Verbindungen sieden zum Theil unzersetzt, manche zerfallen beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung, auch durch Alkalien werden sie in ihre Generatoren gespalten. Dagegen nehmen die Nitrile der α -Oxysäuren unter dem Einfluss von Mineralsäuren: Salzsäure und Schwefelsäure zunächst ein Molecül Wasser auf und gehen in α -Oxysäureamide (s. oben) über, dann ein zweites Molecül Wasser, wodurch die Ammoniumsalze der α -Oxysäuren entstehen, die sofort durch die Mineralsäuren zerlegt werden (S. 260).

Aldehydcyanhydrine: Glycolsäurenitril [*Aethanolnitril*] $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$, siedet bei 183° unter geringer Zers., Sdep. 119° (24 mm) (B. 23, R. 385). *Aethylidenmilchsäurenitril*, *Aldehydcyanhydrin* $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CN}$, siedet bei $182\text{--}183^\circ$ unter Zers. α -Oxyisovaleriansäurenitril $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$, zerfällt bei 135° . α -Oxycaprylsäurenitril, *Oenantholhydrocyanid* $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$.

Halogensubstituirte Aldehydcyanhydrine (A. 179, 73): Chloraldehydcyanhydrin $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$, Schmp. 61° , siedet unter Zersetzung bei 215 bis 230° . Tribrommilchsäurenitril $\text{CBr}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$. Trichlorvalerolactinsäurenitril $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CHCl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$, Schmp. $102\text{--}103^\circ$.

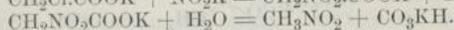
Ketoncyanhydrine: α -Oxyisobuttersäurenitril $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$, Sdep. 120° . Methyläthyl-glycolsäurenitril $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{OH})\text{CN}$ (A. 204, 18). Diäthylloxalsäurenitril, *Diäthylglycolsäurenitril* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$ (B. 14, 1974).

Aus den Halogenglycolhydrinen (S. 296) sind mit Cyankalium Nitrile von Oxysäuren erhalten worden. *Aethylenecyanhydrin*, β -*Milchsäurenitril* $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, Sdep. 220° , entsteht auch aus Aethylenoxyd und Blausäure. In vielen Fällen sind die Nitrile der Oxysäuren nicht herausgearbeitet, sondern entweder sofort in die Oxysäuren umgewandelt, oder in den Kreis anderer Reactionen eingeführt worden.

3. **Hydroxylaminessigsäure** $\text{NH}_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, wurde in Form ihres bei 148° schmelzenden Chlorhydrates aus *Aethylbenzhydroximessigsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:NOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ gewonnen (B. 26, 1569) neben Benzoësäureester.

4. Nitrofettsäuren.

α -**Nitrofettsäuren.** Die Nitroessigsäure ist nur in Form ihres Aethylesters bekannt. Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Kaliumchloracetat zerfällt das zuerst entstehende nitroessigsäure Kalium in Nitromethan (S. 155) und Monokaliumcarbonat:

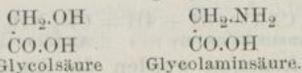


Nitroessigsäureaethylester. $\text{NO}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. $151\text{--}152^\circ$, fast unzersetzt destillirbar, entsteht aus Bromessigester und Silbernitrit und geht mit Zinn und Salzsäure in Amidoessigsäure über.

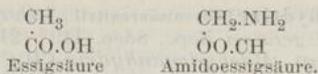
β -**Nitrofettsäuren:** β -Nitropropionsäure $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 66 bis 67° , aus β -Jodpropionsäure mit Silbernitrit. Aethylester, siedet von 161 bis 165° . β -Nitroisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, entsteht neben *Dinitropropan* $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Isovaleriansäure (B. 15, 2324).

5. Amidofettsäuren.

In den Amidosäuren ist das alkoholische Hydroxyl der zweiwerthigen Säuren durch die Amidgruppe NH_2 vertreten:

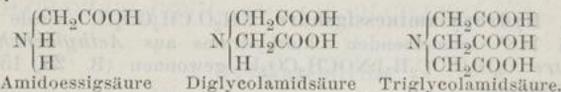


Einfacher können sie auch als Amidoderivate der einbasischen Fettsäuren aufgefasst werden, entstanden durch Vertretung von einem Atom Wasserstoff der letzteren durch die Amidgruppe:

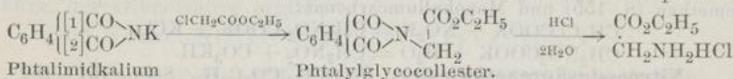


Sie werden daher gewöhnlich als Amidofettsäuren bezeichnet. Von den isomeren Oxsäureamiden unterscheiden sie sich wesentlich durch die feste Bindung der Amidogruppe, welche beim Kochen mit Alkalien nicht abgespalten werden kann, ähnlich wie in den Aminen. Mehrere dieser Amidosäuren finden sich im Pflanzen- und Thierkörper, für deren Lebensprocess sie von Bedeutung sind. Sie können aus den Eiweissstoffen durch deren Spaltung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser erhalten werden. Nach ihren wichtigsten Vertretern bezeichnet man sie auch als Alanine oder Glycocolle.

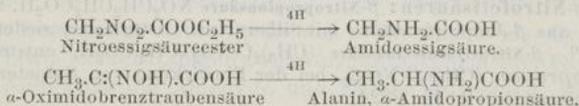
Bildungsweisen. 1) Umwandlung der Monohalogenfettsäuren beim Erhitzen mit Ammoniak, ähnlich wie aus den Alkylhaloïden die Amine gebildet werden (S. 161). Aus Chloressigsäure entstehen:



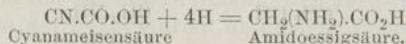
2) Auch bei der Einwirkung von Halogenfettsäuren auf Ammoniak kann man sich des Phtalimids als Vermittler bedienen, auf dessen Kaliumverbindung man den Halogenfettsäureester einwirken lässt und durch Salzsäure bei 200° die Amidofettsäure abspaltet:



3) Reduction der Nitro- und Isonitroso-säuren (S. 345, 362, 365) mittelst nascirendem Wasserstoff aus Salzsäure mit Zink:

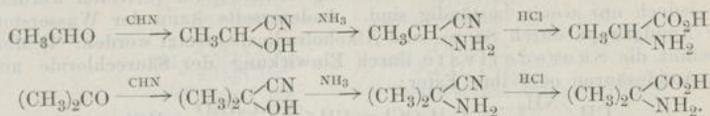


4) Umwandlung der Cyanfettsäuren (s. d.) mittelst nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure, oder beim Erhitzen mit HJ Säure), ähnlich wie die Amine aus den Alkylcyaniden entstehen (S. 263):

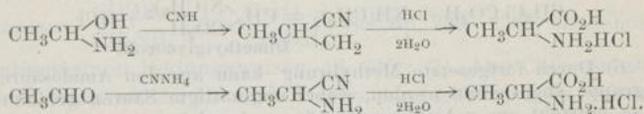


Durch diese Reaction werden die Amidofettsäuren mit den Fettsäuren, die ein Kohlenstoffatom weniger enthalten, und mit den Dicarbonsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl verknüpft, deren Halbnitrile die Cyanfettsäuren darstellen.

5) Man stellt aus den Cyanwasserstoffadditionsproducten der Aldehyde und Ketone durch Einwirkung der berechneten Menge von Ammoniak in alkoholischer Lösung die Nitrile der α -Amidosäuren dar und aus diesen mittelst Salzsäure die α -Amidosäuren in Form ihrer Chlorhydrate (B. 13, 381; 14, 1965):



6) Synthetisch erhält man Nitrile von α -Amidosäuren auch a) aus Aldehydammoniakn mit Blausäure, b) aus Aldehyden mit Cyanammonium (B. 14, 2686):



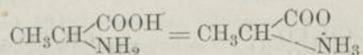
In derselben Weise lagert sich Blausäure an Oxime (B. 25, 2070), an die Hydrazone und die sog. Schiff'schen Basen an, wodurch Nitrile entstehen (B. 25, 2020).

Während man nach den Bildungsweisen 5 und 6 nur α -Amidofettsäuren gewinnen kann, können die anderen Bildungsweisen dazu dienen auch β -, γ -, δ -Amidofettsäuren zu bereiten, welche ferner entstehen:

7) Durch Addition von NH_3 an Olefinmonocarbonsäuren, sowie 8a) durch Oxydation von Amidoketonen wie Diacetonamin (S. 215), und 8b) bei der Spaltung cyclischer Imide von Glycolen durch Oxydation, s. *Piperidin*.

Eigenschaften: Die Amidosäuren sind krystallinische Körper von meist süßlichem Geschmack, die sich in Wasser leicht lösen; in Alkohol und Aether sind sie meist unlöslich.

Constitution: Da die Amidosäuren eine Carboxyl- und eine Amidogruppe enthalten, so sind sie zugleich Säuren und Basen. Da aber die Carboxyl- und die Amidogruppe sich gegenseitig neutralisieren, so sind die Amidosäuren neutral reagierende Körper, und man kann annehmen, dass beide Gruppen sich miteinander verbinden, wodurch ein cyclisches Ammoniumsalz entsteht:

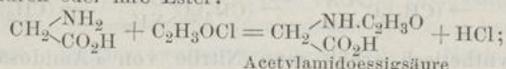


Es spricht hierfür die Existenz und Bildungsweise des *Trimethyl-*

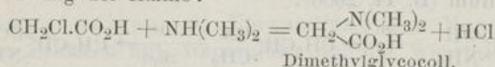
glycocolls oder *Betains* (v. S. 351). Bei der Bildung der Salze findet dann wieder eine Trennung der beiden Gruppen statt.

Verhalten. Die Amidosäuren bilden sowohl 1) mit Metalloxyden Metallsalze, als auch 2) mit Säuren Ammoniumsalze.

3) Wie durch Metalle kann der Wasserstoff der Carboxylgruppe auch durch Alkoholradicale unter Bildung von Estern vertreten werden, die jedoch nur wenig beständig sind. Andererseits kann der Wasserstoff der Amidgruppe durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden. 4) Man gewinnt die Säurederivate durch Einwirkung der Säurechloride auf die Amidosäuren oder ihre Ester:



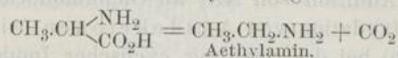
5) die Alkoholderivate entstehen aus den substituirten Fettsäuren bei der Einwirkung der Amine:



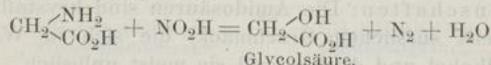
6) Durch fortgesetzte Methylierung kann aus den Amidosäuren die Amidgruppe abgespalten werden, wobei ungesättigte Säuren gebildet werden; so entsteht aus α -Amidopropionsäure: Acrylsäure, aus α -Amidobuttersäure: gew. Crotonsäure (B. 21, R. 86), aus α -Amido-n-valeriansäure: Propyldennessigsäure (B. 26, R. 937).

7) Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° tauschen die Amidosäuren die Amidogruppe gegen Wasserstoff aus und gehen in Fettsäuren über (B. 24, R. 900).

Beim Kochen mit Alkalien werden sie nicht verändert; 8) beim Schmelzen aber zerfallen sie in Salze der Fettsäuren und in Ammoniak oder Amine. 9) Bei der trockenen Destillation (namentlich mit Baryt) werden sie in Amine und Kohlendioxyd zerlegt:

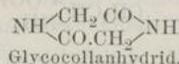
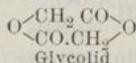


10) Durch Einwirkung von salpetriger Säure werden die Amidosäuren in Oxyssäuren übergeführt:



11) Die HCl Salze der Amidosäureester bilden bei der Einwirkung von Kaliumnitrit Diazofettsäureester (S. 361, 365), deren Entstehung zum Nachweis selbst geringer Mengen von Amidosäuren dienen kann (B. 17, 959). Mit Eisenchlorid geben alle Amidosäuren rothe Färbungen, die durch Säuren aufgehoben werden.

Characteristisch für die α -Amidofettsäuren ist, dass sie beim Austritt von Wasser den cyclischen Doppelestern der α -Oxysäuren oder Lactiden (S. 334) entsprechende cyclische Doppelsäureamide liefern:



fache
7- und
δ-Oxys

aethan

den a
mit A
hitzen
Phtaly
säure
säure
Bildun
untent.

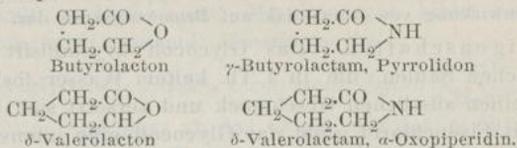
6) bei

und 7
auf G
bildet

1820 v
felsäur
seinem
saign
Kocher

Spaltu
Tauri

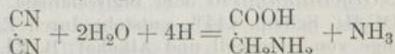
Die γ - und δ -Amidosäuren vermögen dagegen cyclische einfache Säureamide, die sog. γ - und δ -Lactame zu bilden, die den γ - und δ -Lactonen den cyclischen, einfachen Estern der γ - und δ -Oxysäuren entsprechen:



α -Amidosäuren.

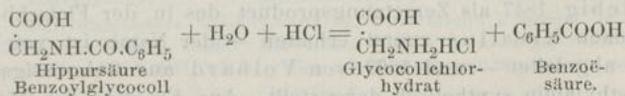
Glycocoll, *Glycin*, *Leimsüss*, *Amidoessigsäure* [*Amino-äthansäure*] $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_3 \end{array}$, Schmp. 232–236°, entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen (S. 346): 1) Aus Chloressigsäure mit Ammoniak neben Di- und Triglycolamidsäure, oder durch Erhitzen mit trockenem Ammoniumcarbonat (B. 16, 2827). 2) Aus Phtalylglycocolläther (B. 22, 426). Durch Reduction 3) von Nitroessigsäureester, 4) von Cyanameisensäure. 5) Aus Formaldehyd, Blausäure und Salzsäure. Zur Darstellung von Glycocoll dienen die Bildungsweisen 2 und 5, oder die Spaltung von *Hippursäure* s. unten.

Bemerkenswerth ist ferner die Entstehung von Glycocoll, 6) beim Einleiten von Cyangas in kochende Jodwasserstoffsäure:

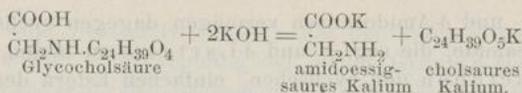


und 7) durch Einwirkung von Cyanammonium und Schwefelsäure auf Glyoxal, indem letzteres wahrscheinlich zunächst Formaldehyd bildet (B. 15, 3087).

Geschichte und Vorkommen. Das Glycocoll wurde zuerst 1820 von Braconnot durch Spaltung von Leim mit kochender Schwefelsäure erhalten. Seinen Namen verdankt es dieser Bildungsweise und seinem süßen Geschmack: *γλυκύς* süß, *κόλλα* Leim. 1846 zeigte Des-saignes, dass Glycocoll als Spaltungsproduct der Hippursäure beim Kochen mit concentrirter Salzsäure entsteht:



Strecker fand 1848, dass das Glycocoll auch bei der analogen Spaltung der in der Galle vorkommenden Glycocolsäure auftritt, vgl. *Taurin* S. 300:



Künstlich stellten Perkin und Duppa 1858 zuerst das Glycocoll durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromessigsäure dar.

Eigenschaften. Das Glycocoll krystallisirt in grossen, rhombischen Säulen, die in 4 Th. kaltem Wasser löslich sind. Es besitzt einen süsslichen Geschmack und zersetzt sich beim Schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt das Glycocoll eine intensiv rothe Färbung, die durch Säuren aufgehoben, durch Ammoniak aber wiederhergestellt wird.

Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt es in *Methylamin* und CO_2 ; durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht *Glycolsäure*, welche ihren Namen dieser Bildungsweise verdankt.

1) **Metallsalze:** Die wässrige Lösung des Glycocolls löst viele Metalloxyde zu Salzen. Besonders charakteristisch ist das Kupfersalz $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, das aus der heissen Lösung von Kupferoxyd in Glycocoll in dunkelblauen Nadeln krystallisirt. Das Silbersalz $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\text{Ag}$ krystallisirt über Schwefelsäure. Die Verbindungen des Glycocolls mit Salzen, wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2.\text{NO}_3\text{K}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2.\text{NO}_3\text{Ag}$, sind meist krystallinisch.

2) **Ammoniumsalze:** Mit Salzsäure bildet Glycocoll die Verbindungen: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2.\text{HCl}$ und $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2).\text{HCl}$; die erste entsteht bei überschüssiger Salzsäure und krystallisirt in langen Prismen. Das salpetersaure Salz $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2.\text{HNO}_3$ bildet grosse Prismen.

3) **Ester:** Die Ester des Glycocolls beanspruchen eine besondere Bedeutung, als Ausgangsmaterial für die Diazoessigester (S. 361). Amidoessigsäure-aethylester $\text{NH}_2.\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$, Sdep. 149°, bildet ein nach Cacao riechendes Oel, s. *Glycinanhydrid* oder *Diglycoldimid*. Sein Chlorhydrat $\text{HCl}.\text{NH}_2.\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$, Schmp. 144°, entsteht durch Einleiten von HCl Gas in ein Gemenge von Glycocoll und Alkohol (B. 21, R. 253). Mit Silbernitrit entsteht das salpetrigsäure Salz $\text{NOOH}.\text{NH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$, das leicht quantitativ in *Diazoessigester* $\text{CH}:\text{N}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ übergeht.

Amid: *Glycocollamid*, *Amidoessigsäureamid* $\text{NH}_2.\text{CH}_2.\text{CONH}_2$, entsteht durch Erwärmen von Glycocoll mit alkoholischem Ammoniak auf 160°. Eine weisse Masse, in Wasser leicht löslich, die stark alkalisch reagirt. Das HCl Salz entsteht auch durch Erhitzen von Chloressigsäureester mit alkoh. Ammoniak auf 70°.

Methylglycocoll, *Sarkosin* $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{NHCH}_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ wurde von Liebig 1847 als Zersetzungsproduct des in der Fleischbrühe enthaltenen Kreatins zuerst erhalten — der Name ist von *σάοξ* Fleisch abgeleitet — und 1862 von Volhard aus Chloressigsäure und Methylamin synthetisch dargestellt. Aus *Kreatin* oder *Methylglycocoyamin* $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3).\dot{\text{C}}=\text{NH} \end{array}$ NH_2 und aus *Caffein* (s. d.), entsteht es

durch Erwärmen mit Barytwasser. Es ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Schmilzt bei 210–220° unter Zersetzung in CO₂ und Dimethylamin, und Bildung von Methylglycolyl-diimid (S. 353). Mit Säuren bildet es sauer reagirende Salze. Mit Natronkalk gegläht, entwickelt es Methylamin. Mit Chloreyan bildet Sarkosin: *Methylhydantoïn*, mit Cyanamid: *Kreatin* (s. d.).

Trimethylglycocoll, *Betaïn*, *Oxyneurin*, *Lycin* $\begin{matrix} \text{C O O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$ ist bereits (S. 304) im Anschluss an das *Cholin*, aus dem es durch Oxydation entsteht, und an das *Neurin* abgehandelt worden.

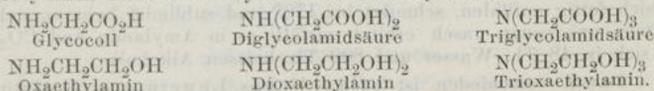
Durch Einwirkung von Aethylamin, Diaethylamin und Triäthylamin auf Chloressigsäure hat man die aethylirten Glycocolle: **Aethylglycocoll**, **Diaethylglycocoll** und **Triäthylglycocoll** $\begin{matrix} \text{C O O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix}$ in Form ihrer Chlorhydrate erhalten. Das Triäthylglycocoll siedet unter Zersetzung bei 210 bis 220° und ist verschieden von dem Aethyl ester der **Diaethylamidoessigsäure** COOC_2H_5 , Sdep. 177°, der aus amidoessigsäurem Silber und Jodäethyl entsteht (A. 182, 176). **Phenylhydrazidoessigsäure** C₆H₅NH.NH.CH₂CO₂H entsteht durch vorsichtige Reduction von Phenylhydrazonglyoxylsäure (A. 227, 354).

Methylenamidoacetonitril CH₂=N.CH₂.CN schmilzt bei 129° unt. Zers., entsteht aus Formaldehyd und Cyanammonium (B. 27, 59).

Acetylglycocoll, *Acetamidoessigsäure*, *Acetursäure* $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{NHCO.CH}_3 \end{matrix}$ Schmp. 206°, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycocollsilber und von Acetamid auf Monochloressigsäure. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verhält sich wie eine einbasische Säure (B. 17, 1664).

Wichtiger sind die später abzuhandelnden, bei dem Glycocoll bereits erwähnten Körper *Hippursäure* oder *Benzoylglycocoll* (s. d.) und die *Glycocholsäure* (s. d.), die ähnlich wie die *Acetursäure* constituirt sind.

Zu dem Glycocoll stehen die *Diglycolamidsäure* und die *Triglycolamidsäure*, die sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure (A. 122, 269; 145, 49; 149, 88) bilden in einem ähnlichen Verhältniss, wie *Dioxaethylamin* und *Trioxaethylamin* zu *Oxaethylamin*:



Diglycolamidsäure NH(CH₂COOH)₂, rhombische Prismen, in Alkohol und Aether unlöslich, bildet mit Basen und Säuren Salze, während die **Triglycolamidsäure** N(CH₂COOH)₃ sich nicht mehr mit Säuren zu verbinden vermag.

α-Amidopropionsäure, *Alanin* CH₃CH(NH₂).COOH oder CH₃CH(NH₂).COO entsteht aus α-Chlor- und α-Brompropionsäure mittelst Ammoniak,

und aus Aldehydammoniak mit CNH und Salzsäure, sowie aus Aldehyd mit Ammoniumcyanid und Salzsäure (S. 192). Es krystallisirt in büschelförmig vereinigten harten Nadeln und besitzt einen süßlichen Geschmack. Es löst sich in 5 Th. kalten Wassers, schwieriger in Alkohol; in Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen bräunt es sich gegen 237⁰, schmilzt gegen 255⁰ und sublimirt; theilweise zerfällt es in Aethylamin und Kohlendioxyd, theilweise in Aldehyd, Kohlenoxyd und Ammoniak (B. 25, 3502). Durch salpetrige Säure wird es in α -Milchsäure übergeführt.

Die isomere β -Amidopropionsäure wird als erste β -Amidocarbonsäure S. 353 abgehandelt.

Höhere homologe α -Amidosäuren sind hauptsächlich nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) aus α -Halogenfettsäuren und 5) aus den Nitrilen der α -Oxysäuren mit Ammoniak dargestellt worden.

α -Amido-n-buttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$. α -Amidoisobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ entsteht auch durch Oxydation von Diacetonaminsulfat. α -Amidovaleriansäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, entsteht auch durch Oxydation von Benzoylconiin (B. 19, 500).

α -Amidoisovaleriansäure, *Butalanin* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ findet sich in der Bauchspeicheldrüse des Ochsens.

α -Amidocaprinsäuren, Leucine. Verschiedene α -Amidocaprinsäuren werden unter dem Namen **Leucin** beschrieben. Es findet sich Leucin (von *λευκός* weiss schimmernd, dem Aussehen der schuppigen Krystalle abgeleitet) in verschiedenen thierischen Säften und sein Vorkommen ist physiologisch sehr wichtig. Namentlich findet es sich in der Bauchspeicheldrüse, in der Milz, dem Pankreas, den Lymphdrüsen, bei Typhus tritt es in der Leber auf. Es bildet sich aus den Eiweisskörpern beim Verwesen oder beim Kochen mit Alkoholen und Säuren. Man bereitet das thierische Leucin durch Erhitzen von Horn, oder dem getrockneten Nackenband des Ochsens mit verdünnter Schwefelsäure auf 100⁰. Es liefert, wie Strecker 1848 zeigte, bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine bei 73⁰ schmelzende Oxycaprinsäure, vielleicht α -Oxy-n-caprinsäure: Leucinsäure (S. 332).

Das thierische Leucin krystallisirt in glänzenden Krystallblättchen, die sich fettig anfühlen, schmilzt bei 170⁰ und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt, rasch erhitzt zerfällt es in Amylamin und CO_2 . Es löst sich in 48 Th. Wasser und 800 Th. heissen Alkohols.

Davon verschieden ist pflanzliches Leucin aus Conglutin, der Globulinsubstanz der Lupinen. Dasselbe ist optisch activ und zwar dreht die freie Amidosäure in Lösung links, ihr Chlorhydrat rechts. Durch Erhitzen mit Baryhydrat auf 160⁰ wird dieses Leucin optisch inactiv und erweist sich als identisch mit der synthetisch aus *Isovaleraldehyd* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$ dargestellten α -Amidoisocaprinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, beide Verbindungen gehen mit salpetriger Säure in die α -Oxyisocaprinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 54—55⁰ (S. 332)

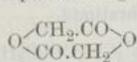
über. Durch *Penicillium glaucum* entsteht aus der inactiven α -Amidoisocaprinsäure das optisch active Rechts-leucin, die freie Amidosäure dreht in Lösung rechts, das Chlorhydrat links (B. 24, 669, 26, 56).

Von der α -Amidoisocaprinsäure sind demnach die drei Modificationen bekannt. Das optisch active Leucin lässt sich durch Erhitzen mit Baryhydrat auf 160° in das optisch inactive Leucin umwandeln.

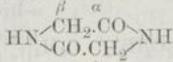
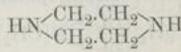
α -Amidoocanthsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (B. 8, 1168). α -Amidocaprylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (A. 176, 344). α -Amidopalmitinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (B. 24, 941). α -Amidostearinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 221–222° (B. 24, 2395).

Cyclische Doppelsäureamide der α -Amidocarbonsäuren, $\alpha\gamma$ -Diacipiperazine). Wie sich an der Esterbildung zwischen der Carboxylgruppe und der alkoholischen Hydroxylgruppe der α -Oxysäuren zwei Molecüle betheiligen, so auch bei der Amidbildung zwischen der Carboxylgruppe und der Amidogruppe der α -Amidosäuren. Den cyclischen Doppelestern oder Lactiden entsprechen cyclische Doppelsäureamide.

Der Grundkörper, von dem man derartige Verbindungen als Sauerstoffsubstitutionsproducte ableiten kann, ist das *Diaethylendiamin*, *Piperazin* oder *Hexahydropyrazin* S. 307. Daher Namen wie $\alpha\gamma$ -Diaceto-, $\alpha\gamma$ -Diacet-, $\alpha\gamma$ -Dioxopiperazine, wobei die vier Kohlenstoffatome des Piperazinrings als α -, β -, γ -, δ -Kohlenstoffatom unterschieden werden:



Diglycolid

Diglycolyldiamid,
 $\alpha\gamma$ -DiacipiperazinDiaethylendiamin,
Piperazin.

Besonders zahlreich sind die aromatischen Piperazinabkömmlinge (B. 25, 2941).

Diglycolyldiamid, Glycinanhydrid, $\alpha\gamma$ -Diacipiperazin $\text{HN} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$
bräunt sich bei 245°, schmilzt bei 275°, es entsteht beim Eindampfen von Amidoessigsäureäthylester mit Wasser (B. 23, 3041).

Diglycolyldimethylamid, Sarkosinanhydrid $\text{CH}_3\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{NCH}_3$,
Schmp. 150°, Sdep. 350°, entsteht durch Erhitzen von Sarkosin (B. 17, 286).

Dilactyldiamid, Lactimid $\text{HN} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{NH}$, Schmp. 275°, aus Alanin mit HCl Gas bei 180–200° (A. 134, 372).

β -Amidocarbonsäuren.

Von den wenigen bekannten β -Amidocarbonsäuren leiten sich weder cyclische Doppelsäureamide, wie von den α -Amidocarbonsäuren, noch cyclische einfache Säureamide oder Lactame, wie von den γ - und δ -Amidocarbonsäuren ab.

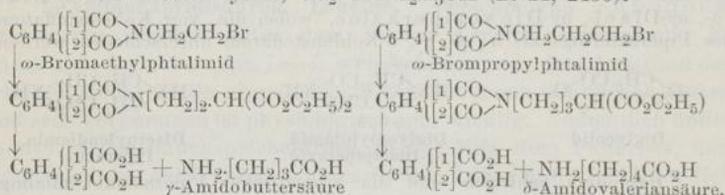
β -Amidopropionsäure, β -Alanin $\text{CH}_3(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, schmilzt bei 196° unter Spaltung in Ammoniak und Acrylsäure. Sie ist isomer mit Alanin (S. 351) und entsteht aus β -Jodpropionsäure mit Ammoniak, aus β -Nitropropionsäure, sowie aus *Succinimid* und *Succinbromimid* mit Brom und

Alkalilauge (B. 26, R. 935). β -Amidobuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (?) durch Erhitzen von Crotonsäure mit Ammoniak (B. 21, R. 523). β -Amidoisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure (S. 345).

γ - und δ -Amidocarbonsäuren.

Die wichtigste Eigenschaft der γ - und δ -Amidocarbonsäuren ist die Fähigkeit, beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser cyclische einfache Säureamide oder Lactame zu bilden die γ -Lactame und die δ -Lactame.

Einige dieser Säuren sind durch Oxydation von Piperidinabkömmlingen erhalten worden (Schotten). Eine allgemeine synthetische Methode wird durch das Phtalimidkalium vermittelt, aus dem zunächst mit Aethylenbromid, beziehungsweise Trimethylenbromid das ω -Bromaethylphtalimid und das ω -Brompropylphtalimid dargestellt werden (Gabriel). Diese Verbindungen werden bekanntlich auch zur Darstellung der Oxalkylamine benutzt (S. 302). Um mit ihrer Hilfe γ - beziehungsweise δ -Amidocarbonsäuren darzustellen, bringt man sie mit Natriummalonsäure- und Natriumalkylmalonsäureester in Doppelzersetzung und spaltet die entstandenen Condensationsproducte durch Erhitzen mit Salzsäure in Phtalsäure, γ - oder δ -Amidocarbonsäurechlorhydrat, CO_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (B. 24, 2450):



γ -Amidobuttersäure, Piperidinsäure $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ schmilzt bei $183\text{--}184^\circ$ unter Abspaltung von H_2O , entsteht 1) durch Oxydation von Piperidylurethan $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit Salpetersäure (B. 16, 644). 2) Mittelt Phtalimidkalium entweder a) durch Umsetzung von Bromaethylphtalimid mit Natriummalonsäureester s. o., oder b) durch Umsetzung von ω -Brompropylphtalimid mit Cyankalium und Zersetzung des Phtalyl- γ -amidobuttersäurenitrils (B. 23, 1772). γ -Amidovaleriansäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 193° , entsteht durch Reduction der Phenylhydrazinlaevulinsäure mit Natriumamalgam (B. 19, 2415). Beide γ -Amidosäuren gehen beim Erhitzen in die Lactame über.

δ -Amido-n-valeriansäure, Homopiperidinsäure $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 158° . Die Benzoylverbindung dieser Säure entsteht bei der Oxydation von Benzoylpiperidin $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ mit MnO_4K (B. 21, 2240), die Säure aus Phtalylpropylmalonsäurediäthylester (B. 23, 1769). Auf die letztere Weise wurden α -Methyl- δ -amido-n-valeriansäure $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 168° ; α -Aethyl- δ -amido-n-valeriansäure $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $200\text{--}200,5^\circ$; α -Propyl- δ -amido-n-valeriansäure $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 186° dargestellt (B. 24, 2444).

δ -Amido-n-octansäure, Homoconiinsäure $C_8H_{17}.CH(NH_2).CH_2CH_2CH_2CO_2H$, Schmp. 158°. Die Benzoylverbindung dieser Säure entsteht bei der Oxydation von Benzoylconiin mit MnO_4K (B. 19, 502).

γ - und δ -Lactame: cyclische Amide der γ - und δ -Amido-carbonsäuren.

Diese Verbindungen entstehen aus den γ - und δ -Amidosäuren beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Wasser unter intramolecularer Condensation. Sie entsprechen den γ - und δ -Lactonen, man hat ihnen die Namen γ -Lactame und δ -Lactame gegeben, um dadurch an die Lactone zu erinnern. Es sind cyclische Säureamide. Wie die Lactone mit Alkalilauge in die Salze der Oxysäuren übergehen, so liefern die Lactame beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren Salze der Amidosäuren, aus denen sie durch Erhitzen entstanden.

Ferner stehen die γ - und δ -Lactame zu den Imiden der γ - und δ -Alkyldiamine in einem ähnlichen Verhältniss, wie die Lactone zu den Oxyden der γ - und δ -Glycole (S. 337). Folgende Gegenüberstellung veranschaulicht diese Beziehungen:

CH_2CH_2OH	$CH_2CH_2NH_2$	$CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2CH_2OH \\ \diagdown CH_2CH_2OH \end{array}$	$CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2CH_2NH_2 \\ \diagdown CH_2CH_2NH_2 \end{array}$
$\dot{C}H_2CH_2OH$	$\dot{C}H_2CH_2NH_2$	Pentamethylen- glycol	Pentamethylen- diamin
Tetramethylen- glycol	Tetramethylen- diamin		
$CH_2CH_2 \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \end{array}$	$CH_2CH_2 \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown \end{array}$	$CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2CH_2 \diagdown O \\ \diagdown CH_2CH_2 \end{array}$	$CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2CH_2 \diagdown NH \\ \diagdown CH_2CH_2 \end{array}$
$\dot{C}H_2CH_2 \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \end{array}$	$\dot{C}H_2CH_2 \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown \end{array}$	Pentamethylen- oxyd	Pentamethylen- imid, Piperidin
Tetramethylen- oxyd, Tetrahydro- furfuran	Tetramethylen- imid, Tetrahydro- pyrrol		
$CH_2CO \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \end{array}$	$CH_2CO \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown \end{array}$	$CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2CO \diagdown O \\ \diagdown CH_2CH_2 \end{array}$	$CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2CO \diagdown NH \\ \diagdown CH_2CH_2 \end{array}$
$\dot{C}H_2CH_2 \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \end{array}$	$\dot{C}H_2CH_2 \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown \end{array}$	δ -Valerolacton	δ -Valerolactam, α -Oxypiperidin, α -Piperidin
γ -Butyrolacton	γ -Butyrolactam, α -Pyrrolidon		

γ -Lactame: γ -Butyrolactam, α -Pyrrolidon $CH_2CO \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown CH_2CH_2 \end{array}$, Schmp. 25 bis 28°, Sdep. 245°, verbindet sich mit Wasser zu einem bei 35° schmelzendem Hydrat $C_4H_7ON + H_2O$. γ -Valerolactam, δ -Methylpyrrolidon $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH(CH_3) \diagdown NH \\ \diagdown CO \end{array}$, Schmp. 37°, unzersetzt destillirbar, geht durch Reducation mit Natrium und Amylalkohol in α -Methylpyrrolidin über (S. 308). (B. 22, 1860, 3338, 2364; 23, 708).

δ -Lactame: δ -Valerolactam, α -Ketopiperidin, α -Oxopiperidin, α -Piperidon $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2CO \diagdown NH \\ \diagdown CH_2CH_2 \end{array}$, Schmp. 39–40°, Sdep. 256° (B. 21, 2242). α -Methyl- δ -valerolactam, β -Methylpiperidon $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH(CH_3)CO \diagdown NH \\ \diagdown CH_2 \end{array}$, Schmp.

53,5–55°. *α*-Aethyl- δ -valerolactam, β -Aethylpiperidon $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$
 Schmp. 68°, Sdep. 140–142° (42 mm) (B. 23, 3694). *α*-Propyl- δ -valerolactam, β -Propylpiperidon $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CO} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$, Schmp. 59°, Sdep. 274°.
 δ -n-Octanolactam, *Homoconiinsäurelactam* $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{---} \text{CH} \end{array} \text{NH} \text{C}_8\text{H}_7$, Schmp. 84–85°.

Während die Amidosäuren nicht giftig sind, liegen in ihren γ - und δ -Lactamen strychninähnliche, heftige Rückenmarks- oder Krampfgifte vor. Wir werden den Verbindungen wieder begegnen als Tetrahydropyrrol- und Piperidinabkömmlingen bei den Pyrrolverbindungen und den Pyridinverbindungen.

B. Ungesättigte Oxysäuren, Oxyolefincarbonsäuren.

Als wichtigste ungesättigte Oxysäure hat man die Oxymethylenessigsäure, früher Formylessigsäure genannt, zu betrachten (vgl. Oxymethylenacetone S. 312). β -Oxyacrylsäure, *Formylessigsäure*, *Oxymethylenessigsäure* $\text{HO.CH}=\text{CH.CO}_2\text{H}$ (frühere Formel $\text{CHO.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), ihr Ester entsteht durch Condensation von Essigester mit Ameisensäureester mittelst Natrium. Er condensirt sich leicht zu *Trimesinsäureester* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (B. 21, 1146). Die Natriumverbindung des β -Oxyacrylsäureesters liefert mit Acetylchlorid ein Acetat $\text{CH}(\text{OCOCH}_3)=\text{CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 126° unter 46 mm, das mit Brom in das Acetat des $\alpha\beta$ -Dibrom- β -oxypropionsäureesters $\text{CH}_3\text{CO.OCHBr.CHBr.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 153–155° (34 mm) übergeht. Hieraus folgt die Constitution des Acetates (B. 25, 1040). Mit conc. SO_4H_2 geht die Formylessigsäure in *Cumalinsäure* (s. d.) über. α -Oxymethylenpropionsäure-, *Methylformylessigsäureester* $\text{HO.CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 160–162°. Acetat, Sdep. 132° (48 mm). β -Oxyisocrotonsäure $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHCO}_2\text{H}$, ist in Form ihrer Ester durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf β -Chlorisocrotonsäure erhalten worden: β -Methoxy-isocrotonsäure $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CHCO}_2\text{H}$, Schmp. 128,5°. β -Aethoxy-isocrotonsäure-aethylester $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 30°, Sdep. 195° (A. 219, 328; 249, 324). Derselbe Ester entsteht, wenn man auf ein Gemisch von Acetessigester und Orthoameisenester Acetylchlorid einwirken lässt (B. 26, 2729).

β -Oxycrotonsäurederivate entstehen aus Natriumacetessigester beim Behandeln mit $\text{Cl.COOC}_2\text{H}_5$, CH_3COCl und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$; als Hauptproduct der Reaction: β -Carbaethoxyloxyerotonsäureester $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 131° (14 mm) (B. 25, 1760). β -Acetyl-oxycrotonsäureester $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCOCH}_3)=\text{CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 98° (12 mm). β -Benzoyloxyerotonsäureester $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 43°. Im Gegensatz zu den neben ihnen entstehenden Isomeren, bei denen die drei Säureradicale an dem α -Kohlenstoffatom stehen, lösen sich die β -Oxyerotonsäureester nicht in Alkalien. Sie werden durch Alkoholate in Acetessigester zurückverwandelt und addiren bei niedriger Temperatur Brom. Ihre Bildung aus Natriumacetessigester spricht für die Formel $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})=\text{CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (S. 367).

Von ungesättigten γ - und δ -Oxysäuren sind die Lactone bekannt, von denen einige durch Destillation von γ -Ketonsäuren erhalten wurden. Aus Laevulinsäure und Acetyllaevulinsäure (S. 373, 374) entstehen:

α -Angelicalacton $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH.CH}_2\text{COO}$, Schmp. 18°, Sdep. 167°. β -Angelicalacton $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, Sdep. 83–84° (25 mm), wandelt sich bei

der Destillation unter gewöhnlichem Druck in α -Angelicalacton allmählich um.

Parasorbinsäure oder **Sorbinöl** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COO}$ oder $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COO}$, Sdep. 221⁰, findet sich im Saft der reifen und unreifen Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) neben Aepfelsäure. Sie ist optisch activ: $[\alpha]_D^{20} = +40,8$, und wirkt energisch emetisch. Durch Erhitzen mit Natronlauge oder Salzsäure geht sie in Sorbinsäure (S. 284) über (B. 27, 344).

Aus Mesitonsäure (S. 375) entsteht das α -Dimethyl- α -angelicalacton, Schmp. 24⁰, Sdep. 167⁰.

Ungesättigte δ -Lactone sind aus der *Cumalinsäure* (s. d.) und der *Isodehydracetsäure* (s. d.) durch Abspaltung von CO_2 erhalten worden.

Cumalin $\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COO}$, Schmp. +5⁰, Sdep. 120⁰ (30 mm), riecht cumarinartig (A. 264, 293).

Mesitenlacton, $\beta\delta$ -Dimethylcumalin $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\cdot\text{COO}$, Schmp. 51,5⁰, Sdep. 245⁰. Durch Erhitzen mit NH_3 geht es in das entsprechende Lactam, das sog. Pseudolutidostyryl, *Mesitenlactam* (S. 358) über.

Ungesättigte Amidosäuren und Hydrazidosäuren.

Ester ungesättigter β -Amidosäuren entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak, sowie von primären und secundären Aminen (B. 18, 619; 25, 777) auf Acetessigester und Monoalkylacetessigester.

β -Amidocrotonsäureester $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 34⁰, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester und geht beim Behandeln mit wässriger Salzsäure wieder in Acetessigester über (A. 236, 292), mit trockener Salzsäure entsteht ein Salz, welches sich bei 130⁰ in NH_4Cl und den Ester einer ungesättigten δ -Lactamecarbonsäure der Pseudolutidostyrylcarbonsäure (s. d.) umsetzt (B. 20, 445, A. 259, 172).

β -Anilidocrotonsäureester $\text{CH}_3\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ein dickes Oel, das auf 200⁰ erhitzt zu γ -Oxychinaldin (s. d.) und *Phenyllutidocarbonsäure* condensirt wird (B. 20, 947, 1398).

Diese ungesättigten β -Amidocrotonsäure-Abkömmlinge zeigen keine Neigung zur Bildung einfacher cyclischer β -Lactame, sondern bei der Condensation entstehen meist unter Mitwirkung zweier Moleküle verwickelter zusammengesetzte Verbindungen. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, sobald man statt des Ammoniaks und der Ammoniakbasen das *Hydrazin* und *Phenylhydrazin* auf Acetessigester einwirken lässt. Die Neigung der primär entstehenden β -Hydrazido-crotonsäure-Abkömmlinge zur Lactambildung unter Abspaltung von Alkohol ist sehr gross. Die so entstehenden Verbindungen hat man *Pyrazolon* derivative genannt. Wollte man für diejenigen Lactame, bei denen der Lactamstickstoff mit einem zweiten Stickstoffatom verbunden ist, einen besonderen Namen einführen, so könnte man sie als *Lactazame* bezeichnen. Zu dieser Körperklasse gehört das *Antipyrin* (s. d.).

β -Hydrazidocrotonsäureester spaltet Alkohol ab und geht in das entsprechende Lactam über:

$$\text{NH}-\text{NH}$$

$$\text{CH}_3\cdot\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CO}$$

β -Phenylhydrazidocrotonsäureester spaltet Alkohol ab und geht in das Lactam über:

$$\text{NH}-\text{NC}_6\text{H}_5$$

$$\text{CH}_3\cdot\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CO}$$

β -Phenylmethylhydrazidocrotonsäureester spaltet Alkohol ab und geht in das Lactazam $\text{CH}_3\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CO} \end{array}$ über, das werthvolle Antipyrin (s. d.) (A. 258, 267; 260, 158).

Lactame ungesättigter δ -Amidosäuren.

α -Pyridon [δ -Amino-pentadiensäurelactam] $\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$, Schmp. 106°, entsteht aus dem Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Cumalinsäure durch Abspaltung von CO_2 (B. 18, 317). Es kann in das geruchlose Aethylimid $\text{CH} \begin{array}{c} \text{CCH} \cdot \text{CO} \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 258°, und in das nach Pyridin riechende α -Aethoxy-pyridin $\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \end{array} \text{N}$, Sdep. 156°, übergeführt werden (B. 24, 3144).

Pseudolutidostyryl [3,5]-Dimethyl- α -pyridon, Mesitenlactam $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{NH}$, Schmp. 180°, Sdep. 305°, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Mesitenlacton und aus den beiden Monocarbonsäuren dieses Lactams durch Abspaltung von CO_2 (A. 259, 168).

8. Aldehydsäuren.

Als Aldehydsäuren bezeichnet man Verbindungen, welche neben den Eigenschaften einer Carbonsäure zugleich die Eigenschaften eines Aldehydes zeigen. Die einfachste derartige Säure ist die Ameisensäure S. 221, die andererseits auch als das erste Glied der homologen Reihe der gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren aufgefasst werden kann und sammt ihren Abkömmlingen unter wiederholter Betonung ihres aldehydischen Charakters vor der Essigsäure und ihren höheren Homologen abgehandelt wurde. Die bekannteste Aldehydcarbonsäure, die Verbindung der Aldehydgruppe CHO mit der Carboxylgruppe COOH ist die Glyoxylsäure, eines der Oxydationsproducte des Aethylenglycols.

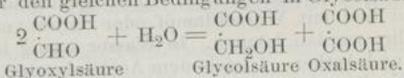
Glyoxylsäure, Glyoxalsäure [*Aethanalsäure*] $(\text{HO})_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wurde 1856 von Debus unter den Oxydationsproducten des Alkohols mit Salpetersäure aufgefunden. Sie kommt in den unreifen Stachelbeeren vor. Wie das Chloralhydrat als Trichloräthylidenglycol $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, ist die krystallisirte Glyoxylsäure als das der Aldehydsäure $\text{CHO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ entsprechende Glycol aufzufassen. Von der Dihydroxylformel der Glyoxylsäure leiten sich auch alle Salze ab, man kann sie daher als Dioxyessigsäure bezeichnen. Wie das Chloralhydrat, so verhält sich auch die Glyoxylsäure in vielen Reactionen wie ein wahrer Aldehyd (B. 25, 3425)

Bildungsweisen. Die Glyoxylsäure entsteht 1) durch Oxydation von Alkohol, Aldehyd und Glycol neben *Glyoxal* (S. 314) und *Glycolsäure* (S. 329); 2) durch Erhitzen von Dichlor- oder Dibromessigsäure auf 230°. 3) Durch Kochen von dichloressigsäurem Silber mit Wasser (B. 14, 578).

Eigenschaften. Sie bildet eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen über Schwefelsäure in rhombischen Prismen, von der Formel $C_2H_2O_4$ (s. o.) krystallisiert. Mit Wasserdampf ist sie unzersetzt destillierbar.

Salze. Ihre Salze sind bei 100° getrocknet nach der Formel $C_2H_3O_4Me$ zusammengesetzt, nur das Ammonsalz scheint die Formel $C_2HO_3NH_4$ zu besitzen. Calciumglyoxalat $(C_2H_3O_4)_2Ca + H_2O$ (oder $+2H_2O$) ist schwer löslich (B. 14, 585).

Verhalten. Die Glyoxylsäure verhält sich wie ein Aldehyd gegen ammoniakalische Silberlösung (S. 189), Alkalidisulfit (S. 190), Hydroxylamin, Phenylhydrazin (B. 17, 577) Thiophenol und Salzsäure (B. 25, 3426). Durch Oxydation geht sie in *Oxalsäure* (s. d.), durch Reduction in *Glycolsäure* und *Traubensäure* $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ über. Beim Kochen wird sie in Glycolsäure und Oxalsäure umgewandelt (B. 13, 1931). Es verläuft die Reaction extramolecular, die sich bei der Umwandlung des Glyoxals unter den gleichen Bedingungen in Glycolsäure intramolecular vollzieht:



Die gleiche Umsetzung erfolgt beim Zusammenwirken der Glycolsäure mit CNH Säure und Salzsäure.

In den durch Condensation von Ameisenester mit Essigester und Monoalkylessigester erhaltenen Säuren wie *Formylessigsäure* $CHO \cdot CH_2CO_2H$, die man früher für β -Aldehydosäuren hielt, hat man ungesättigte β -Oxysäuren: Oxymethylen-carbonsäuren erkannt in der Formylessigsäure: die *Oxymethylenessigsäure* $HO \cdot CH=CHCO_2H$. Diese Oxymethylenfettsäuren wurden mit anderen Oxyolefincarbonsäuren bereits im Anschluss an die Oxyparafincarbonsäuren abgehandelt S. 356.

B. Ungesättigte Aldehydosäuren.

In den Einwirkungsproducten von Chlor und Brom auf Brenzschleimsäure (s. d.) der *Mucochlorssäure* dem Halbaldehyd der *Dichlormaleinsäure* $CHO \cdot CCl=CCl \cdot CO_2H$, Schmp. 125° und der *Mucobromsäure* $CHO \cdot CBr=CBBr \cdot CO_2H$, Schmp. 120° (Beilstein, L. Jackson und Hill) liegen wahrscheinlich Substitutionsproducte der bis jetzt nicht bekannten Säure: $CHO \cdot CH=CH \cdot CO_2H$ vor. Uebrigens ist für diese Säuren auch folgende

Constitutionsformel vorgeschlagen worden: $\begin{array}{c} \text{XC} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{XC} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ (A. 239, 177),

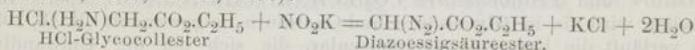
nach welcher dieselben als γ -Oxylactone aufzufassen wären (vgl. γ -Keton-

carbonsäuren). *Acetylmucobromsäure* $\begin{array}{c} \text{BrC} \cdot \text{CHOCO} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ Schmp. 50–51°
BrC \cdot CO

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehydsäuren.

Der merkwürdigste stickstoffhaltige Abkömmling der Glyoxylsäure ist die Diazoessigsäure $N_2CH.CO_2H$. Insofern die Diazoessigsäure zwei doppelt miteinander verbundene Stickstoffatome enthält, kann man sie mit den *aromatischen Diazoverbindungen* (s. Diazobenzol) vergleichen. Allein während bei den aromatischen Diazoverbindungen, die der Diazogruppe $-N=N-$ verbleibenden Valenzen an zwei Atome gebunden sind, haften sie in der Diazoessigsäure an einem Kohlenstoffatom $\begin{matrix} N \\ \parallel \\ N \end{matrix} > CHCO_2H$. In freiem Zustande, aus ihren Salzen durch Mineralsäuren ausgeschieden, erleidet sie sogleich Zersetzung; in ihren Estern und Amidn ist sie ziemlich beständig.

Die Ester der Diazosäuren entstehen durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die HCl Salze der Amidofettsäureester (S. 350) (Curtius, 1883, B. 16, 2230):



Sie bilden gelbe Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruch, die sehr flüchtig sind und mit Wasserdampf oder unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt werden können. In Wasser wenig löslich, mischen sie sich mit Alkohol und Aether. Gleich dem Acetessigester sind sie schwache Säuren, indem der Wasserstoff der CHN_2 Gruppe bei der Einwirkung der Alkoholate durch Alkalimetalle ersetzt werden kann. Durch wässrige Alkalien werden sie allmählich verseift und gelöst, unter Bildung von Salzen $CHN_2.CO_2Me$, die durch Säuren sogleich unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt werden.

Diazoessigsäure-äthylester $CHN_2.CO_2.C_2H_5$, Schmp. -24° , Sdep. 143 bis 144° (120mm), sp. Gew. 1,073 bei 22° , explodirt heftig durch conc. Schwefelsäure, nicht aber durch Stoss oder Schlag. Durch conc. Ammoniak wird er, gleich allen Säureestern, in das Amid, Diazoacetamid $CHN_2.CO.NH_2$ verwandelt, das bei 114° unter Zersetzung schmilzt.

Durch Reduction geht der Diazoessigester in NH_3 und Glycocoll über. Als Zwischenproduct entsteht die nur in Form ihrer Salze beständige *Hydraziessigsäure* $\begin{matrix} NH \\ \parallel \\ NH \end{matrix} > CH.CO_2H$, die durch Säuren in Hydrazin und *Glyoxylsäure* zerfällt (B. 27, 775).

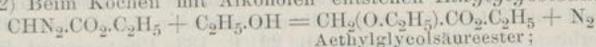
Die Diazofettsäureverbindungen sind überaus reactionsfähig, indem sie den Stickstoff abspalten, an dessen Stelle zwei einwerthige Atome oder Radicale treten.

1) Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren entstehen aus den Diazofettsäureestern die Ester der *Oxyfettsäuren* (Glycolsäuren, S. 324):

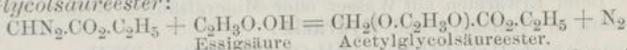


eine Reaction, die zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs der Diazoverbindungen dienen kann.

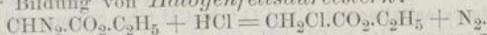
2) Beim Kochen mit Alkoholen entstehen *Alkylglycolsäureester*:



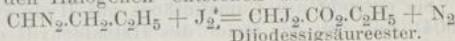
zugleich entsteht hierbei in geringer Menge auch Aldehyd.
3) Durch Erhitzen mit organischen Säuren entstehen Säurederivate der *Glycolsäureester*:



4) Die Halogenwasserstoffsäuren wirken concentrirt schon in der Kälte, unter Bildung von *Halogenfettsäureestern*:



5) Mit den Halogenen entstehen sofort Ester von *Dihalogenfettsäuren*:



In gleicher Weise entsteht aus Diazoacetamid $\text{CHN}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (s. o.) Dijodacetamid $\text{CHJ}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Die Reaction kann zur quantitativen Bestimmung der Diazofettkörper durch Titiren mit Jod dienen (B. 18, 1285).

6) Mit Anilin bilden die Diazofettsäureester *Anilidofettsäureester*, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{R}$.

7) Durch Reduction (mit Zinkstaub und Eisessig) werden sie in *Amidosäuren* zurückverwandelt; als Zwischenproducte entstehen zunächst die wenig beständigen *Hydrazinfettsäureester* (B. 17, 957).

8) Mit Aldehyden reagiren die Diazofettsäureester unter Bildung von *Ketonsäureestern*, wie Benzoylessigsäureester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (B. 18, 2379).

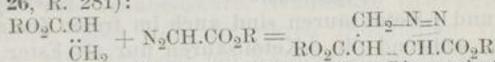
9) Mit Benzol vereinigt sich Diazoessigester zu einem merkwürdigen, mit dem Phenylessigester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ isomeren Körper (B. 18, 2377),

dem wahrscheinlich folgende Constitutionsformel zukommt:

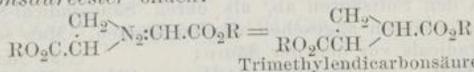
$$\begin{array}{c} \text{CH} & & \text{CH} \\ | & & | \\ \text{H} & \text{C} & \text{H} \\ || & \text{H} & || \\ \text{CH} & & \text{CH} \end{array}$$

wo bei X die Gruppe $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bedeutet.

10) Mit den Estern ungesättigter Säuren: Acrylsäure, Zimmtsäure, Fumarsäure, bilden die Diazoessigester gut krystallisirende Additionsproducte (B. 26, R. 281):



Acrylsäureester Diazoessigester Acrylsäure-Diazoessigsäureester, welche beim Erhitzen den Stickstoff quantitativ abspalten und *Trimethylen-dicarbonensäureester* bilden:

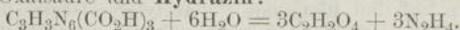


Von den Diazoessigsäureestern aus ist Curtius zu dem Diamid oder Hydrazin $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ (B. 27, 775) und von diesem zu der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H gelangt (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 143).

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Diamids bildete das Polymerisationsproduct der Diazoessigsäure, die sog. Triazoessigsäure, *Triazo-trimethylen-tricarbonensäure* $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \text{N}_2 \cdot \text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{N}_2 \cdot \text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$, deren Natriumsalz

durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf Diazoessigester entsteht und mit $3\text{H}_2\text{O}$ in orangegelben glänzenden Tafeln krystallisirt, die rasch erhitzt bei 152° schmelzen (B. 22, R. 133, 196); sie ist in kaltem Wasser, Aether und Benzol fast unlöslich, löslich in Alkohol und Eisessig. Ihr Natriumsalz ist schwer löslich.

Beim Erwärmen mit Wasser oder Mineralsäuren zerfällt die Triazoessigsäure in Oxalsäure und **Hydrazin**:

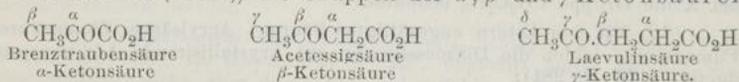


Oxime. Oximidoessigsäure $\text{HO.N}=\text{CHCO}_2\text{H}$, Schmp. $137-138^\circ$ (B. 25, 714). Oximidoacetonitrilacetat $\text{CH}_3\text{CO.ON}=\text{CH.CN}$, Schmp. 46° (B. 25, 912). β -Oximidopropionsäure $\text{HO.N}=\text{CH.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, schmilzt bei $117-118^\circ$ unter Aufschäumen. Sie entsteht aus Cumalinsäure mit Hydroxylamin (A. 264, 286; B. 25, 1904) und ist das Oxim des Halbaldehyds der Malonsäure, der nicht bekannt ist, sondern sich in Oxymethylenessigsäure (S. 356) umlagert.

Hydrazone. Phenylhydrazonglyoxylsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}=\text{CHCO}_2\text{H}$ schmilzt bei 137° unt. Zers. (A. 228, 353). Pyrazolon $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{---} \\ \text{CH.CH}_2\text{CO} \end{array}$, Sdep. 77° , ist das Lactazam (S. 357), welches sich von dem nicht existenzfähigen Halbaldehyd der Malonsäure ableitet. Es entsteht aus der Pyrazolon-3-carbonsäure (vgl. Oxalessigsäure).

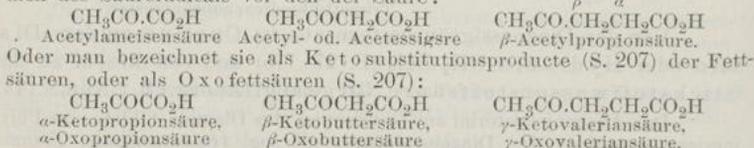
9. Ketonsäuren.

Die Ketonsäuren enthalten ausser der säurebildenden Carboxylgruppe CO_2H noch die Ketongruppe CO , und zeigen daher sowohl den Charakter von Säuren als auch von Ketonen. Man unterscheidet unter den Ketonsäuren, entsprechend der Bezeichnungsweise der monosubstituirten Fettsäuren (S. 268), und der verschiedenen Diketone (S. 315), die Gruppen der α -, β - und γ -Ketonsäuren:

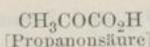


Die α - und γ -Ketonsäuren sind auch im freien Zustande ziemlich beständig, während die β -Ketonsäuren nur als Ester beständig sind und bei ihrer Abscheidung leicht Zersetzung erleiden.

Nomenclatur. Die Benennungen der Ketonsäuren leitet man gewöhnlich von den Fettsäuren ab, als deren Säureradical-Substitutionsproducte die Ketonsäuren angesehen werden können. Man setzt den Namen des Säureradicals vor den der Säure:



Die „Genfer Namen“ werden durch Anhängung des Wortes Säure an den Namen der Ketone gebildet, als deren Oxydationsproducte die Ketonsäuren angesehen werden können:



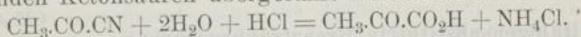
Bildungsweisen. Die beständigeren α -, γ - und δ -Ketoncarbonsäuren können durch Oxydation der ihnen entsprechenden secundären Alkoholsäuren erhalten werden. Andere Bildungsweisen werden bei den einzelnen Klassen der Ketonensäuren abgehandelt.

Umwandlungen. Die Ketonnatur der Ketoncarbonsäuren kommt bei zahlreichen Reactionen zur Geltung, in denen sie das Verhalten von Ketonen (S. 208) zeigen, z. B. werden sie durch nasirenden Wasserstoff in secundäre Alkoholsäuren verwandelt. Sie reagieren ähnlich wie die Ketone mit Alkalidisulfiten, Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

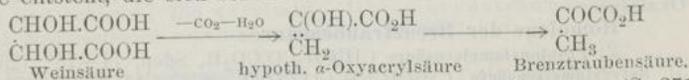
A. Paraffinketoncarbonsäuren.

1) α -Ketonensäuren $\text{R.CO.CO}_2\text{H}$.

In den α -Ketonensäuren ist die Ketongruppe CO direct mit der säurebildenden Carboxylgruppe CO_2H verbunden. Sie können als Verbindungen der Säureradicale mit Carboxyl aufgefasst werden, oder als Derivate der Ameisensäure HCO.OH , in welcher das an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch Säureradicale vertreten ist. Dieser Auffassung entspricht auch ihre allgemeine kernsynthetische Bildungsmethode aus den Cyaniden der Säureradicale (S. 364), welche durch Einwirkung von conc. Salzsäure in die entsprechenden Ketonensäuren übergeführt werden können:

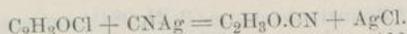


1) **Brenztraubensäure**, *Acetylameisensäure*, [Propanonsäure] $\text{CH}_3\text{CO.CO}_2\text{H}$, Schmp. $+3^\circ$, Sdep. 61° (12 mm), entsteht 1) bei der Destillation von Traubensäure, Weinsäure (Berzelius 1835) und Glycerinsäure. Man stellt sie durch Destillation von Weinsäure für sich (A. 172, 142) oder mit Kaliumbisulfat (B. 14, 321) dar. Man kann sich vorstellen, dass dabei zunächst unbeständige α -Oxyacrylsäure entsteht, die sich sofort in Brenztraubensäure umlagert:

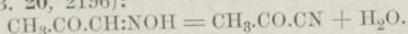


Sie bildet sich ferner 2) aus α -Dichlorpropionsäure (S. 271) beim Erhitzen mit Wasser; 3) aus α -Oxypropionsäure oder gewöhnlicher Milchsäure durch Oxydation mit MnO_4K ; 4) durch Spaltung von *Oxalessigester* $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{CO.CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (s. d.), 5) aus *Acetylcyanid* mittelst concentrirter Salzsäure (S. 364).

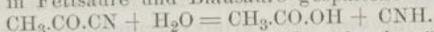
Die Brenztraubensäure bildet eine mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die ähnlich wie Essigsäure riecht und



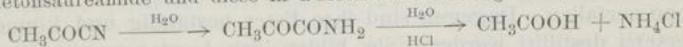
Ferner können sie aus den Aldoximen der α -Aldehydketone durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Essigsäureanhydrid, erhalten werden (S. 320; B. 20, 2196):



Die Säurecyanide sind wenig beständig und werden im Gegensatz zu den Alkylcyaniden oder Fettsäurenitrilen durch Alkalien, wie auch durch Wasser, leicht in Fettsäure und Blausäure gespalten:



Durch conc. Salzsäure dagegen erleiden sie eine ähnliche Umwandlung wie die Alkylcyanide (S. 261), indem sie unter Wasseraufnahme in α -Ketonsäureamide und diese in α -Ketonsäuren übergehen (Claisen):



Acetylcyanid CH_3COCN , Sdep. 93° , wandelt sich beim Aufbewahren oder bei Einwirkung von Kalihydrat oder von Natrium in eine polymere krystallinische Verbindung $(C_2H_3O.CN)_2$, Diacetylcyanid um, welche bei 69° schmilzt und bei 208° siedet; letzteres wird auch durch Einwirkung von Cyankalium auf Essigsäureanhydrid gebildet (B. 18, 256).

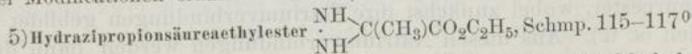
Propionylecyanid $CH_3.CH_2.CO.CN$, Sdep. $108-110^{\circ}$. Dipropionylecyanid $(C_3H_5O.CN)_2$, Schmp. 59° , Sdep. $200-210^{\circ}$ (B. 18, Ref. 140). Butyrylcyanid $C_3H_7.CO.CN$ siedet bei $133-137^{\circ}$; Isobutyrylcyanid $C_3H_7.CO.CN$ bei $118-120^{\circ}$; sie polymerisiren sich leicht zu Dicyaniden.

2) Chlorisonitrosoaceton $CH_3COC(NOH)Cl$, Schmp. 105° , entsteht aus dem Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton: $CH_3.CO.C(=NOH)ONO$ oder $CH_3.CO.C(=NOH)NO_2$ mit Salzsäure (A. 277, 318).

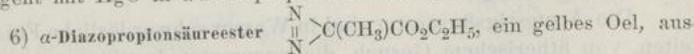
3) Imidobrenztraubensäure $CH_3C(NH)CO_2H$, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure und durch deren Zersetzung eine Picolindicarbonsäure die *Uvitoninsäure* (s. d.); bei der Einwirkung von Anilin eine Chinolincarbonsäure die *Aniluwitoninsäure* (s. d.).

4) α -Oximidofettsäuren oder Oxime der α -Ketonsäuren entstehen 1) durch Einwirkung von NH_2OH auf α -Ketonsäuren und 2) aus Monoalkylacetessigestern (B. 15, 1527) mit salpetriger Säure, wodurch die Acetylgruppe verdrängt wird (B. 11, 693). Durch Essigsäureanhydrid werden die Oximidocarbonsäuren in Säurenitrile übergeführt unter Abspaltung von CO_2 .

α -Oximidopropionsäure $CH_3C=N(OH).CO_2H$, zersetzt sich bei 177° . α -Oximidopropionsäureäthylester $CH_3C=N(OH)CO_2C_2H_5$, Schmp. 94° , Sdep. 238° . α -Oximidobuttersäure $CH_3CH_2C=N(OH)CO_2H$ und andere α -Oximidofettsäuren sind bekannt. Die α -Oximido-dibrombrenztraubensäure ist in zwei Modificationen erhalten worden (B. 25, 904).



(J. pr. Ch. [g], 44, 554) aus Brenztraubensäure und Hydrazin. Der Methyl-ester geht mit H_2O in α -Diazopropionsäuremethyl-ester über.



Alanaäthylesterchlorhydrat.

7) Phenylhydrazon-brenztraubensäure: $CH_3C(N=NHC_6H_5)CO_2H$, schmilzt gegen 192° unter Zersetzung, entsteht nicht nur durch Einwirkung von

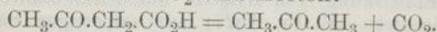
Phenylhydrazin auf Brenztraubensäure (B. 21, 984), sondern auch durch Verseifen des Einwirkungsproductes von Diazobenzolchlorid auf Methylacetessigester (B. 20, 2942, 3398; 21, 15; A. 278, 285).

8) α -Amidothi milchsäure $\text{CH}_3\text{C}(\text{SH})(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, s. S. 342.

β -Ketonsäuren.

Die β -Ketonsäuren, in denen das Ketonsauerstoffatom mit dem zweiten C Atom, von der Carboxylgruppe an gerechnet, verbunden ist (s. S. 362), sind im freien Zustande und in ihren Salzen sehr unbeständig, indem sie beim Erwärmen sogleich in CO_2 und Ketone zerfallen. Dagegen sind ihre Ester beständig und können unzersetzt destillirt werden. Sie bilden das Ausgangsmaterial zu verschiedenartigen Reactionen und sind für die Entwicklung der Kernsynthese (S. 78) organischer Verbindungen von besonderer Bedeutung geworden. Man kann die β -, γ -, δ -Ketoncarbonsäuren auch als Ketone auffassen, in welchen ein Wasserstoffatom durch Carboxyl vertreten ist. Bei den β -Ketoncarbonsäuren, die leicht CO_2 abspalten, stehen CO Gruppe und CO_2H Gruppe an demselben Kohlenstoffatom (vgl. Malonsäure).

Acetessigsäure, Acetylessigsäure, Acetonmonocarbonsäure, β -Keto-buttersäure [3-Butanonensäure] $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, entsteht aus ihren Estern durch Verseifen mit verdünnter Kalilauge in der Kälte, Ausscheiden mit Schwefelsäure und Ausschüteln mit Aether (B. 15, 1871; 16, 830). Ueber Schwefelsäure eingedunstet, bildet sie eine dicke, stark saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Beim Erwärmen spaltet sie sich in CO_2 und Aceton:



Durch salpetrige Säure wird sie sogleich in CO_2 und Isonitrosoaceton (S. 319) zersetzt. Auch ihre Salze sind wenig beständig, können kaum rein abgeschieden werden und erleiden die gleichen Zersetzungen; durch Eisenchlorid werden sie, wie auch die Ester, violett roth gefärbt. Das Na- oder Ca-Salz findet sich zuweilen im Harn (B. 16, 2514).

Die beständigen Ester der Acetylessigsäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$ entstehen durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigsäureester, wobei zunächst ihre Natriumverbindungen gebildet werden (s. u.). Aus diesen Natriumverbindungen werden dann durch Säuren, z. B. Essigsäure, die freien Ester abgeschieden und durch Destillation gereinigt.

Die Acetessigsäureester sind in Wasser schwer lösliche Flüssigkeiten, von ätherischem Geruch, die unzersetzt destilliren.

Die Ester der Acetessigsäure besitzen eigenthümlicher Weise einen säureartigen Charakter; sie lösen sich in Aetzalkalien und

bilden
ersetzt

klären s
bindung
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$
methyl
die β -O-
enthalte
Acetessi
Aethers
stimmt
 CH_2CO_2
dem Na
statt de
offene z

Natrium
gleichze
die Ein
der Ein
Aufklä
licen u

sich zu
die ma

H

ester.
holat
säuree

ester u
die an
gebilde

zurück
Alkoh
Abspa
Molec
der O

der si
Acete

bilden salzartige Verbindungen, in denen ein H Atom durch Metalle ersetzt ist.

Constitution. Verschiedene Reactionen des Acetessigesters erklären sich einfacher, wenn man ihn oder wenigstens seine Natriumverbindung als β -Oxycrotonsäureester $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ beziehungsweise $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ auffasst (S. 356). Allein man hat in den sog. Oxymethylenderivaten (S. 312) Verbindungen kennen gelernt, welche die durch die β -Oxycrotonsäureesterformel dargestellte Atomanordnung $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-$ enthalten und sich überzeugt, dass deren Verhalten völlig von dem des Acetessigesters abweicht. Man hat die physikalischen Eigenschaften des Aethers, seine Refraction (S. 58) und seine Molecularrotation (S. 63) bestimmt und gefunden, dass dieselben nur mit der Ketonformel $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ vereinbar sind. Dagegen ist die Frage, ob nicht vielleicht dem Natriumsalz des Acetessigesters die Formel $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, statt der Formel $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ zukommt, zur Zeit noch als eine offene zu behandeln (vgl. Claisen, A. 277, 162).

Geschichte. 1863 untersuchte Geuther die Einwirkung von Natrium auf Essigester. Unabhängig von Geuther beschäftigten sich fast gleichzeitig Frankland und Duppa im Anschluss an ihre Arbeiten über die Einwirkung von Zink- und Alkyljodiden auf *Oxaläther* (S. 325) mit der Einwirkung von Natrium und Alkyljodiden auf Essigester. Um die Aufklärung der hierbei vor sich gehenden Reactionen machte sich J. Wislicenus besonders verdient, s. A. (1877) 186, 161.

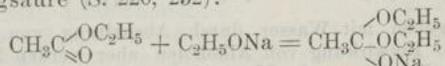
Bei der Unbeständigkeit der β -Ketoncarbonsäuren bedient man sich zum Studium der Umsetzungen stets ihrer beständigen Ester, die man nach folgenden Reactionen bereiten kann:

Bildungsweisen der Acetessigester und ihrer Homologen.

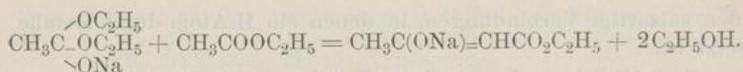
1) Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf Essigester. Ebenso wie auf Essigester wirkt Natrium oder Natriumalkoholat auf Propionsäureester unter Bildung von *α -Propionylpropionsäureester* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Dagegen werden aus Normal-buttersäureester, aus Isobuttersäureester und aus Isovaleriansäureester durch Einwirkung von Natrium nicht die analogen Verbindungen, sondern Oxyalkylderivate höherer Fettsäuren gebildet (B. 22, R. 22).

Die Bildung von Acetessigester aus Essigester führt man zurück auf eine durch Natriumaethylat bewirkte Abspaltung von Alkohol aus zwei Molecülen Essigester. Nach Claisen geht der Abspaltung von Alkohol die Addition von Natriumaethylat an ein Molecül Essigester voraus. Es entsteht zunächst ein Abkömmling der Orthoessigsäure (S. 220, 252):



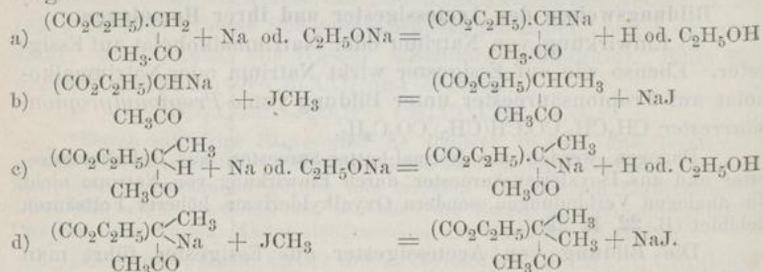
der sich mit einem zweiten Molecül Essigester umsetzt zu Natrium-Acetessigester und Alkohol:



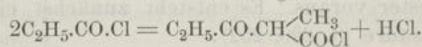
Die zunächst entstehende Verbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})\text{:CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ lagert sich alsdann vielleicht sofort um in die Ketoform: $\text{CH}_3\text{COCHNaCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

2) Umsetzung der Natriumverbindungen der Acetessigester und der Monalkylacetessigester mit Halogenalkylen, besonders Jod- und Bromalkylen.

a) In dem Acetessigester ist nur ein Wasserstoffatom der CH_2 Gruppe durch Natrium ersetzbar. b) Durch doppelten Austausch kann man an Stelle dieses Natriumatoms bei der Einwirkung von Jod- oder Bromalkylen eine Alkylgruppe einführen. c) In den Monalkylacetessigestern ist das zweite noch vorhandene Wasserstoffatom der Methylengruppe der Acetessigester nunmehr ebenfalls durch Natrium ersetzbar geworden. Es entstehen die Natriumverbindungen der Monalkylacetessigester, die d) von neuem beim Zusammentreffen mit Jod- oder Bromalkylen ihr Natriumatom gegen Alkoholradicale austauschen, wodurch Dialkylacetessigester mit gleichen oder ungleichen Alkoholradicalen gebildet werden. Die nachfolgenden Schemata veranschaulichen die besprochenen Reactionen, durch welche man zu zahlreichen β -Ketoncarbonsäureestern gelangt ist:



3) Eine allgemeine Methode zur Synthese von höheren β -Ketoncarbonsäureestern besteht in der Einwirkung von Eisenchlorid auf Fettsäurechloride, wobei zunächst Ketoncarbonsäurechloride gebildet werden:



Diese Chloride geben mit Wasser durch Abspaltung von CO_2 Ketone (S. 207); bei der Einwirkung von Alkoholen aber werden Ketoncarbonsäureester gebildet (Hamonet, B. 22, R. 766). Nach dieser Methode kann man auch aus den höheren Fettsäurechloriden, wie Butyrylchlorid, Oenanthylchlorid: β -Ketoncarbonsäureester bereiten:

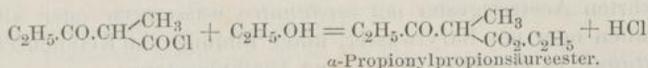
ester:
metalli
ester:
triuma
man n
der w
mit Ca
stellun

es nich
zu den
aequiv
man n
valent
192, 1
triuma

Aether
das m
und m
fläche
einer
als L
verwe
bei ist
ringer
setzen
abhäng
mittel
chen
sich a
dem S
sungs
des h
auf w
einwir
181).

auf A
polym
acetess
Schmp
in das
120—
kalium

Acete
RI



Darstellung des Acetessigesters und der Alkylacetessigester: Man löst in reinem Essigsäureäthylester (2000 Th.) allmählich metallisches Natrium (60 Th.) auf und destillirt den überschüssigen Essigester ab. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Gemenge von Natriumacetessigester mit Natriumäthylat. Die noch flüssige Masse versetzt man mit 50 petiger Essigsäure in geringem Ueberschuss, wobei sich über der wässrigen Lösung der Ester als ein Oel abscheidet, das abgetrennt, mit $CaCl_2$ entwässert und fractionirt wird (A. 186, 214; 213, 137). Die Darstellung der trockenen Natriumverbindung des Acetessigesters s. A. 201, 143.

Zur Darstellung der Alkylacetessigester nach Bildungsweise 2 ist es nicht nöthig, die reinen Natriumverbindungen zu bereiten. Man fügt zu dem Acetessigester die im 10fachen Volum absoluten Alkohols gelöste, äquivalente Natriummenge und dann das Alkyljodid und erwärmt. Will man noch ein zweites Alkyl einführen, so lässt man abermals die äquivalente Natriumalkoholatmenge und das Alkyljodid einwirken (A. 186, 220; 192, 153). Zuweilen eignet sich zu solchen Synthesen an Stelle des Natriumäthylates die Anwendung von festem Aetznatron (A. 250, 123).

Oder man lässt auf den in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Aether, Benzol, Toluol, Xylol, gelösten Acetessigester Natrium einwirken, das man, um es in feiner Vertheilung und mit metallisch völlig blanker Oberfläche zur Reaction zu bringen, mittelst einer Natriumpresse (s. Fig. 10) in die als Lösungs- und Verdünnungsmittel verwendete Flüssigkeit einpresst. Dabei ist es von der grösseren oder geringeren Festigkeit, mit der das zu ersetzende Halogenatom gebunden ist, abhängig, welches indifferente Lösungsmittel man zu wählen hat. Bei manchen derartigen Umsetzungen hat es sich als nöthig erwiesen, tagelang bei dem Siedepunkt des indifferenten Lösungsmittels die Natriumverbindung des betreffenden β-Ketonsäureesters auf das Halogensubstitutionsproduct einwirken zu lassen (vgl. z. B. A. 259, 181).

Durch Einwirkung von Natrium auf Acetonitril in ätherischer Lösung polymerisirt sich dasselbe zu Imidoacetessigsäurenitril $CH_3C(NH)CH_2CN$, Schmp. 52° (S. 264), das mit Salzsäure in das Cyanaceton CH_3COCH_2CN , Sdep. 120–125°, übergeht. Cyanaceton entsteht auch aus Chloraceton mit Cyanalkalium und ist das Nitril der Acetessigsäure (B. 25, 2679) (S. 320).

Umwandlungen der β-Ketonsäureester: 1a) Wie der Acetessigsäureäthylester (S. 366), so zerfallen die mono- und di-

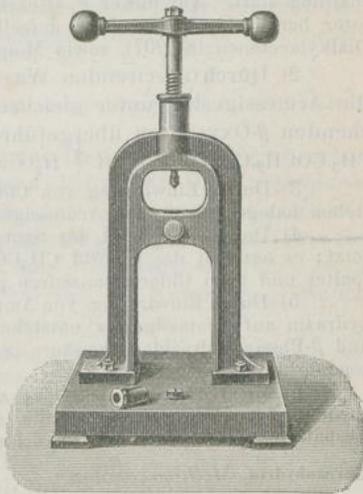
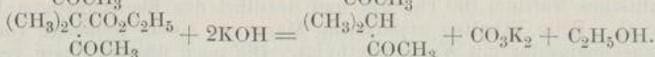
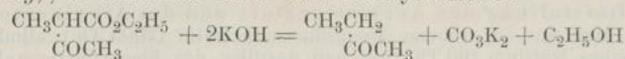
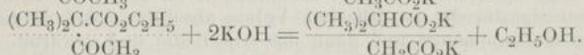
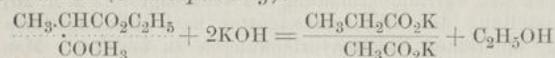


Fig. 10.

alkylieren Acetessigester mit *verdünnten* wässrigen oder alkohol. Alkalien oder mit Barytwasser, unter Bildung von Ketonen (*Ketonspaltung*); es entstehen Mono- und Dialkylacetone:



1b) Zugleich findet noch eine andere Spaltung statt, bei welcher neben Essigsäure: Mono- und Dialkyllessigsäuren (S. 236) gebildet werden (*Säurespaltung*):



Beide Spaltungsreactionen verlaufen meistens gleichzeitig; bei Anwendung von verdünnter Kalilauge oder von Barytwasser überwiegt die Ketonspaltung, während durch sehr concentrirte alkohol. Kalilösung vorwiegend die Säurespaltung bewirkt wird (J. Wislicenus, A. **190**, 276). Beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure (1 Th. Säure mit 2 Th. Wasser) findet unter Entwicklung von CO_2 fast ausschliesslich die Ketonspaltung statt. Auf dieser Spaltbarkeit der Mono- und Dialkylacetessigester beruht die Verwendung derselben zur Gewinnung von Mono- und Dialkylacetonen (S. 207), sowie Mono- und Dialkyllessigsäuren.

2) Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden die Acetessigester, unter gleichzeitiger Verseifung, in die entsprechenden β -Oxysäuren übergeführt (S. 323):

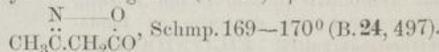


3) Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Acetessigester entstehen halogensubstituirte Acetessigester (S. 372).

4) Durch PCl_5 wird, der Sauerstoff der β -CO Gruppe durch 2Cl ersetzt; es entsteht das Chlorid $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{COCl}$, das leicht Salzsäure abspaltet und zwei Chlorerotonsäuren giebt (S. 279).

5) Durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Hydrazin und Phenylhydrazin auf Acetessigester entstehen β -Amido-, β -Anilido-, β -Hydrazido- und β -Phenylhydrazidoerotonsäure (S. 357), Substanzen, die sich leicht zu condensiren vermögen.

6) Mit Hydroxylamin bilden alle Acetessigester Ester der entsprechenden β -Isonitrosofettsäuren, die aus ihren Salzen abgeschieden unter Abspaltung von Wasser in Anhydride übergehen (S. 320): β -Oximidobuttersäureanhydrid, *Methisoxazolone*



7) Mit salpetriger Säure geben die nicht alkylierten Acetessigester Isonitrosoverbindungen $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{R}$, welche leicht in Isonitrosoaceton, CO_2 und Alkohole zerfallen. Die Monoalkyl-acetessigester bilden mit salpetriger Säure unter Verdrängung der Acetylgruppe α -Isonitrosofettsäuren (S. 365), während aus den freien Monoalkylacetessigsäuren direct unter Abspaltung von CO_2 Isonitrosoketone (S. 319) gebildet werden.

8) In ähnlicher Weise wie salpetrige Säure wirken auf Acetessigester auch Benzoldiazosalze (B. 21, 549).

9) Besonders wichtig ist ferner die Vereinigung von Acetessigester mit Harnstoff unter Abspaltung von Wasser zu **Methylurazil** $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_2$ $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}\text{CO}$ (s. d.), dem Ausgangskörper zur Synthese der Harnsäure (s. d.).

10) Mit Amidinen setzt sich Acetessigester zu Pyrimidinderivaten um (S. 266).

Kernsynthetische Reactionen.

1) Durch Erhitzen wandelt sich der Acetessigester in Dehydracetessigsäure (s. d.), das δ -Lacton einer ungesättigten δ -Oxy-diketoncarbonsäure, um.

2) Durch concentrirte Schwefelsäure wird Acetessigester in Iso-dehydracetessigsäureester (s. d.) übergeführt, in das δ -Lacton einer ungesättigten δ -Oxy-dicarbonensäure.

3) Blausäure verbindet sich mit Acetessigester zu dem Halbnitril der α -Methyläpfelsäure (s. d.).

Noch weit zahlreicher sind die kernsynthetischen Reactionen der Natriumacetessigester und der Kupferacetessigester.

4) Dass die Natriumacetessigester zum Aufbau der Mono- und Dialkylacetessigester und damit auch zur Gewinnung von Mono- und Dialkylacetonen, sowie Mono- und Dialkylacessigsäuren verwendet werden können, wurde bereits mehrfach erörtert.

5) Behandelt man Natriumacetessigester mit Jod, so entsteht Diacetbernsteinsäureester $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (s. d.).

6) Mit Chloroform geht der Natriumacetessigester in Oxyvitinsäure $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2)(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$ über.

Ferner setzt sich der Natriumacetessigester mit Monochloracetone, mit Chloreyan, mit Säurechloriden wie *Acetylchlorid*, *Chlorameisenester*, *Phosgen*, sowie mit monohalogen-substituirten Fettsäureestern, mit monohalogen-substituirten Dicarbonsäureestern u. s. w. um. In manchen Fällen, z. B. bei der Umsetzung mit Phosgen hat sich die Anwendung des *Cu-Acetessigesters* als vortheilhaft erwiesen (B. 19, 19).

Hervorgehoben soll hier werden, dass bei der Einwirkung von Säurechloriden, z. B. von Chlorkohlensäureester auf Natriumacetessigester, die $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ Gruppe des Chlorkohlensäureesters theils an Kohlenstoff des Acetessigesters tritt, einen Ketondicarbonsäureester $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bildend, theils an Sauerstoff des Acetessigesters, wodurch ein gemischter Kohlensäureester $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ entsteht. Man unterscheidet die beiden Producte auch als C -Carboxaethylderivat und das O -Carboxaethylderivat des Acetessigesters. Auf Grund dieser Thatsachen, denen sich einige ähnliche Thatsachen zur Seite stellen, ist man unsicher, ob man dem Natriumacetessigester die C -Natriumformel $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNaCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder die O -Natriumformel $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ beizulegen hat. (vgl. S. 367).

Mit Aldehyden condensirt sich der Acetessigester zu Diketondicar-

bonsäureestern, z. B. mit Formaldehyd zu 1,3-Diacetylglutarsäureester (B. 26, 1087).

8) Mit Aldehydammoniak condensiren sich zwei Molecüle Acetessigester zu einem Dihydropyridinderivate, dem Dihydrocollidindicarbonsäureester $C_5H_2N(CH_3)_3(CO_2C_2H_5)_2$ (s. d.).

Acetessigsäureaethylester, *Acetessigester*, $CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 181° (760 mm) und 72° (12 mm), bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,0256 bei 20°. Er ist in Wasser wenig löslich und destillirt leicht mit Wasserdämpfen. Durch Eisenchloridlösung wird er violett gefärbt. Beim Kochen mit wässrigen Alkalien oder Säuren wird er in Aceton, CO_2 und Alkohol gespalten. Ausser durch Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat auf Acetessigsäureaethylester entsteht er durch theilweise Zersetzung des *Acetondicarbonsäureester* (s. d.) $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2COCH_2CO_2C_2H_5$.

Der Natriumacetessigsäureaethylester $CH_3COCHNaCO_2C_2H_5$ oder $CH_3C(ONa)=CHCO_2C_2H_5$ krystallisirt in langen Nadeln. Der Cu-Acetessigester $(C_6H_9O_3)_2Cu$ entsteht, wenn eine Kupferacetatlösung mit einer alkoholischen Acetessigesterlösung versetzt und die nöthige Menge Ammoniak hinzugefügt wird.

Von den zahlreichen β -Ketonsäureestern werden im Nachfolgenden einige aufgezählt:

Acetessigsäuremethylester, Sdep. 169—170°. **Methylacetessigsäure-methylester** $CH_3COCH(CH_3)CO_2CH_3$, Sdep. 177°; **Aethylester**, Sdep. 187°. **Aethylacetessigsäuremethylester** $CH_3CO \cdot CH(C_2H_5)CO_2C_2H_5$, Sdep. 190°; **Aethylester**, Sdep. 198°. **Dimethylacetessigester** $CH_3COC(CH_3)_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 184°. **Propionylpropionsäureester**, *Methylpropionyllessigester* $CH_3CH_2COCH(CH_3)CO_2C_2H_5$, Sdep. 196—197°. **Diaethylacetessigester**, Sdep. 218°. **n-Propylacetessigester**, Sdep. 208—209°. **Methylaethylacetessigester**, Sdep. 198°.

Halogensubstituirte β -Ketonsäureester.

Durch Einwirkung von Chlor allein oder bei Gegenwart von Sulfurylchlorid auf Acetessigester werden die Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe, sowie der CH_3 Gruppe durch Chlor ersetzt. Dabei wird zuerst ein Wasserstoffatom der CH_2 Gruppe substituirt, während Brom zuerst die CH_3 Gruppe angreift (A. 278, 61).

α -Chloracetessigester $CH_3CO \cdot CHCl \cdot CO_2C_2H_5$, Sdep. 109° (10 mm), riecht stechend. **α -Bromacetessigester** $CH_3CO \cdot CHBr \cdot CO_2C_2H_5$, Sdep. 90—100° (20 mm), aus Kupferacetessigester und Brom, der sich allmählich (B. 27, 355) in γ -Bromacetessigester $CH_2Br \cdot CO \cdot CH_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 125° (8—10 mm) umlagert.

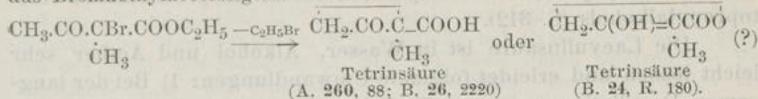
Die Constitution beider Verbindungen wurde durch Condensation mit Thioharnstoff zu den entsprechenden Thiazolderivaten festgestellt.

$\alpha\alpha$ -Dichloracetessigester $CH_3COCCl_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 205°, wird durch Salzsäure in α -Dichloraceton $CH_3COCHCl_2$, CO_2 und Alkohol, durch Alkalien aber in Dichloressigsäure und Essigsäure gespalten. **$\alpha\alpha$ -Dibromacetessigester**, flüssig, bildet das Dioxim $CH_3C(NO_2)C(NO_2)CO_2C_2H_5$, Schmp. 142°.

$\alpha\gamma$ -Dibromacetessigester $CH_2Br \cdot CO \cdot CHBrCO_2C_2H_5$, Schmp. 45—49°.

Die Monoalkylacetessigester liefern mit Brom Monobrom- und Dibromabkömmlinge. Aus den Monobromderivaten entstehen nach Demar-

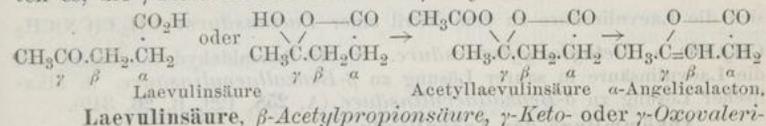
çay (B. 13, 1479, 1870) unter Abspaltung von Bromäthyl beim Erhitzen für sich oder mit Wasser eigenthümliche Säuren, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist: **Tetrinsäure** aus Brom-methylacetessigester; **Pentinsäure** aus Bromäthylacetessigester:



Die Dibromderivate liefern mit alkoholischem Kali die sog. Oxytetrinsäure, Oxytetrinsäure u. s. w., in denen Gorbow (B. 21, R. 180) Homologe der Fumarsäure erkannte. Oxytetrinsäure ist *Mesaconsäure* (S. 455), Oxytetrinsäure: *Aethylfumarsäure* (S. 456) u. s. w.

γ-Ketoncarbonsäuren.

Die γ-Ketoncarbonsäuren unterscheiden sich von den β-Ketoncarbonsäuren dadurch, dass sie beim Erhitzen nicht CO₂, sondern H₂O abspalten und in ungesättigte γ-Lactone übergehen. Durch Reduction entstehen aus ihnen γ-Oxysäuren, die leicht gesättigte γ-Lactone liefern. Sehr bemerkenswerth ist die Bildung ausgezeichnet krystallisirender Acetylverbindungen beim Behandeln der γ-Ketoncarbonsäuren mit Essigsäureanhydrid. Diese Reaction, ferner die Bildung ungesättigter γ-Lactone bei der Destillation befürworten es, die γ-Ketoncarbonsäuren als γ-Oxylactone aufzufassen:



CH₂COO, Schmp. 32,5°, Sdep. 144° (12 mm), 239° unter gewöhnlichem Druck, wobei eine geringe Zersetzung stattfindet. Die Laevulinsäure ist mit der Methylacetessigsäure isomer, welche auch Acetpropionsäure bezeichnet werden kann. Sie entsteht aus den *Hexosen* (s. d.) beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, leichter aus Laevulose — daher der Name — als aus Dextrose. Zu ihrer Darstellung erhitzt man Rohrzucker oder Stärke mit Salzsäure (B. 19, 707, 2572; 20, 1775, A. 227, 99). Ihre Constitution folgt aus ihrer indirecten Synthese: Man bereitet aus Natriumacetessigester und Chloräthyläther den Acetbernsteinsäureester, der sich beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in Laevulinsäure verwandelt unter Entwicklung von CO₂ (Conrad, A. 188, 223):

$$\text{CH}_3\text{CO.CHNa} \xrightarrow{\text{CICH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5} \text{CH}_3\text{CO.CHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$$

CO₂C₂H₅ CO₂C₂H₅ CO₂

Ferner entsteht sie aus Methylglutolactonsäure $\text{CO}_2\text{H} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \text{---} \text{CO} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2$
 mit conc. SO_4H_2 und durch Oxydation des ihr entsprechenden β -Acetopropylalkohols (S. 312).

Die Laevulinsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und erleidet folgende Umwandlungen: 1) Bei der langsamen Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt sie in Wasser, α - und β -Angelicalacton (S. 356). 2) Durch Erhitzen mit HJ Säure und Phosphor auf 150—200° wird die Laevulinsäure in *n*-Valeriansäure verwandelt. 3) Durch Einwirkung von Natriumamalgame entsteht das Natriumsalz der γ -Oxyvaleriansäure, welche in freiem Zustande ausgeschieden γ -Valerolacton bildet (S. 340). 4) Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wird die Laevulinsäure theils zu Essigsäure und Malonsäure, theils zu Bernsteinsäure und CO_2 oxydirt.

5) Brom führt die Laevulinsäure in Bromsubstitutionsproducte S. 375 über, 6) Jodsäure in *Bijodacetacrylsäure*. 7) Mit P_2S_5 liefert die Laevulinsäure *Thiotolen* $\text{C}_4\text{H}_9\text{S} \cdot \text{CH}_3$ (s. d.). Ueber das Verhalten von Laevulinsäure gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin s. stickstoffhaltige Abkömmlinge der γ -Ketonsäuren.

Kernsynthetische Reactionen: 8) Mit Blausäure verbindet sich die Laevulinsäure zu dem Nitril einer *Lactonsäure*: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}$, s. *Methyloxyglutarisäure*. 8) Mit Benzaldehyd condensirt sich die Laevulinsäure in saurer Lösung zu β -Benzallaevulinsäure, in alkalischer Lösung zu δ -Benzallaevulinsäure (A. 258, 129, B. 26, 349).

Abkömmlinge der Laevulinsäure.

Laevulinsäures Calcium $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Silbersalz $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{Ag}$, krystallinisch, schwer löslich. Laevulinsäuremethylester $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3$, Sdep. 191°, Aethylester, Sdep. 200°. Besonders bemerkenswerth ist die

Acetyllaevulinsäure, γ -Acetoxy- γ -valerolacton $\text{CH}_3\text{COO} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \text{---} \text{CO} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$

Schmp. 78°, sie entsteht aus Laevulinsäure und Essigsäureanhydrid, aus laevulinsäurem Silber und Acetylchlorid, aus Laevulinsäurechlorid und Silberacetat, aus α -Angelicalacton und Essigsäure. Die letztere Bildungsweise, sowie die Bildung von α - und β -Angelicalacton beim Erhitzen der Acetyllaevulinsäure lassen sich am einfachsten unter Annahme der obigen Constitutionsformel verstehen (A. 256, 314). Laevulinsäurechlorid, γ -Chlorvalerolacton $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}$, Sdep. 80° (15 mm); entsteht durch Addition von HCl an α -Angelicalacton und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Laevulinsäure (A. 256, 334). Laevulinsäureamid, γ -Amidovalerolacton $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}$, aus Laevulinsäureester und aus α -Angelicalacton und NH_3 (A. 229, 249).

Homologe Laevulinsäuren entstehen aus Homologen des Acetbernsteinsäureesters; β -Methyllaevulinsäure, β -Acetbittersäure $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}$

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. -12° , Sdep. 242° . α -Methylaevulinsäure, β -Acetylisobuttersäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 248° . α -Aethylaevulinsäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. $250-252^\circ$.

Mesitonsäure, α -Dimethylaevulinsäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 74° , Sdep. 138° (15 mm), entsteht aus dem Additionsproduct von Salzsäure an Mesityloxyd durch Behandlung mit Cyankalium und Verseifen des Nitrils mit Salzsäure (A. 247, 99), sowie durch Erhitzen von Mesitylsäure (s. d.) mit Salzsäure (B. 25, R. 905). Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert die Mesitonsäure: Dimethylmalonsäure.

Homolaevulinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $32-33^\circ$, aus $\beta\gamma$ -Dibromcapronsäure (A. 268, 69), neben einem Oxycaprolacton.

Halogensubstituirte γ -Ketonsäuren.

Genau untersucht sind einige gebromte Laevulinsäuren:

α -Bromlaevulinsäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $79-80^\circ$, aus β -Acetacrylsäure und HBr, liefert beim Kochen mit Wasser α -Hydroxylaevalinsäure (s. d.). β -Bromlaevulinsäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 59° , wurde beim Bromiren von Laevulinsäure und aus dem Additionsproduct von Brom an α -Angelicalacton (S. 357) mit Wasser erhalten. Sie geht mit Sodalösung in α -Hydroxylaevalinsäure und β -Acetacrylsäure über. Mit NH_3 liefert sie Tetramethylpyrazin, mit Anilin: Py-2,3-Dimethylindol (B. 21, 3360).

$\alpha\beta$ -Dibromlaevulinsäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 108° , aus β -Acetacrylsäure mit Br_2 . $\beta\delta$ -Dibromlaevulinsäure $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $114-115^\circ$, entsteht beim Bromiren von Laevulinsäure. Sie liefert beim Kochen mit Wasser Diacetyl (S. 316) und Glyoxylpropionsäure (s. d.) $\text{HOOC}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; mit conc. NO_3H : Dibromdinitromethan und Monobrombernsteinsäure (B. 26, 2216).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der γ -Ketonsäuren.

1) Einwirkung von Hydrazin NH_2NH_2 : Laevulinsäurehydrazonester $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NNH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 82° . Beim Erhitzen bildet sich aus diesem Ester ein Lactazam (S. 357): das 3-Methylpyridazol $\text{CH}_3\text{C}(\text{=N}\cdot\text{NH})\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}$, Schmp. 94° (B. 26, 408).

2) Einwirkung von Phenylhydrazin $\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$: Auch hier entsteht zunächst ein Hydrazon, das beim Erhitzen in ein Lactazam übergeht. Laevulinsäurephenylhydrazon $\text{CH}_3\text{C}(=\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 108° . 3-Methyl-*r*-phenylpyridazol $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NNC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$, Schmp. 81° (B. 22, R. 673). Schmilzt man das Laevulinsäurephenylhydrazon mit Chlorzink, so geht es in Dimethylindoleessigsäure $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{C}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_3 \end{matrix}$ über. Phenylhydrazonmesitonsäure, Phenylhydrazon- α -dimethylaevulinsäure $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NNHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $121,5^\circ$. 3-Methyl-1-dimethyl-*r*-phenylpyridazol $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NNC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, Schmp. 84° (A. 247, 105).

3) Einwirkung von Hydroxylamin: Laevulinsäureoxim $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $95-96^\circ$ (B. 25, 1930). Durch concentrirte

SO_4H_2 lagert sich dieses Oxim in Succinmethyimid $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{NCH}_3$ um (S. 440).

δ -Ketoncarbonsäuren u. a. m.

Derartige Säuren sind aus Acetylglutarsäuren erhalten worden. Dieselben entstehen aus Acetylglutarsäureestern (s. d.) durch Abspaltung von CO_2 , sie liefern durch Reduction δ -Lactone (S. 341).

γ -Acetylbuttersäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 13° , Sdep. 275° , entsteht auch durch Oxydation von γ -Acetobutylalkohol (S. 312). γ -Acetyl- γ -acetylbuttersäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 173 — 174° (10 mm); 279 — 281° (760 mm).

Ketostearinsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CO}[\text{CH}_2]_8\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 76° , entsteht aus Stearolsäure (S. 281) mit conc. Schwefelsäure. Oxim, ölförmig, spaltet sich mit conc. Schwefelsäure in Pelargonsäure (S. 245), *n*-Octylamin, Sebacinsäure und *n*-Aminonansäure (B. 27, 173), wodurch die Constitution der Stearolsäure und der Oelsäure (S. 281) bewiesen wird. Ketobehensäure (B. 27, 176).

B. Ungesättigte Ketoncarbonsäuren. Olefinketoncarbonsäuren.

β -Ketoncarbonsäuren: Aethyliden-acetessigester $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix}$, Sdep. 211° , entsteht aus Aethylaldehyd und Acetessigester mit HCl (A. 218, 172).

γ -Ketoncarbonsäuren: β -Acetylaerylsäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 125° , wird aus β -Bromlaevulinsäure (S. 375) neben β -Hydroxyläevulinsäure, sowie aus Chloralaceton (S. 311) mit Sodälösung erhalten. Sie geht durch Reduction in Laevulinsäure (S. 373) durch Addition von Brom und BrH in β -Dibrom- bzw. α -Bromlaevulinsäure über (A. 264, 234).

β -Trichloracetylaerylsäure, Trichlorphenomalsäure $\text{CCl}_3\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ oder $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COO}$, Schmp. 131° , entsteht aus Benzol durch ClO_3K und SO_4H_2 (A. 223, 170; 239, 176). Sie zerfällt mit Barytwasser in CHCl_3 und Maleinsäure und geht mit Essigsäureanhydrid in Acetyltrichlorphenomalsäure $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OCOCH}_3)\cdot\text{CH}=\text{CHCOO}$, Schmp. 86° (A. 254, 152) über. Perchloracetylaerylsäure $\text{CCl}_3\text{COC}=\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 83 bis 84° , (B. 26, 511) und andere gechlorte Acetylaeryl- und Acetyl-methacrylsäuren (B. 26, 1670) wurden nach vorausgegangener Chlorirung durch Aufspaltung von Benzolderivaten erhalten.

β -Acetyl-dibromacrylsäure $\text{CH}_3\text{COCBr}\cdot\text{CBr}\cdot\text{COOH}$ oder $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CBr}=\text{CBr}\cdot\text{COO}$, Schmp. 78 — 79° , aus α -Tribromthiotolen mit Salpetersäure. Ihr auffallend kleines Leitungsvermögen befürwortet die Lactonformel (B. 24, 77; 26, R. 16).

δ -Ketoncarbonsäuren. Gechlorte δ -Ketoncarbonsäuren sind aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins erhalten worden, z. B. Trichloracetyltrichlorcrotonsäure $\text{CCl}_3\text{CO}\cdot\text{CCl}=\text{CH}\cdot\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ u. a. s. B. 26, 317, 504, 1666.

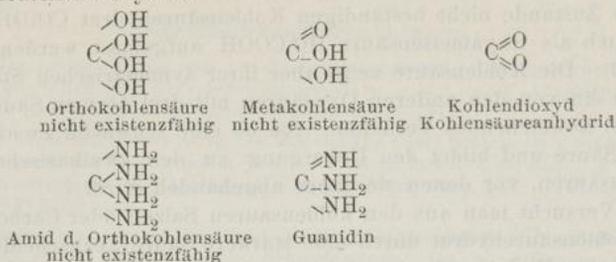
Die Kohlensäure und ihre Abkömmlinge.

Die Salze und Ester der Kohlensäure leiten sich von dem in freiem Zustande nicht beständigen Kohlensäurehydrat $\text{CO}(\text{OH})_2$ ab, das auch als Oxyameisensäure $\text{HO}.\text{COOH}$ aufgefasst werden kann (S. 223). Die Kohlensäure zeigt aber ihrer symmetrischen Structur wegen ein von den anderen Oxysäuren mit drei Atomen Sauerstoff (S. 322) abweichendes Verhalten. Sie ist eine schwache zweibasische Säure und bildet den Uebergang zu den zweibasischen Dicarbonsäuren, vor denen sie daher abgehandelt wird.

Versucht man aus den kohlensauren Salzen oder Carbonaten das Kohlensäurehydrat durch eine stärkere Säure abzuscheiden, so spaltet das Hydrat, wie dies fast immer geschieht, wenn zwei Hydroxyle an demselben Kohlenstoffatom stehen, ein Molecül Wasser ab und es entsteht das bereits, ebenso wie die Carbonate, in der anorganischen Chemie abgehandelte Kohlendioxyd CO_2 , das Anhydrid der Kohlensäure (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 252). Die Carbonate erinnern im Verhalten an die *Sulfite*, das Kohlendioxyd an das *Schwefeldioxyd* oder *Schwefligsäure-anhydrid*.

Jede Kohlenstoffverbindung, die ein Kohlenstoffatom mit einem Sauerstoffatom in doppelter Bindung enthält, kann man auffassen als das Anhydrid einer ihr entsprechenden Dihydroxylverbindung (vgl. S. 185, 220). Die Kohlensäurehydratformel $\text{C}=\text{O}(\text{OH})_2$ kann man als die Formel eines Anhydrides der Verbindung $\text{C}(\text{OH})_4$ ansehen. Natürlich wird eine Verbindung dieser Form ebenso wenig beständig sein wie die Orthoameisensäure $\text{HC}(\text{OH})_3$ (S. 220). Aber Ester, die sich von der Formel $\text{C}(\text{OH})_4$ ableiten, sind in der That darstellbar, es sind die sog. Orthokohlensäureester. Im weiteren Sinn können wir daher alle Methanderivate, bei denen die vier Wasserstoffe durch vier einwerthige Elemente oder Reste ersetzt sind als Abkömmlinge der Orthokohlensäure auffassen, z. B. *Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajod- und Tetrafluormethan*. Tetrachlormethan wäre im Sinne dieser Auffassung das Chlorid der Orthokohlensäure. Allein diese Verbindungen sind früher bereits abgehandelt worden (S. 103). Dagegen werden im Nachfolgenden als Abkömmlinge der Orthokohlensäure: Chlorpikrin CCl_3NO_2 , Brompikrin, CBr_3NO_2 , Bromnitroform $\text{CBr}(\text{NO}_2)_3$ und Tetranitromethan oder Nitrokohlenstoff $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ abgehandelt. Der Tetraamidokohlenstoff ist nicht bekannt, es tritt vielmehr bei den Reactionen, bei denen man sein Entstehen erwarten könnte, Ammoniak aus und es bildet sich das Guanidin, das zu dem hypothetischen Tetraamidokohlenstoff, dem Amid der Orthokohlensäure in

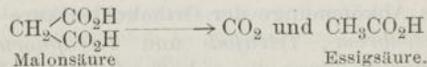
ähnlichem Verhältniss steht, wie das Metakohlensäurehydrat zu dem Orthokohlensäurehydrat:



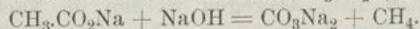
Kohlenoxyd CO, das erste Oxydationsproduct des Kohlenstoffs wurde im Anschluss an die Ameisensäure (S. 232) abgehandelt.

Kohlendioxyd CO₂ ist das letzte Verbrennungsproduct des Kohlenstoffs, in welches unter den geeigneten Bedingungen der Kohlenstoffgehalt jeder organischen Substanz umgewandelt werden kann. In Form von CO₂ wird der Kohlenstoff bei der quantitativen Analyse der Kohlenstoffverbindungen bestimmt (S. 3).

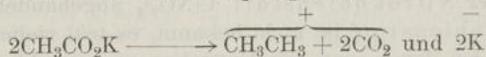
Auf eine Bildungsweise der Kohlensäure, die für die organische Chemie von besonderer Bedeutung ist, sei an dieser Stelle hingewiesen. Man kann den Carbonsäuren, d. h. den Säuren, welche die Carboxylgruppe $\text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \end{array} \text{H}$ enthalten, CO₂ entziehen, wobei Wasserstoff an die Stelle der Carboxylgruppe tritt. Diejenigen Polycarbonensäuren, welche zwei oder mehr Carboxylgruppen mit demselben Kohlenstoffatom verbunden enthalten, spalten beim Erhitzen leicht CO₂ ab, um in Carbonsäuren überzugehen, bei denen jede übrigbleibende Carboxylgruppe an einem besonderen Kohlenstoffatom steht, z. B.:



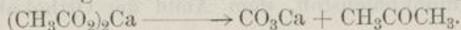
Monocarbonensäuren, bezw. ihren Alkalisalzen kann man CO₂ durch Erhitzen mit NaOH entziehen als CO₃Na₂ (S. 77):



Aus conc. Lösungen der Alkalisalze von Carbonsäuren wird durch den elektrischen Strom CO₂ abgeschieden (S. 78), z. B.:

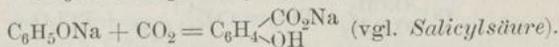
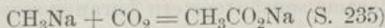


Calciumsalze mancher Carbonsäuren zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von Calciumcarbonat in Ketone, z. B.:



Diese und ähnliche Reactionen, bei denen sich CO_2 aus organischen Verbindungen in glatter Weise abspaltet, sind für die Bildung verschiedener Körperklassen von hervorragender Bedeutung.

Den Reactionen, bei denen sich CO_2 abspaltet, steht die CO_2 Aufnahme einiger organ. Alkaliverbindungen gegenüber: Kernsynthesen, bei denen Carbonsäuren entstehen:

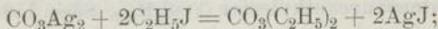


Ester der Metakohlensäure oder gewöhnlichen Kohlensäure.

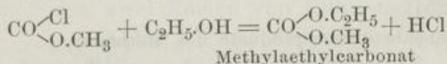
Die **primären Ester** der Kohlensäure sind in freiem Zustande nicht beständig. Das Baryumsalz der Methylkohlensäure erhielten Dumas und Peligot beim Einleiten von Kohlensäure in eine methylalkoholische Lösung von wasserfreiem Baryt (A. 35, 283).

Das Kaliumsalz der **Aethylkohlensäure** $\text{CO} \begin{array}{l} \text{O.C}_2\text{H}_5 \\ \text{OK} \end{array}$ scheidet sich beim Einleiten von CO_2 in die alkoholische Lösung von Kaliumalkoholat in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Durch Wasser werden diese Salze in Carbonat und Alkohol zerlegt.

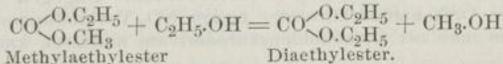
Die **neutralen Ester** entstehen 1) bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf kohlen-saures Silber:



ferner 2) durch Einwirkung der Chlorkohlensäureester (S. 381) auf Alkohole, wobei auch gemischte Ester erhalten werden können:



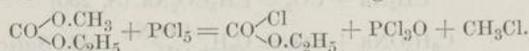
Hierbei zeigt es sich, dass beim Erwärmen die höheren Alkohole aus den gemischten Estern die niederen Alkohole zu verdrängen vermögen:



Die Reaction muss daher, zur Gewinnung der gemischten Ester, bei niedriger Temperatur ausgeführt werden.

Für die Natur der entstehenden Körper ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Alkylgruppen eingeführt werden, ob man z. B. vom Chlorameisensäure-methylester ausgehend Aethylalkohol einwirken lässt, oder umgekehrt auf Chlorameisensäure-aethylester mit Methylalkohol reagiert; in beiden Fällen bildet sich derselbe Kohlensäure-methylaethylester (B. 13, 2417). Es findet hierdurch die *Gleichwerthigkeit* der Kohlenstoffaffinitäten, welche schon früher vielfach durch directe Versuche, so an den gemischten Ketonen, erwiesen war, eine weitere Bestätigung (vgl. S. 26).

Die neutralen Kohlensäureester sind ätherisch riechende Flüssigkeiten, die sich in Wasser leicht lösen. Mit Ausnahme des Dimethyl- und des Methyläthylesters sind alle leichter als Wasser. Mit Ammoniak bilden sie zunächst die Carbaminsäureester (S. 388) und dann Harnstoff. Durch Erhitzen mit PCl_5 wird eine ihrer Alkylgruppen, und zwar bei den gemischten Estern stets die niedrigere, unter Bildung von Chlorameisensäureestern herausgenommen:

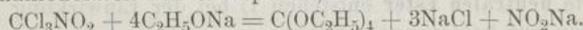


Kohlensäuredimethylester $\text{CO}(\text{OCH}_3)_2$, Sdep. 91°, entsteht auch aus Chlorameisensäureester mit Bleioxyd. **Methyläthylester** $\text{CH}_3\text{OCOOC}_2\text{H}_5$, Sdep. 109°. **Äthylester** $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 126°, bildet sich auch aus Oxal säureäthylester unter Entwicklung von CO beim Erwärmen mit Natrium oder Natriumalkoholat. **Methylpropylester**, Sdep. 131°.

Glycolcarbonat, Kohlensäureäthylenester $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ Schmp. 39°, Sdep. 236°, aus *Glycol* und *Phosgen* COCl_2 .

Orthokohlensäureabkömmlinge (S. 377).

Orthokohlensäureester oder vierbasische Kohlen säureester (Bassett, A. 132, 54) entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chlorpikrin, z. B.:



Orthokohlensäureäthylester $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Sdep. 158—159°, besitzt einen ätherischen Geruch und geht mit Ammoniak erhitzt in Guanidin (S. 401) und Alkohol über. Der **Propylester** $\text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_4$, siedet bei 224°, der **Isobutylester** bei 245°; der **Methylester** scheint nicht darstellbar zu sein (Ann. 205, 254).

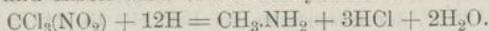
Die Perhalogensubstitutionsproducte des Methans:

Tetrafluor-, Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajodmethan CJ_4 , die zu der Kohlensäure in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie Fluoroform, Chloroform, Bromoform und Jodoform zur Ameisensäure, sind schon früher S. 103 abgehandelt worden. Dagegen sollen im Anschluss an die Orthokohlensäureester einige NO_2 Verbindungen besprochen werden, die man als Orthokohlensäurederivate auffassen kann.

Nitroabkömmlinge der Orthokohlensäure.

Chlorpikrin, Nitrochloroform $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$, Sdep. 112°, spec. Gew. 1,692 bei 0°, entsteht häufig bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gechlorte Kohlenstoffverbindungen, wie Chloral, ferner auch bei der Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk auf Nitrokörper wie Pikrinsäure und Nitromethan, auch aus Knallquecksilber (S. 412). Man stellt es durch Einwirkung von Chlorkalk (10 Th.), der mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt wird, auf Pikrinsäure oder [2,4,6]-Trinitrophenol $\text{C}_6\text{H}_2[1]\text{OH}[2,4,6](\text{NO}_2)_3$ (1 Th.) dar (A. 139, 111).

Es besitzt einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Bei raschem Erhitzen explodirt es. Bei der Einwirkung von Essigsäure und Eisen wird es zu Methylamin reducirt:



Beim Behandeln mit Alkalisulfit geht es in Formyltrisulfosäure (S. 231), mit Ammoniak in Guanidin (S. 402) über.

Brompikrin $\text{CBr}_3(\text{NO}_2)$, Schmp. $+10^\circ$, kann unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillirt werden und entsteht ähnlich dem Chlorpikrin durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Calciumhypobromit (Calciumhydrat und Brom), ferner durch Einwirkung von Brom auf Nitromethan (S. 157). Es ist dem Chlorpikrin sehr ähnlich.

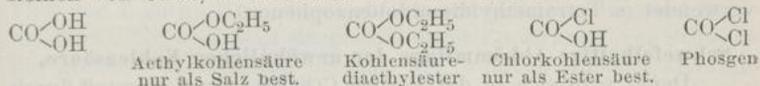
Bromnitroform, *Bromtrinitromethan* $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Br}$, Schmp. $+12^\circ$, entsteht, wenn man ein Gemenge von Nitroform (S. 231) mit Brom einige Tage im Sonnenlicht stehen lässt; schneller durch Eintragen von Brom in die wässrige Lösung des Quecksilbersalzes von Nitroform. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unzersetzt.

Tetranitromethan, *Nitrokohlenstoff* $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, Schmp. $+13^\circ$, Sdep. 126° , wird durch Erwärmen von Nitroform mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel; leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist sehr beständig und explodirt nicht beim Erhitzen, sondern destillirt.

Chloride der Metakohlensäure oder gewöhnlichen Kohlensäure.

1. Chlorkohlensäureester.

Von einer zweibasischen Säure leiten sich theoretisch zwei Reihen von Salze, zwei Reihen von Ester und zwei Chloride ab:



Das primäre Chlorid der Kohlensäure, die Chlorkohlensäure, ist nicht bekannt, sie spaltet zu leicht HCl ab, wohl aber kennt man die Ester der Chlorkohlensäure, welche bei der Einwirkung von Alkoholen auf das secundäre Chlorid der Kohlensäure auf das Phosgen oder Kohlenoxychlorid gebildet werden (Dumas 1833). Man bezeichnet die Chlorkohlensäureester häufig als Chlorameisensäureester, weil man sie auch als Ester des Chlorsubstitutionsproductes der Ameisensäure auffassen kann:



Man gewinnt sie am besten durch Eintragen des Alkohols in flüssiges, stark gekühltes Phosgen (B. 18, 1177). Es sind flüchtige, heftig riechende Flüssigkeiten, die durch Wasser zersetzt werden. Mit wasserfreien Alkoholen erhitzt, bilden sie die neutralen Kohlensäureester. Da

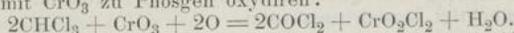
in ihnen die Gruppe COCl enthalten ist, wie im Acetylchlorid CH_3COCl , so wirken sie ähnlich wie Fettsäurechloride.

Der **Methylester** ClCO_2CH_3 siedet bei $71,4^\circ$, der **Aethylester** $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ bei 93° , sp. Gew. 1,14396 (15°), der **Propylester** bei 115° , der **Iso-butylester** bei $128,8^\circ$, der **Isoamylester** bei 154° (B. 13, 2417; 25, 1449).

Perchlorkohlensäureaethylester Cl.CO.OCCl_5 , Schmp. $26-27^\circ$, Sdep. $209-210^\circ$ unter gewöhnlichem Druck, $83-84^\circ$ (10 mm), sp. Gew. 1,73702, ist isomer mit Perchloressigsäuremethylester (S. 270, A. 273, 56).

2. Carbonylchlorid, Phosgenas, Kohlenoxychlorid COCl_2 , Sdep. $+8^\circ$, ist von Davy 1812 zuerst erhalten worden durch Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlicht, daher der Name Phosgen von $\varphi\omega\varsigma$ Licht und $\gamma\epsilon\rho\omega\omega$ erzeugen, abgeleitet.

Ferner entsteht es beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch Antimonpentachlorid. Bemerkenswerth ist das Entstehen des Phosgens bei der Einwirkung von Luft im Tageslicht auf Chloroform. Man kann das Chloroform auch mit CrO_3 zu Phosgen oxydiren:



Bequemer stellt man Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff (100 cem) und 80 pctigem „Oleum“ einer SO_3 haltigen Schwefelsäure (120 cem) dar (B. 26, 1990), wobei das SO_3 in Pyrosulfurylchlorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ übergeht.

Technisch bereitet man das Phosgen nach Paternò, indem man die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor durch Kohle vermittelt.

Es ist ein farbloses Gas, das sich in einer Kältemischung zu einer Flüssigkeit verdichtet. Umwandlungen: 1) Mit Wasser zersetzt es sich in CO_2 und 2HCl . 2) Mit Alkoholen liefert es Chlorkohlensäureester und Kohlensäureester. 3) Mit Salmiak sog. Harnstoffchlorid. 4) Mit Ammoniak Harnstoff. Das Phosgen ist in zahlreiche kernsynthetische Reactionen eingeführt, so wird es in der Farbstofftechnik zur Darstellung von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen verwendet (s. Tetramethyldiamidobenzophenon).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der gewöhnlichen Kohlensäure.

Denkt man sich in der Formel $\text{CO}(\text{OH})_2$ den Sauerstoff durch Schwefel ersetzt, so erhält man:

- | | |
|---|--|
| 1. $\text{CO} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ Thiokohlensäure
Kohlenmonothiolsäure | 2. $\text{CS} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ Sulfkohlensäure
Thionkohlensäure |
| 3. $\text{CO} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$ Dithiokohlensäure
Kohlendithiolsäure | 4. $\text{CS} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ Sulftiokohlensäure
Thiokohlenthioisäure |
| 5. $\text{CS} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$ Trithiokohlensäure. | |

In den Namen ist der doppelt gebundene Schwefel mit Sulf- oder Thion, der einfach gebundene mit Thio oder Thiol bezeichnet.

Die freien Säuren sind nicht bekannt oder sehr unbeständig, wohl aber kennt man zahlreiche Abkömmlinge, Salze, Ester, Amide. Der Thiokohlensäure, der Sulfkohlensäure und der Dithiokohlen-

säure entspricht als Anhydrid oder Sulfanhydrid: das Kohlenoxysulfid COS.

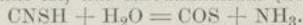
Zu der Sulftiokohlensäure und der Trithiokohlensäure steht der Schwefelkohlenstoff CS_2 in ähnlichem Verhältniss wie das Kohlendioxyd zu der gewöhnlichen Kohlensäure.

Dem Phosgen entspricht das Thiophosgen $CSCl_2$.

Die beiden Anhydride: COS und CS_2 werden zuerst abgehandelt, alsdann die Salze und Ester der oben aufgeführten 5 Säuren, an die sich das Thiophosgen und die geschwefelten Abkömmlinge der Chlorkohlensäureester schliessen.

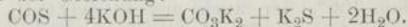
Kohlenoxysulfid COS (C. v. Than 1867) findet sich in Mineralquellen (z. B. in den Schwefelwassern von Harkány und Paráđ in Ungarn) und entsteht durch folgende Reactionen: 1) Beim Durchleiten von Schwefeldampf und Kohlenoxyd durch eine glühende Röhre.

2) Durch Erhitzen von CS_2 mit SO_3 . 3) Durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Cds bei $260-280^\circ$ (B. 24, 2971). 4) Durch Einwirkung von Fettsäuren (S. 259) oder 5) von Schwefelsäure, die mit dem gleich grossen Volum Wasser verdünnt ist, auf Rhodankalium (B. 20, R. 550):



Um es zu reinigen, leitet man es in alkoholische Kalilösung und zerlegt 6) das ausgeschiedene Kaliumsalz der Aethylthiokohlensäure C_2H_5OCOSK mit verdünnter Salzsäure.

Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses Gas, von schwachem eigenthümlichem Geruch, das sich leicht entzündet und mit Luft explosive Gemenge bildet. Es löst sich im gleichen Volum Wasser; durch Alkalien wird es zersetzt nach der Gleichung:



Schwefelkohlenstoff, Kohlendisulfid, Sdep. 47° , CS_2 wurde 1796 von Lampadius zuerst erhalten, als er Schwefelkies mit Kohle destillirte. Er wird jetzt dargestellt durch Einwirkung von Schwefel auf glühende Kohlen und ist eine der wenigen Kohlenstoffverbindungen, die durch unmittelbare Vereinigung von Kohlenstoff mit anderen Elementen entstehen.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1,297 bei 0° . Um den käuflichen Schwefelkohlenstoff zu reinigen, destillirt man ihn über Quecksilber oder Quecksilberchlorid; er besitzt alsdann nur einen sehr schwachen Geruch. In Wasser nahezu unlöslich, mischt er sich mit Alkohol und Aether. Er dient als vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, fette Oele und Harze und wird zum Vulkanisiren des Kautschuks verwendet. Mit Wasser bildet er in der Kälte ein Hydrat $2CS_2 + H_2O$, das bei -3° wieder zerfällt.

Zum Nachweis geringer Mengen von Schwefelkohlenstoff führt man ihn mittelst alkoholischer Kalilösung in *xanthogensaures Kalium*

und dann in das Kupfersalz über (S. 385). Noch empfindlicher ist die Bildung der hellrothen Verbindung von CS_2 mit Triäthylphosphin $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ (S. 173; B. 13, 1732). Vgl. auch die Senföureaction S. 416.

Mit H_2S zusammen über glühendes Kupfer geleitet, geht CS_2 in Methan (S. 74) über. Gegen trockene Halogene ist der Schwefelkohlenstoff ziemlich beständig, so dass man ihn bei der Addition von Halogenen an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen häufig als Lösungsmittel verwendet. Dagegen wird er von Chlor in *Thiophosgen*, bei Gegenwart von Jod in *Perchlormethylmercaptan* (S. 386), $\text{Cl}_3\text{C.SCl}$ und S_2Cl_2 , schliesslich in CCl_4 (S. 104) umgewandelt. Mit Alkoholaten liefert er *xanthogensaure Salze* (s. o.).

Thiokohlensäuren. Die Salze und Ester dieser in freiem Zustand sämmtlich sehr unbeständigen Säuren entstehen 1) durch Vereinigung der Anhydride CO_2 , COS , CS_2 mit a) Alkali- oder Erdalkalisulfiden, b) mit Alkalimercaptiden, c) der beiden letzteren mit Alkoholaten. 2) Durch Umsetzung der so gewonnenen Salze mit Halogenalkylen und Alkylendihalogeniden. 3) Durch Einwirkung von Alkoholen und Alkoholaten, Mercaptanen und Alkalimercaptiden auf die Chloride: COCl_2 , $\text{Cl.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (S. 381), CSCl_2 und $\text{Cl.CS}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (S. 386).

Monothiokohlensäuren:

1. **Aethylthiokohlensäure**, *Kohlenmonothiolsäure* HS.CO.OH . Ihr Kaliumsalz $\text{KS.COOC}_2\text{H}_5$ entsteht 1) aus den Aethylxanthogensäureestern mittelst alkoholischen Kalis (S. 385), 2) aus CO_2 mit Kaliummercaptid. Es bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Mit Aethyljodid liefert es Aethylthiokohlensäure-aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.COOC}_2\text{H}_5$, Sdep. 156° , der auch aus $\text{ClCO.O.C}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Zn}$ gebildet wird. Durch Alkalien zerfällt er in Carbonat, Alkohol und Mercaptan (B. 19, 1227).

2. **Sulfkohlensäure**, *Thionkohlensäure* HO.CSOH . Ihr Aethylester $\text{CS(O.C}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. $161-162^\circ$, entsteht aus CSCl_2 und Natriumalkoholat; ferner durch Destillation von $\text{S}_2(\text{CS.O.C}_2\text{H}_5)_2$. Eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die mit alkoholischem Ammoniak in Alkohol und Rhodanammonium CN.S.NH_4 zerfällt.

Dithiokohlensäuren.

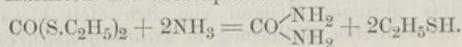
3. **Dithiokohlensäure**, *Kohlendithiolsäure* CO(SH)_2 . Die freie Säure ist nicht bekannt. **Dithiokohlensäuremethylester** $\text{CO(SCH}_3)_2$, Sdep. 169° und **Dithiokohlensäureaethylester**, Sdep. 196° , entstehen: 1) bei der Einwirkung von Carbonylchlorid COCl_2 auf Mercaptide:



ferner 2) aus den Thiocyanäureestern (den Rhodanalkylen, S. 415) beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure:

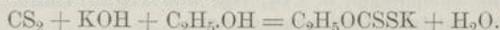


Sie bilden knoblauchartig riechende Flüssigkeiten. Durch alkoholisches Ammoniak werden sie ähnlich den Kohlensäureestern gespalten, unter Bildung von Harnstoff und Mercaptanen:

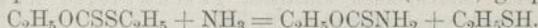


Dithiokohlensäureäthylenester $\text{CO} \begin{array}{l} \text{---S---CH}_2 \\ \text{---S---CH}_2 \end{array}$, Schmp. 31° , aus Trithiokohlensäureäthylenester (s. u.).

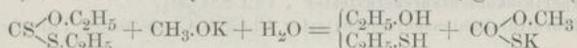
4. Sulftiokohlensäure, Thionkohlenstoffsäure HOCSSH , die freie Säure existirt ebenfalls nicht, von ihr leiten sich die von Zeiss 1824 entdeckten Salze der **Xanthogensäuren** R.O.CS.SMe ab, die durch Umsetzung von CS_2 mit einer alkoholischen Alkalilauge entstehen z. B. das in seideglänzenden gelben Nadeln krystallisirende **Aethylxanthogensäure Kalium**:



Aus den Lösungen der Alkalisalze werden durch Kupferoxydsalze gelbe Kupfersalze der Xanthogensäuren gefällt; dieser Eigenschaft verdankt die Säure ihren Namen, der von $\xi\alpha\rho\theta\acute{o}\varsigma$ gelb abgeleitet ist. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Salze entstehen Ester der Xanthogensäuren, in Wasser unlösliche, knoblauchähnlich riechende Flüssigkeiten. Durch Ammoniak werden sie in Mercaptane und Sulfcarbaminsäureester (S. 387) gespalten:



Durch Alkohole werden, unter Abspaltung von Mercaptan und Alkohol, Salze der Alkylthiokohlensäure (S. 384) gebildet (B. 13, 530):

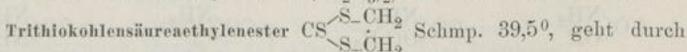
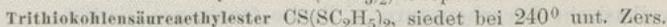
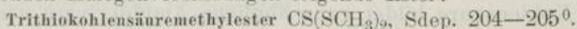


Aethylxanthogensäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS.SH}$ wird aus ihren Salzen durch verdünnte Schwefelsäure als eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit abgeschieden, welche sich schon gegen 25° in Alkohol und CS_2 zersetzt.

Sulfcarboxaethyl-disulfid $(\text{S.CSOC}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 28° , entsteht aus dem Kaliumsalz mit alkoh. Jodlösung wie aus Thiacetsäure *Acetyl-disulfid* (S. 258).

Aethylxanthogensäureäthylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSSC}_2\text{H}_5$, Sdep. 200° , farbloses Oel. **Methylxanthogensäure-äthylester** $\text{CH}_3\text{O.CS.S.C}_2\text{H}_5$ und **Aethylxanthogensäure-methylester** $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS.S.CH}_3$ sieden beide bei 184° ; sie unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak und Natriumalkoholat (s. o.).

5. Trithiokohlensäure CS(SH)_2 wird aus ihren Alkalisalzen, den Einwirkungsproducten von Schwefelkohlenstoff auf Alkalisulfide, durch Salzsäure als rothbraune, ölige Flüssigkeit gefällt, die in Wasser unlöslich und sehr unbeständig ist. Aus den Alkalisalzen entstehen mit den entsprechenden Halogenverbindungen folgende Ester:



Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in *Dithiokohlensäureäthylenester* (s. o.) über.

Chloride der geschwefelten Kohlensäuren: Thiophosgen, Thio-carbonylchlorid CSCl_2 , Sdep. 73° , spec. Gew. 1,508 (15°), entsteht durch Einwirkung von Chlor auf CS_2 und beim Erhitzen von CS_2 mit PCl_5 im

zugeschmolzenen Rohr auf 200°: $CS_2 + PCl_5 = CCl_2 + PCl_3S$. Am leichtesten gewinnt man es aus *Perchlormethylmercaptan* $CSCl_4$ (s. u.) durch Reduction mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure (B. 20, 2380; B. 21, 102): $CSCl_4 + SnCl_2 = CS_2 + SnCl_4$, nach welchem Verfahren es technisch dargestellt wird.

Es bildet eine stechend riechende, rothe Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist. Beim Stehen im Sonnenlicht verwandelt es sich in die polymere krystallinische Verbindung $C_2S_2Cl_4 = Cl.CS.S.CCl_3$, *Perchlor-dithiokohlensäuremethylester* (s. u.), die bei 116° schmilzt und bei 180° wieder in Thiophosgen übergeht (B. 26, R. 600). Durch Kochen mit Wasser zerfällt Thiophosgen in CO_2 , H_2S und $2HCl$. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht Rhodanammonium.

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf secundäre Amine (1 Mol.) entstehen zunächst Dialkyl-sulfcarbaminchloride:

$CSCl_2 + NH(C_2H_5)_2 = Cl.CSN(C_2H_5)_2 + HCl$,
welche mit einem zweiten Molekül des Amins *Tetraalkylirte Sulfharnstoffe* bilden (B. 21, 102).

Durch Einwirkung von Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht Thiobenzophenon (B. 21, 337).

Durch Umsetzung von Phosgen und Thiophosgen mit Alkoholen beziehungsweise Mercaptanen entstehen geschwefelte Abkömmlinge der Chlorkohlensäureester (S. 381).

Chlorkohlenthioisäureäthylester . . $ClCOS_2H_5$.

Chlorthionkohlensäureäthylester . $Cl.CSOC_2H_5$.

Chlorperthiokohlensäureäthylester . $Cl.CSSC_2H_5$.

Perchlordithiokohlensäuremethylester $Cl.CSSCCl_3$ (s. unter Thiophosgen).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Orthokohlensäure.

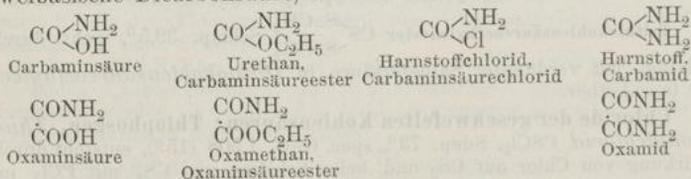
Perchlormethylmercaptan CCl_3SCl , Sdep. 147°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf CS_2 und bildet eine hellgelbe Flüssigkeit, die durch $SnCl_2$ zu Thiophosgen (s. o.) reducirt wird. Durch Salpetersäure geht sie in

Trichlormethylsulfosäurechlorid CCl_3SO_2Cl , Schmp. 135°, Sdep. 170° über, das auch aus CS_2 bei der Einwirkung von feuchtem Chlor entsteht. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt einen campherartigen, durchdringenden Geruch. Mit Wasser geht das Chlorid in die

Trichlormethylsulfosäure $CCl_3.SO_3H + H_2O$, zerfließliche Krystalle über, die durch Reduction: $CHCl_2.SO_3H$ Dichlormethylsulfosäure, $CH_2Cl.SO_3H$ Monochlormethylsulfosäure und CH_3SO_3H (S. 152) liefert.

Amidderivate der Kohlensäure.

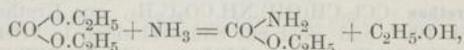
Die Kohlensäure bildet ganz ähnliche Amidderivate wie eine zweibasische Dicarbonsäure, z. B. die Oxalsäure (S. 428):



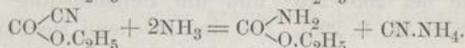
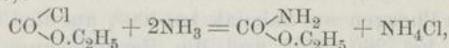
Carbaminsäure, Amidoameisensäure $H_2N.COOH$ ist in freiem Zustand nicht darstellbar. Ihr Ammoniumsalz $H_2N.COONH_4$, entsteht durch unmittelbare Vereinigung von CO_2 mit $2NH_3$ und ist daher im käuflichen Ammoniumcarbonat vorhanden. Es bildet eine weisse Masse, die bei 60° in $2NH_3$ und CO_2 zerfällt, welche beim Abkühlen sich wieder vereinigen. Die wässrige Lösung wird durch Salze der Erd- und Schwermetalle nicht gefällt; erst beim Erhitzen werden Carbonate ausgeschieden, indem das carbaminsaure Ammonium durch Anfnahme von Wasser in kohlen-saures Ammonium übergeht. Erhitzt man carbaminsaures Ammonium im zugeschmolzenen Rohr auf $130-140^\circ$, so entsteht durch Abspaltung von Wasser Harnstoff $CO(NH_2)_2$.

Die Ester der Carbaminsäure, Urethane genannt, entstehen

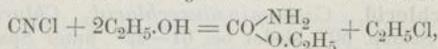
1) bei der Einwirkung von Ammoniak bei gew. Temperatur auf Kohlensäureester:



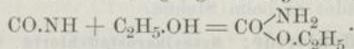
und 2) auf die Ester der Chlorkohlensäure (S. 381) und der Cyankohlensäure (S. 429):



Ferner 3) beim Einleiten von Cyanchlorid in Alkohole:

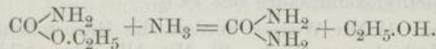


und 4) durch directe Vereinigung von Cyansäure mit Alkoholen:



Bei überschüssiger Cyansäure bilden sich hierbei zugleich Allophansäureester (S. 394).

Die Urethane sind krystallinische, flüchtige Körper, die sich in Alkohol, Aether und Wasser lösen. Auf ihre ätherische Lösung wirkt Natrium unter Wasserstoffentwicklung ein; aus Urethan entsteht wahrscheinlich Natriumurethan $NHNa.COOC_2H_5$ (B. 23, 2785). Durch Alkalien werden sie in Kohlensäure, Ammoniak und Alkohole zerlegt. Beim Erhitzen mit Ammoniak bilden sie Harnstoff:

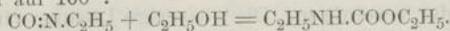


Umgekehrt entstehen beim Erhitzen von Harnstoff, oder leichter von salpetersaurem Harnstoff mit Alkoholen wieder Urethane.

Urethan, Carbaminsäureäthylester $NH_2CO_2C_2H_5$, Schmp. 50 bis 51° , Sdep. 184° , bildet grosse Tafeln. Methyl ester Schmp. 52° , Sdep. 177° , Propylester Schmp. 53° , Sdep. 195° . Allylester $NH_2COOC_3H_5$, Schmp. 21° , Sdep. 204° . Acetylurethan $CH_3CONH.CO_2C_2H_5$, Schmp. 78° , Sdep. 130° (72 mm) aus Urethan mit Acetylchlorid. In ihm lässt sich H durch Na

ersetzen. Aus der Natriumverbindung entstehen mit Jodalkylen: Alkylacetylurethane (B. 25, R. 640).

Alkylcarbaminsäureester entstehen, wenn man bei den Urethanbildungsweisen 1) und 2) S. 387 Ammoniak durch primäre und secundäre Amine ersetzt. 3) Beim Erhitzen von *Isocyan säureestern* (S. 400) mit Alkoholen auf 100°:



4) Aus *Alkylharnstoffchloriden* (s. u.) und Alkoholen:



Methylcarbaminsäure-äthylester $\text{CH}_3\text{NH.COOC}_2\text{H}_5$, Sdep. 170°.

Äthylcarbaminsäure-äthylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH.COOC}_2\text{H}_5$, Sdep. 175°.

Äthylurethan $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO.NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$, Schmp. 113°, aus Äthylendiamin und $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (B. 24, 2268).

Derivate der Carbaminsäure mit *zweiwerthigen* Radicalen entstehen durch Vereinigung der Carbaminsäureester mit Aldehyden:

Äthylidendiurethan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{HN.CO.O.C}_2\text{H}_5)_2$, aus Urethan und Acetaldehyd. Glänzende Nadeln, die bei 126° schmelzen (B. 24, 2268).

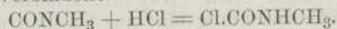
Chloral-urethan $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH}).\text{NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus Urethan und Chloral, schmilzt bei 103° und geht mit Säurechloriden in *Trichloräthylidendiurethan* $\text{CCl}_3\text{CH:NCOOC}_2\text{H}_5$, Schmp. 143° über (B. 24, 1803).

Harnstoffchloride, Carbaminsäurechloride entstehen durch Einwirkung von Phosgen auf Salmiak bei 400°, auf die Chlorhydrate primärer Amine bei 260–270° und die Benzollösung secundärer Amine (B. 20, 858; 21, R. 293). Sie sind stechend riechende Verbindungen:



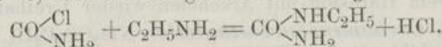
Harnstoffchlorid, Carbaminsäurechlorid, Chlorkohlensäureamid Cl.CO.NH_2 , Schmp. 50°, siedet bei 61–62° unter Spaltung in HCl und *Isocyan säure* CONH , die sich theilweise zu *Cyamelid* polymerisirt. Dieselbe Veränderung erleidet es beim Stehen.

Monoalkylharnstoffchloride: **Methylharnstoffchlorid** ClCONHCH_3 , Schmp. 90°, Sdep. 93–94°. **Äthylharnstoffchlorid** $\text{Cl.CONHC}_2\text{H}_5$, Sdep. 92°. Diese Verbindungen sieden scheinbar unzersetzt, in der That erleiden sie eine Spaltung in HCl und Isocyan säureester, die sich beim Abkühlen wieder miteinander verbinden:

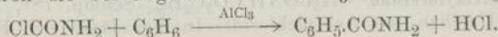


Dialkylharnstoffchloride: **Dimethylharnstoffchlorid** $\text{Cl.CON}(\text{CH}_3)_2$, Sdep. 150°. **Diäthylharnstoffchlorid** $\text{Cl.CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 190–195°, entsteht auch aus Diaethylxaminsäure mit PCl_5 .

Verhalten. 1) Mit Wasser werden die Harnstoffchloride in CO_2 und Ammoniumchlorhydrat zerlegt. 2) Mit Alkoholen bilden sie *Urethane* (S. 387). 3) Mit Aminen gehen sie in *alkylirte Harnstoffe* über:



Kernsynthetische Reactionen: 4) Mit Benzol und Phenoläthern reagieren sie bei Gegenwart von AlCl_3 unter Bildung von Säureamiden:



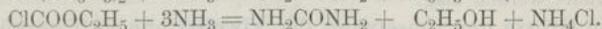
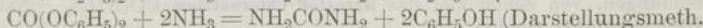
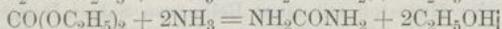
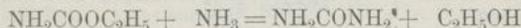
Carbamid, Harnstoff, $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, Schmp. 132—133°. Der Harnstoff wurde von 1773 von Rouelle im Harn entdeckt und 1828 durch Wöhler (Pogg. A. (1825) 3, 177; (1828) 12, 253) aus isocyan-saurem Ammonium zuerst synthetisch dargestellt, eine folgenreiche Entdeckung, welche bewies, dass organische Verbindungen wie die anorganischen künstlich aus den Elementen aufgebaut werden können (S. 1). Der Harnstoff findet sich im Harn der Säugethiere, und wird aus dem durch Eindampfen concentrirten Harn mit Salpetersäure als Nitrat abgeschieden. In kleinen Mengen ist er auch im Harn der Vögel und Reptilien enthalten. Ein erwachsener Mensch sondert im Durchschnitt täglich 30 g Harnstoff aus, dessen Bildung auf der Zersetzung von Eiweissstoffen beruht. Der Harnstoff ist isomer mit dem Isuret oder Methenylamidoxim (S. 229) $\text{NH}_2 \cdot \text{CH} = \text{NOH}$.

Künstlich entsteht der Harnstoff 1) durch eine intramoleculare Atomverschiebung, beim Eindampfen einer Lösung von isocyan-saurem Ammonium:

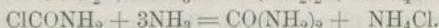
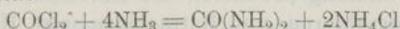


Man verdampft ein Gemenge der wässrigen Lösungen von cyan-saurem Kalium (S. 407) und Ammoniumsulfat (in aequivalenten Mengen); aus der concentrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten Kaliumsulfat. Dasselbe wird abfiltrirt, die Lösung verdampft und dem Rückstand der Harnstoff durch heissen Alkohol entzogen.

Ferner entsteht er nach den allgemeinen Bildungsweisen für Säureamide: 2) Durch Einwirkung von Ammoniak auf a) Carbaminsäureester oder Urethane, b) Kohlensäurealkylester, c) geschmolzenen Kohlensäurephenylester (B. 17, 1286) und d) auf Chlorkohlensäureester. Die unter b, c und d genannten Verbindungen gehen zunächst in Carbaminsäureester über:



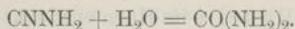
3) Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen und Harnstoffchlorid:



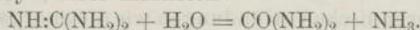
4) Durch Erhitzen von carbaminsaurem oder thiocarbaminsaurem Ammonium auf 130—140°.

Durch die beiden folgenden Bildungsweisen ist der Harnstoff genetisch mit dem Cyanamid und Guanidin verknüpft:

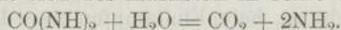
5) Bei Einwirkung geringer Mengen Säuren geht *Cyanamid* in Harnstoff über:



6) Aus *Guanidin* entsteht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser Harnstoff:

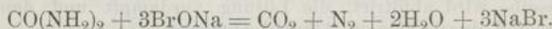


Der Harnstoff krystallisirt in langen rhombischen Prismen oder Nadeln und besitzt einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Man kann ihn leicht durch Umkrystallisiren aus Amylalkohol völlig rein erhalten (B. 26, 2443). Er löst sich in 1 Th. kalten Wassers und in 5 Th. Alkohol; in Aether ist er fast unlöslich. Schmilzt bei 132° und zersetzt sich 1) bei höherem Erhitzen in Ammoniak, *Ammelid* (S. 419), *Biuret* (S. 395) und *Cyanursäure* (S. 410). 2) Beim Erhitzen mit Wasser über 100°, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zersetzt sich der Harnstoff in seine Componenten:



Beim Faulen des Urins tritt dieselbe Zersetzung ein. 3) Durch salpetrige Säure wird Harnstoff ähnlich allen andern Amididen zerlegt: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}_2\text{O}_3 = \text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

4) Ebenso zerfällt er mit unterbromigsaurem Alkali in Stickstoff, Kohlensäure und Wasser:



Salze: Aehnlich dem Glycocoll bildet der Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen krystallinische Verbindungen. Obgleich er zwei Amidogruppen enthält, vermag er sich doch nur mit 1 Aeq. der Säuren zu vereinigen, eine Amidgruppe hat durch das Säureradical die basischen Eigenschaften eingebüsst.

Harnstoffnitrat $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{NO}_3\text{H}$, in Salpetersäure schwer lösliche, blättrige Krystalle. **Harnstoffoxalat** $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2(\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, in Wasser lösliche, dünne Blättchen.

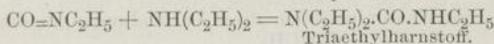
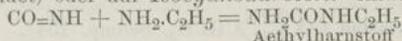
Ferner bildet der Harnstoff mit einer Reihe von Salzen Doppelverbindungen, von denen hier das **Harnstoff-Chlornatrium** $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ angeführt werden mag.

„Die Grösse der Umsetzung der Eiweissstoffe im Thierkörper ist eine der fundamentalsten Fragen der Physiologie.“ Von den stickstoffhaltigen Umwandlungsproducten der Eiweissstoffe ist der Harnstoff bei den Säugethieren und Batrachiern (vgl. Harnsäure) das die anderen bei weitem überwiegende Hauptproduct. Seine zuverlässige Bestimmung ist daher von grosser Bedeutung.

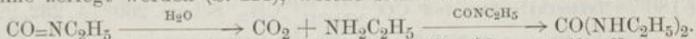
Zur Bestimmung des Stickstoffs in den Stoffwechselproducten ist die Kjeldahl-Wilfarth'sche Methode die geeignetste. Zur Bestimmung des Harnstoffs kann die Methode von Liebig dienen, bei welcher sich durch Titration mit Mercurinitrat in neutraler Lösung ein Niederschlag

abscheidet, ein Gemenge von Doppelverbindungen aus Carbamid und Mercurinitrat, unter Freiwerden von Salpetersäure. Ferner die Methode von Knop-Hüfner, welche auf der Zersetzung des Harnstoffs durch unterbrömgisaures Natron beruht (s. o.). Sämmtliche Methoden wurden kritisch durchgearbeitet von Pflüger, theils im Verein mit seinen Schülern (vgl. Arch. f. d. ges. Phys. 21, 248; 35, 199; 36, 101 u. a. Abh.).

Alkylierte Harnstoffe. Die alkylierten Harnstoffe entstehen nach ähnlichen Reactionen wie der Harnstoff, 1) wenn man primäre oder secundäre Amine auf *Isocyanensäure* (in Form von isocyanisaurem Kalium (S. 407) angewendet) oder auf *Isocyansäureester* einwirken lässt:

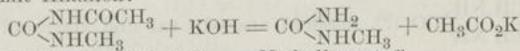


Auf ähnliche Weise entstehen alkylierte Harnstoffe beim Erwärmen von Isocyansäureestern mit Wasser, indem letztere zunächst in CO_2 und Amine zerlegt werden (S. 411), welche sich mit den Estern verbinden:



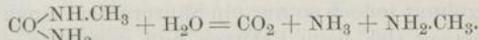
2) Durch Einwirkung von *Harnstoffchlorid* und *Alkylharnstoffchloriden* auf Ammoniak, primäre und secundäre Amine (S. 388).

3) Aus den Säureradical-substituirten Harnstoffabkömmlingen, den sog. Ureiden mit Alkalien:



Methylacetylharnstoff (S. 392) Methylharnstoff.

Die alkylierten Harnstoffe sind in ihren Eigenschaften und Reactionen dem gew. Harnstoff ganz ähnlich und verbinden sich meist mit 1 Aeq. der Säuren zu Salzen. Mit Ausnahme der tetraalkylierten, bilden sie feste krystallinische Körper. Die monoalkylierten werden beim Erhitzen in Cyanensäure (oder Cyanursäure) und Amine zersetzt; die höher alkylierten destilliren unzersetzt. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen alle in CO_2 und Amine:



Methylharnstoff $\text{NH}_2\text{CONHCH}_3$, Schmp. 102⁰, wird aus Methylacetylharnstoff (S. 392), seinem aus Acetamid leicht zugänglichen Acetylderivat erhalten. **Aethylharnstoff** $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$, Schmp. 92⁰. **α -Diaethylharnstoff** $\text{CO}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 112⁰, Sdep. 263⁰. **β -Diaethylharnstoff** $\text{NH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 70⁰. **Triäthylharnstoff** $\text{CON}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Schmp. 63⁰, Sdep. 223⁰. **Tetraethylharnstoff** $\text{CO}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, Sdep. 210—215⁰, bildet eine pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit (S. 388).

Allylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_3\text{H}_5$, Schmp. 85⁰, lagert sich mit Bromwasserstoff in *Propylen- ψ -harnstoff* (S. 396) $\begin{array}{l} \text{CH}_3\cdot\text{CH}-\text{O} \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{array} \text{C}\cdot\text{NH}$ um (B.

22, 2990). **Diallylharnstoff**, *Sinapolin* $\text{CO}(\text{NHC}_3\text{H}_5)_2$, Schmp. 100⁰, schwer löslich in Wasser, entsteht beim Erwärmen von *Isocyanäureallylester* CONC_3H_5 mit Wasser (Bildungsweise 1), sowie beim Erhitzen von Senföl mit Wasser und Bleioxyd; der zunächst entstandene *Diallylthioharnstoff* (S. 400) wird durch das Bleioxyd entschwefelt.

Nitrosoharnstoffe entstehen bei der Einwirkung von salpetrigsauren Salzen auf in den Amidgruppen monalkylierte Harnstoffnitrate oder -sulfate:

Nitrosomethylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO.N(NO)CH}_3$. Nitroso- α -diethylharnstoff $\text{NH(C}_2\text{H}_5)_2\text{CON(NO)C}_2\text{H}_5$, Schmp. 5° , bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Oel. Durch Reduction dieser Verbindungen entstehen die Semicarbazide oder Hydrazinharnstoffe, aus denen durch Spaltung *Alkylhydrazine* (S. 170) erhalten werden.

Cyclische Alkylenharnstoffabkömmlinge.

Durch Vereinigung von Aldehyden mit Harnstoffen entstehen bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt die Verbindungen:

Methylenharnstoff $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}_2$, weisse körnige Krystalle.

Aethylidenharnstoff $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CHCH}_3$, Schmp. 154° .

Beim Kochen mit Wasser zerfallen diese Verbindungen in die Generatoren.

Aethylharnstoff $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHCH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NHCH}_2 \end{array}$, Schmp. 131° , isomer mit Aethylidenharnstoff, entsteht durch Erhitzen von Aethylcarbonat mit Aethylendiamin auf 180° . Trimethylenharnstoff $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHCH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NHCH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, Schmp. 260° (A. 232, 224).

Aethylendiharnstoff $\text{NH}_2\text{CO.NH.CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO.NH}_2$, schmilzt bei 192° unt. Zers., entsteht aus Aethylendiaminchlorhydrat und cyansaurem Silber.

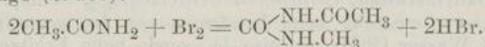
Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf *Dialdehyde*, *Aldehydketone* und *Diketone* ist wenig bekannt: Acetylendiharnstoff, *Glycoluril* $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH.CH.NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH.CH.NH} \end{array} \text{CO}$ (?), entsteht aus Glyoxal und Harnstoff, sowie durch Reduction von Allantoin (B. 19, 2477). Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf *Acetylaceton* s. B. 26, R. 291.

Derivate des Harnstoffs mit Säureradicalen: Ureide.

Die Harnstoffderivate der einbasischen Säuren entstehen bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Harnstoff; es gelingt jedoch so nur ein Säureradical einzuführen. Sie sind fest, zersetzen sich beim Erhitzen und vermögen mit Säuren keine Salze zu bilden. Durch Alkalien werden sie in ihre Componenten gespalten.

Acetylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO.NHCOCH}_3$, Schmp. 214° (A. 229, 30), seidenglänzende, in kaltem Wasser und Alkohol wenig lösliche Nadeln. Chloracetylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO.NH.CO.CH}_2\text{Cl}$, zersetzt sich gegen 160° . Bromacetylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO.NHCOCH}_2\text{Br}$, in Wasser schwer lösliche Nadeln, liefert mit NH_3 : *Hydantoin* (S. 393).

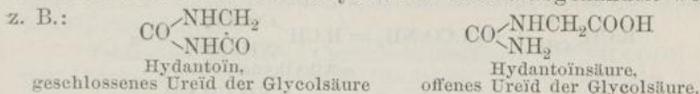
Methylacetylharnstoff $\text{CH}_3\text{NH.CO.NHCOCH}_3$, Schmp. 180° , entsteht aus Methylharnstoff mit Essigsäureanhydrid und aus Acetamid mit Brom und Alkalilauge (S. 163):



Diacylharnstoff $\text{CO(NHCOCH}_3)_2$, entsteht aus Acetamid mit Phosgen und sublimirt in Nadeln.

Ureide von Oxysäuren. Man kennt offene und geschlossene, ringförmige oder cyclische Ureide besonders von α -Oxysäuren: der

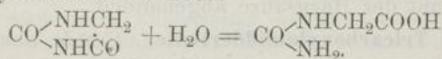
Glycolsäure, gewöhnlichen *Milchsäure* und *α-Oxyisobuttersäure*. Da die offenen Ureide aus den geschlossener durch Aufspaltung einer Lactambindung mit Alkali oder Erdalkali entstehen, so mögen die ersteren im Anschluss an die cyclischen Ureide abgehandelt werden,



Hydantoïn, *Glycolylharnstoff* $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NHCH}_2 \\ \diagdown \text{NHCO} \end{array}$, Schmp. 216°, entsteht

- 1) aus zwei wichtigen Oxydationsproducten der Harnsäure dem *Allantoïn* (s. d.) und dem *Alloxan* (s. d.) beim Erhitzen mit HJ Säure.
- 2) Synthetisch entsteht Hydantoïn aus *Bromacetylharnstoff* (S. 392) beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Abspaltung von HBr.
- 3) Durch Einwirkung von Harnstoff auf Dioxyweinsäure (A. 254, 258).

Beim Kochen mit Barytwasser geht Hydantoïn in Glycolursäure oder Hydantoïnsäure über:

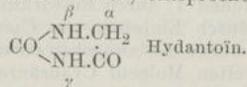


Nitrohydantoïn $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{N(NO}_2\text{)-CH}_2 \\ \diagdown \text{NH-CO} \end{array}$, Schmp. 170°, durch conc. Salpetersäure auf Hydantoïn.

Hydantoïnsäure, *Glycolursäure* $\text{NH}_2\text{CONH.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, zuerst aus Harnsäurederivaten: *Allantoïn*, *Glycoluril*, *Hydantoïn* erhalten, entsteht synthetisch durch Erhitzen von Harnstoff mit Glycocoll auf 120°, und beim Erwärmen von schwefelsaurem Glycocoll mit isocyansaurem Kalium, analog wie Harnstoff (S. 389). In Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, zerfällt sie mit HJ Säure erhitzt in CO_2 , NH_3 und Glycocoll.

Taurocarbaminsäure (s. Taurin S. 301).

Homologe Hydantoïne. Dieselbe Reihenfolge der Kohlenstoff- und Stickstoffatome wie in dem Hydantoïn kommt in den *Glyoxalinen* oder *Imidazolen* (S. 314) vor, jedoch ist der Hydantoïnring weniger beständig als der Glyoxalinring. Durch Ersatz der Wasserstoffatome der CH_2 und der zwei NH Gruppen leiten sich alkylierte Hydantoïne ab, welche als α -, β - und γ -Derivate bezeichnet werden, entsprechend dem Schema:

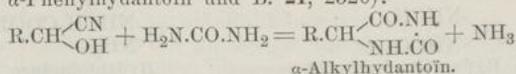


Die β -Alkylhydantoïne entstehen beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Monalkylglycocollen unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser.

β -Methylhydantoïn $\text{NH.CON}(\text{CH}_3).\text{CH}_2\text{CO}$, Schmp. 157°, zuerst aus Kreatinin (S. 404) erhalten, entsteht auch aus Sarkosin (S. 350) mit Chlorcyan (B. 15, 2111) oder Harnstoff. β -Aethylhydantoïn $\text{NHCON}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CH}_2\text{CO}$,

Schmp. 100⁰, sublimirt leicht. γ -Alkylhydantoine entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen und Alkalien auf α -Hydantoine, s. B. 25, 327.

Die α -Alkylhydantoine können synthetisch durch Erhitzen der Cyanhydrine der Aldehyde und Ketone (S. 344) mit Harnstoff gewonnen werden (s. α -Phenylhydantoin und B. 21, 2320):



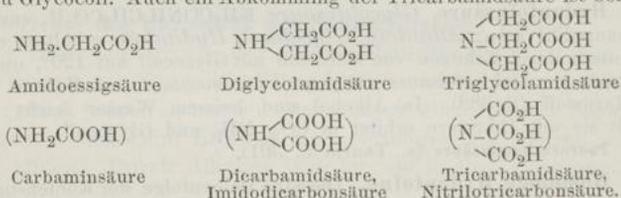
α -Lactylharnstoff, α -Methylhydantoin $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$, schmilzt wasserfrei bei 140–145⁰, entsteht neben Alanin aus Aldehydammoniak bei der Einwirkung von isocyansaures Kalium enthaltendem Cyankalium; ähnlich wie Hydantoinsäure (s. o.) entsteht daraus α -Lactursäure $\text{NH}_2\text{CONH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 155⁰.

Acetonylharnstoff, α -Dimethylhydantoin $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}$, Schmp. 175⁰, und Acetonylursäure $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 155 bis 160⁰, sind Ureide der α -Oxyisobuttersäure.

Die Ureide der Glyoxylsäure, der Acetessigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Tartronsäure und Mesoxalsäure werden später im Zusammenhang mit der Harnsäure abgehandelt.

Di- und Tricarboxylamidderivate. Ureide der Kohlensäure.

Die freie Dicarbamidsäure oder Imidodicarbonsäure ist nicht existenzfähig, wohl aber sind einige ihrer Abkömmlinge bemerkenswerth. Zur Carbaminsäure steht sie in ähnlichem Verhältniss, wie die Diglycolamidsäure zu Glycocol. Auch ein Abkömmling der Tricarbamidsäure ist bekannt:



Dicarbamidsäureester, Imidodicarbonsäureester $\text{NH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 50⁰, Sdep. 215⁰, entsteht aus Natriumurethan (S. 387) mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (B. 23, 2785).

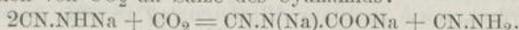
Allophansäure $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ist in freiem Zustande nicht beständig. Ihre Ester entstehen 1) durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Harnstoff; 2) durch Einleiten von Cyansäuredämpfen (S. 407) in wasserfreie Alkohole, wobei die zunächst entstehenden Carbaminsäureester sich mit einem zweiten Molecül Cyansäure zu Allophansäureestern vereinigen (B. 22, 1572):

$\text{CONH} + \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{NH}_2\text{CONHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$,
Aus Carbaminsäureestern oder Urethanen 3) mit Harnstoffchlorid (B. 21, R. 293). 4) Mit Thionylchlorid (B. 26, 2172):

$2\text{NH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{SOCl}_2 = \text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl} + \text{SO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.
Allophansäureäthylester $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 190–191⁰, Propylester, Schmp. 155⁰. Amylester, Schmp. 162⁰. Die Allophansäureester

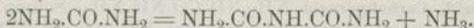
sind in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen werden sie in Alkohol, NH_3 und *Cyanursäure* (S. 409) zersetzt. Durch Einwirkung von Alkalien oder Barytwasser entstehen aus ihnen allophansäure Salze, welche alkalisch reagiren und schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Scheidet man aus ihnen mittelst Mineralsäuren die Allophansäure ab, so zerfällt sie sogleich in CO_2 und Harnstoff.

Cyanamidokohlensäure, *Cyanocarbaminsäure* CN.NH.CO.OH ist die der Allophansäure entsprechende Nitrilsäure. Salze derselben entstehen durch Addition von CO_2 an Salze des Cyanamids:



Cyanamidokohlensäureester entstehen aus Cyanamidokohlensäureestern (s. u.) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge.

Biuret, *Allophansäureamid*, $\text{NH}_2\text{CO.NHCONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, schmilzt wasserfrei bei 190° und entsteht beim Erhitzen der Allophansäureester mit NH_3 auf 100° , sowie beim Erhitzen von Harnstoff auf $150\text{--}160^\circ$:



Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in Warzen oder Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 190° und zersetzt sich weiter in NH_3 und *Cyanursäure*. Die mit Kalilauge versetzte wässrige Lösung wird durch Kupfersulfat violettroth gefärbt. Im HCl Strom erhitzt zersetzt sich das Biuret in NH_3 , CO_2 , *Cyanursäure*, Harnstoff und Guanidin.

Carbamincyanid, *Cyanharnstoff* $\text{NH}_2\text{CONH.CN}$, das Halbnitril des Biurets, entsteht wie Harnstoff aus Guanidin, so aus *Cyan Guanidin* oder *Dicyandiamid* (S. 405) mit Barytwasser und geht beim Erwärmen mit Mineralsäuren in Biuret über (B. 8, 708). Ueber Alkylcyanharnstoffe s. B. 25, 820.

Carbonyldiharnstoff $\text{NH}_2\text{CONH.CO.NH.CO.NH}_2$ entsteht aus Harnstoff und Phosgen bei 100° , ist in Wasser schwer löslich und wird beim Erhitzen glatt in NH_3 und *Cyanursäure* (S. 410) zerlegt (J. pr. Ch. [2] 5, 39).

Cyanamidokohlensäureester $\text{CN.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ein Abkömmling der nicht existenzfähigen Amidotrikohlensäure $\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_3$, entsteht aus Natriumcyanamid durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern (J. pr. Ch. [2] 16, 146).

Abkömmlinge der Imidokohlensäure. Der Carbaminsäure und dem Harnstoff entsprechen die Pseudoförmn: Imidokohlensäure und Pseudoharnstoff:

NH_2COOH	NH:C(OH)_2	$\text{CO(NH}_2)_2$	$\text{NH:C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$
Carbaminsäure	Imidokohlensäure	Harnstoff	ψ -Harnstoff.

Auf beide in freiem Zustand nicht bekannte Formen lassen sich Abkömmlinge zurückföhren.

Imidokohlensäureester $\text{HN:C(OC}_2\text{H}_5)_2$, diese unbeständigen, nicht unzersetzt destillirbaren Flüssigkeiten entstehen durch Reduction der Chlorimidokohlensäureester (B. 19, 862, 2650).

Chlorimidokohlensäureäthylester $\text{ClN:C(OC}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 39° , **Methylester**, Schmp. 20° , entstehen durch Einwirkung von Unterchlorigsäureestern (S. 146) auf conc. Cyankaliumlösung. Sie sind fest, besitzen einen eigenthümlichen stechenden Geruch und sind nicht unzersetzt destillirbar. Gegen

Alkalien sind sie sehr beständig, durch Säuren werden sie leicht zersetzt, unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäureestern und Chlorstickstoff.

Bromimidokohlensäureäthylester vgl. B. 26, 425.

Abkömmlinge des ψ -Harnstoffs.

Aethylenpseudo-harnstoff $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C:NH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C:NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{N} \end{array}$, entsteht

durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Bromäthylamin-bromhydrat und bildet ein nur schwierig erstarrendes Oel von basischem Charakter.

Propylen- ψ -harnstoff $\text{C}_3\text{H}_6:\text{CON}_2\text{H}_2$ entsteht ebenso aus Brompropylaminchlorhydrat, sowie auch aus *Allylharnstoff* (S. 391) durch HBr unter intramolecularer Atomverschiebung (B. 22, 2991).

Diamid- oder Hydrazin- und Diimid-Abkömmlinge der Kohlensäure. Semicarbazid, *Carbaminsäurehydrazid* $\text{NH}_2\text{CO.NH.NH}_2$, Schmp. 96° , entsteht 1) aus Harnstoff und Hydrazinhydrat bei 100° , 2) aus Hydrazinsulfat und Cyankalium, 3) aus Amidoguanidin (B. 27, 31, 56). Mit Benzaldehyd entsteht Benzalsemicarbazid $\text{NH}_2\text{CO.NHN}=\text{CH.C}_6\text{H}_5$, Schmp. 214° .

Carbazid, Carbohydrazid $\text{NH}_2\text{NH.CO.NH.NH}_2$, Schmp. $152-153^\circ$, aus Kohlensäureester und Hydrazinhydrat bei 100° (B. 27, 57). Dibenzalcarbohydrazid $\text{CO(NH.N}=\text{CHC}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 198° .

Hydrazodikohlensäureester, *Hydrazicarbonsäureester* $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO.NHNH.COOC}_2\text{H}_5$, Schmp. 130° , siedet gegen 250° unt. Zers. und entsteht aus Hydrazin und $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (B. 27, 773).

Hydrazodicarbonamid, *Hydrazoformamid* $\text{NH}_2\text{CONH.NH.CONH}_2$ schmilzt bei $244-245^\circ$ unter Zersetzung, es entsteht aus Kaliumcyanat und Salzen des Diamids oder Hydrazins: NH_2NH_2 . Es entsteht auch durch Erhitzen von Semicarbazid (B. 27, 57) und aus *Azodicarbonamid* $\text{NH}_2\text{CON}=\text{N.CONH}_2$ durch Reduction und geht durch Oxydation in letzteres über (A. 271, 127; B. 26, 405).

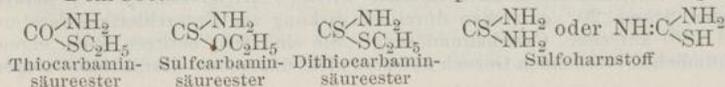
Azodicarbonsäure, *Azoameisensäure* $\text{CO}_2\text{H.N}=\text{N.CO}_2\text{H}$. Ihr Kaliumsalz zersetzt sich über 100° unter Verpuffung, bildet gelbe Nadelchen und entsteht aus dem Azodicarbonamid mit conc. Kalilauge. Es zersetzt sich in wässriger Lösung leicht in CO_2 , Kaliumcarbonat, Diamid und Stickstoff. Es ist nicht gelungen, aus ihr das noch unbekannt Diimid $\text{NH}=\text{NH}$ abzuscheiden. Diäthylester, Sdep. 106° (13 mm), orangegelbes Oel, entsteht aus dem Hydrazoester mit NO_3H .

Azodicarbonamid, *Azoformamid* $\text{NH}_2\text{CON}=\text{NCONH}_2$ bildet ein orangerothes Pulver und entsteht 1) durch Oxydation von *Hydrazodicarbonamid* mit Chromsäure, 2) aus *Azodicarbonamidin* $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ (S. 405) durch Kochen der wässrigen Lösung des Nitrates.

Hydroxylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO.NHOH}$, Schmp. $128-130^\circ$, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Er entsteht aus Hydroxylaminnitrat und Kaliumisocyanat (A. 182, 214).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Carbaminsäure und des Harnstoffs.

Dem Urethan und dem Harnstoff entsprechen die Verbindungen:



Bei dem Sulfoharnstoff sprechen manche Reactionen dafür, dass eine der nicht existenzfähigen Pseudoform des Harnstoffs (S. 395) analoge Formel seine Constitution ausdrückt.

Von der hypothetischen Imidothiocarbonsäure $\text{NH}:\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SH} \end{matrix}$ sind nur aromatische Abkömmlinge bekannt (s. *Phenylisothiourethan*), wenn nicht vielleicht die Alkylderivate der Thiocarbaminsäure auf diese Pseudoform zurückzuführen sind.

Thiocarbaminsäure, Carbaminthiolsäure $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$ ist in freiem Zustand nicht bekannt, ihr Ammoniumsalz $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SNH}_4 \end{matrix}$ entsteht beim Einleiten von COS in alkohol. Ammoniak. Farblose, an der Luft unbeständige Krystalle, die bei 130° in H_2S und Harnstoff zerfallen.

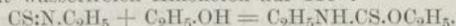
Thiocarbaminsäuremethylester $\text{NH}_2\text{CO.S.CH}_3$ oder $\text{NH}:\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SCH}_3 \end{matrix}$, Schmp. $95-98^\circ$, **Aethylester**, Schmp. 108° , sind in Wasser schwer löslich und entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak 1) auf *Dithiokohlensäureester* (S. 384), 2) auf Chlorkohlenthioisäureester, 3) beim Einleiten von HCl in die Lösung von Rhodankalium oder von Rhodanalkylen (B. 19, 1083) in Alkoholen neben Estern der Sulcarbaminsäure (J. pr. Ch. [2] 16, 358).

Aethylthiocarbaminsäureaethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH.CO.S.C}_2\text{H}_5$, Sdep. $204-208^\circ$, entsteht durch Vereinigung von Aethylisocyanat mit Aethylmercaptan.

Sulcarbaminsäure, Xanthogenaminsäure NH_2CSOH ist in Form ihrer Alkylabkömmlinge bekannt. Ihre Alkylester werden auch als Sulf- oder Thiourethane oder Xanthogenamide bezeichnet. Sie entstehen durch Einwirkung von alkoh. Ammoniak auf die Xanthogensäureester (S. 385):
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.CO.S.C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{CS.CO.C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$.

Methylester, Schmp. 43° , **Aethylester**, Schmp. 38° , sind in Wasser wenig löslich, zersetzen sich beim Erhitzen in Mercaptane, Cyansäure und Cyanursäure. Durch alkoholische Alkalien werden sie in Alkohole und Rhodansalze gespalten.

Alkylsulcarbaminsäureester entstehen aus den Senfölen beim Erhitzen mit wasserfreien Alkoholen auf 110° :

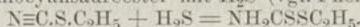


Sie bilden lauchartig riechende, unzersetztesiedende Flüssigkeiten, welche durch Alkalien oder Säuren in Alkohole, CO_2 , H_2S und Alkylamine zerlegt werden.

Aethylsulcarbaminsäureaethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH.CO.S.C}_2\text{H}_5$ siedet bei 204 bis 208° . **Allylsulcarbaminsäureaethylester** $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH.CO.S.C}_2\text{H}_5$, aus Allylsenfölen, siedet bei $210-215^\circ$.

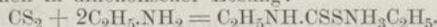
Dithiocarbaminsäure $\text{NH}_2\text{CS.SH}$ oder $\text{NH}=\text{C}(\text{SH})_2$ wird durch Zerlegung des Ammoniumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure als rüthliches Oel erhalten. Sie zersetzt sich leicht in Schwefelcyansäure CN.SH und Schwefelwasserstoff. Mit Wasser zerfällt sie in Cyansäure und $2\text{H}_2\text{S}$. Ihr Ammoniumsalz $\text{NH}_2\text{CS.SNH}_4$ entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff und bildet gelbliche Nadeln oder Prismen, es liefert mit α -halogenirten Ketonen: *Mercaptothiazole* (B. 26, R. 604).

Dithiocarbaminsäureester, Dithiourethane entstehen beim Erhitzen der Thiocyanäureester mit H_2S (vgl. Phenylthiocarbaminsäure):

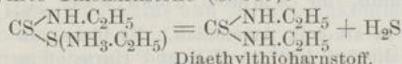


Sie sind in Alkohol und Aether löslich und werden durch alkoholisches Ammoniak in Rhodanammonium und Mercaptane gespalten. Aethylester Schmp. 41—42°. Propylester Schmp. 97°.

Alkyldithiocarbaminsäuren. Die Aminalsalze dieser Verbindungen entstehen beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit primären und secundären Aminen in alkoholischer Lösung:

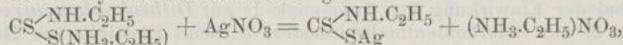


Erhitzt man die Aminalsalze der Aethylthiocarbaminsäure auf 110°, so entstehen dialkylierte Thioharnstoffe (S. 399):



Diaethylthioharnstoff.

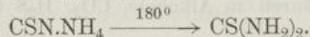
Erwärmt man die wässrige Lösung der mit primären Aminen (S. 165) gebildeten Salze mit Metallsalzen, wie $AgNO_3$, $FeCl_3$ oder $HgCl_2$, so werden Salze der Aethylthiocarbaminsäure gefällt:



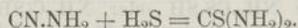
welche beim Kochen mit Wasser Senföle oder Isothiocyanäureester (S. 416) bilden. Die mit secundären Aminen gebildeten Salze geben keine Senföle (B. 8, 107).

Carbothialdin $NH_2CSSN(CH_2CH_3)_2$ entsteht beim Erhitzen des dithiocarbaminsauren Ammoniums mit Aldehyd, sowie beim Vermengen von CS_2 mit alkoholischem Aldehydammoniak (B. 11, 1383). Es bildet grosse glänzende Krystalle und zerfällt beim Kochen mit Säuren in NH_3 , CS_2 und Aldehyd.

Sulfoharnstoff, Thioharnstoff, Sulfocarbamid, Schwefelharnstoff $CS \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ oder $NH:C \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{array}$, Schmp. 172°, entsteht, wie 1869 Reynolds zuerst beobachtete (A. 150, 224) beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 170—180° (A. 179, 113), durch eine ähnliche Umlagerung wie Harnstoff (S. 389), die jedoch viel schwieriger erfolgt und unvollständig bleibt, da sich bei 160—170° Sulfoharnstoff wieder in Rhodanammonium umwandelt:



Ferner bildet sich Sulfoharnstoff durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart einer geringen Menge von Ammoniak (S. 390), oder von Rhodanammonium auf Cyanamid (B. 8, 26).



Der Sulfoharnstoff krystallisiert in dicken rhombischen Prismen, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether und kaltem Alkohol. Er zeigt einen bitteren Geschmack und neutrale Reaction.

Umwandlungen. 1) Mit Wasser auf 140° erhitzt, geht er

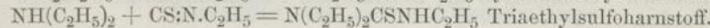
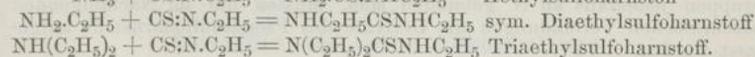
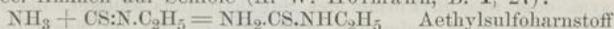
wieder in Schwefelcyanammonium über. 2) Beim Kochen mit Alkalien, mit Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt er sich nach der Gleichung: $\text{CSN}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$.

3) Durch Einwirkung von Silber-, Quecksilber- oder Bleioxyd und Wasser geht er bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanamid CN_2H_2 über; beim Kochen in Dicyandiamid (S. 405). 4) Durch Oxydation mit MnO_4K in kalter wässriger Lösung wird er in Harnstoff umgewandelt. 5) In salpetersaurer Lösung, oder durch H_2O_2 in oxalsaurer Lösung entstehen Salze des in freiem Zustande unbekanntes Disulfids $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{S}\cdot\text{S}(\text{NH})\text{C}\cdot\text{NH}_2$ (B. 24, R. 71). Ueber die Condensation des Thioharnstoffs mit Aldehydammoniaken s. B. 25, R. 676. Mit α -Chloraldehyden und α -Chlorketonen condensirt sich der Sulfoharnstoff zu *Amidothiazolen* (s. d.). Mit Benzoin erhitzt liefert er *aromatische Glyoxalinabkömmlinge* (s. d.).

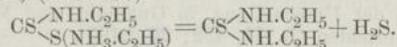
Constitution. Das Verhalten bei der Oxydation des Thioharnstoffs in saurer Lösung und einige andere Reactionen haben die Formel $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$ anstatt der Diamidformel befürwortet (vgl. J. pr. Ch. [2] 47, 135). Möglicherweise hat der freie Thioharnstoff die symmetrische Formel, während sich seine Salze von der Pseudoform $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$ ableiten (S. 46).

Schwefelharnstoff bildet mit 1 Aeq. der Säuren Salze. Das salpetersaure Salz $\text{CSN}_2\text{H}_4\cdot\text{NO}_3\text{H}$ bildet grosse Krystalle. Goldchlorid und Platinchlorid fallen aus der concentrirten Lösung rothe Doppelverbindungen. Silbernitrat fällt $\text{CSN}_2\text{H}_4\cdot\text{NO}_3\text{Ag}$ (B. 24, 3956, B. 25, R. 583). Ueber die Constitution der Metallsalze des Sulfoharnstoffs s. B. 17, 297.

Zusammengesetzte Alkyl-Sulfoharnstoffe, deren Alkylgruppen an Stickstoff gebunden sind, entstehen 1) durch Einwirkung von NH_3 , prim. und sec. Aminen auf Senföle (A. W. Hofmann, B. 1, 27):



2) Beim Erhitzen der Aminsalze der Alkyl-dithiocarbaminsäuren (B. 1, 25) (s. S. 398):

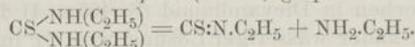


Monoethylsulfoharnstoff $\text{NH}_2\cdot\text{CSNHC}_2\text{H}_5$, Schmp. 113°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. **Sym. Diaethylsulfoharnstoff** $\text{CS}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 77°. **Unsym. Diaethylthioharnstoff**, Schmp. 169—170°. **Triethylthioharnstoff**, Schmp. 26°, Sdep. 205°. **Monomethylthioharnstoff**, Schmp. 119 bis 120°. **Sym. Dimethylthioharnstoff**, Schmp. 49—50° (B. 24, 2729). **Unsym. Dimethylthioharnstoff** $\text{NH}_2\text{CSN}(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 159° (B. 26, 2505). **Propylthioharnstoffe** s. B. 23, 286; 26, R. 87.

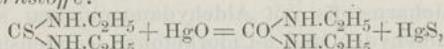
Allylsulfoharnstoff, *Thiosinamin* $\text{NH}_2\text{CSNHC}_3\text{H}_5$, Schmp. 74°, entsteht aus Senföle (S. 417) und Ammoniak. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Kochen mit HgO oder Bleioxydhydrat geht

er in *Allylcyanamid* oder *Sinamin* (S. 419) über, welches sich zu *Triallylmelamin* polymerisirt. Durch Bromwasserstoff wird er in den isomeren *Propylen-pseudothioharnstoff* (s. u.) übergeführt.

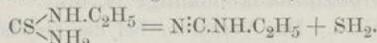
Umwandlungen der Alkylsulfoharnstoffe. 1) Bei der Destillation mit P_2O_5 oder beim Erhitzen in HCl Gas werden die Sulfoharnstoffe wieder in Amine und *Senföle* (S. 416) gespalten:



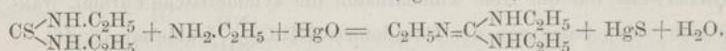
2) Erhitzt man die alkylirten Sulfoharnstoffe mit Wasser und Quecksilberoxyd oder Bleioxyd, so wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt. a) Diejenigen, welche zwei Alkyle enthalten, geben hierbei die entsprechenden *Harnstoffe*:



während b) die Monoderivate durch Abspaltung von SH_2 in alkylirte *Cyanamide* und *Melamine* übergehen (S. 418, 419):



3) Erwärmt man die dialkylirten Sulfoharnstoffe mit Quecksilberoxyd und Aminen, so wird Sauerstoff durch die Imidgruppe NH ausgetauscht und es entstehen *Guanidinderivate* (vgl. S. 402):



In Betreff der Constitution der Dialkylsulfoharnstoffe vgl. Diphenylsulfoharnstoff und B. 23, 271.

Aethylensulfoharnstoff $CS \begin{array}{l} \text{NHCH}_2 \\ \text{NHCH}_2 \end{array}$, Schmp. 195°, entsteht aus Aethylen-diamin mit Schwefelkohlenstoff (B. 5, 242).

Abkömmlinge des Pseudosulfoharnstoffs. Während bei den oben beschriebenen Alkylderivaten des Sulfoharnstoffs, einerlei ob man sie von der sym. oder unsym. Formel des Sulfoharnstoffs ableitet, die Alkylgruppen jedenfalls an N gebunden sind, müssen die im Nachfolgenden beschriebenen Verbindungen als Derivate des Pseudosulfoharnstoffs aufgefasst werden.

Alkylderivate des Pseudosulfoharnstoffs entstehen durch Addition von Jodalkylen an Thioharnstoffe. Dass in ihnen die Alkylgruppe an S gebunden ist, folgt aus der Umwandlung in Guanidin und Mercaptane, die sie mit Ammoniak erleiden (B. 11, 492; 23, 2195).

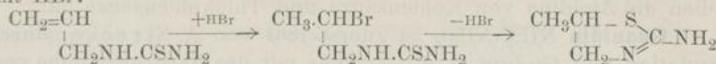
Alkylderivate des Pseudosulfoharnstoffs.

Aethylen-pseudothioharnstoff $\text{NH}:\text{C} \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}_2 \\ \text{NH}.\text{CH}_2 \end{array}$, oder wahrscheinlicher

$\text{NH}_2.\text{C} \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}_2 \\ \text{N}.\text{CH}_2 \end{array}$, Schmp. 85°, entsteht aus Bromäthylamin-bromhydrat mit Rhodankalium. Er stellt eine stark alkalisch reagierende Base dar, die gut kristallisierende Salze bildet (B. 22, 1141, 2984; 24, 260).

Propylen-pseudothioharnstoff $\text{NH}_2.\text{C} \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}.\text{CH}_3 \\ \text{N}.\text{CH}_2 \end{array}$ ölförmig, entsteht wie

die vorhergehende Verbindung, aber auch aus Allylthioharnstoff (S. 399) mit HBr:



Acetyl-pseudosulfoharnstoff $\text{NH:C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{SCO.CH}_3 \end{array}$, Schmp. 165^o, entsteht 1) aus Thioharnstoff beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, 2) aus Cyanamid (Carbodiimid S. 418) und *Thioessigsäure*. Die zweite Bildungsweise spricht dafür, dass in der Verbindung ein Derivat des Pseudosulfoharnstoffs vorliegt.

Pseudothio- oder -sulphydantoïn $\text{NH:C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH.CO} \\ \diagdown \text{S}-\text{CH}_2 \end{array}$, entsteht aus Sulfoharnstoff und Monocholessigsäure (A. 166, 383) und wurde früher für das wahre Thiohydantoïn $\text{CS} \begin{array}{l} \diagup \text{NH.CO} \\ \diagdown \text{NH.CH}_2 \end{array}$ gehalten. Allein seine Bildung aus Thioglycolsäure (S. 342) und Cyanamid, sowie seine Spaltung beim Erhitzen mit Barytwasser in *Thioglycolsäure* und Dicyandiamid beweisen, dass ein Pseudosulfoharnstoff-Abkömmling vorliegt, der den in den *Thiazolderivaten* vorkommenden Ring (S. 415) enthält (B. 12, 1385, 1588).

Das Pseudosulphydantoïn krystallisiert in langen, gegen 200^o sich zersetzenden Nadeln. Beim Kochen mit Säuren wird es unter Abspaltung von NH₃ in die sog. *Senfölessigsäure* $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH.CO} \\ \diagdown \text{S}-\text{CH}_2 \end{array}$ umgewandelt (S. 416).

Hydrazinabkömmlinge des Thioharnstoffs.

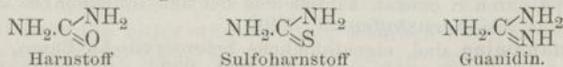
Hydrazodicarbonsäurethiamid NH₂CS.NH.NH.CS.NH₂, Schmp. 208^o, entsteht durch Kochen einer Lösung von Hydrazinsulfat und Rhodanammion (B. 26, 2877). **Methylthiosemicarbazid** CH₃NH.CSNHNH₂, Schmp. 137^o. For-

mylthiosemicarbazid $\text{CH}_3\text{NH.C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH.NH} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{CHO}$, Schmp. 167^o, liefert mit Acetylchlorid

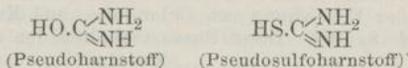
Methylimidothiodiazolin $\text{CH}_3\text{N:C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH.N} \\ \diagdown \text{S}-\text{CH} \end{array}$, Schmp. 245^o (B. 27, 622).

Guanidin und seine Abkömmlinge.

In den nächsten genetischen Beziehungen zu Orthokohlensäureester, Harnstoff und Sulfoharnstoff einerseits und zu Cyanamid andererseits steht das Guanidin (S. 378). Eine Reihe von Reactionen verknüpfen die genannten Kohlensäure-Abkömmlinge miteinander. Das Guanidin gehört zu den Amidinen und kann als Amidin der Amidokohlensäure aufgefasst werden:

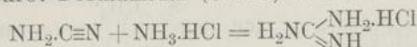


Die Pseudoformen von Harnstoff und Thioharnstoff:

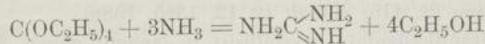
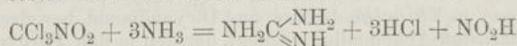


die in Form verschiedener Abkömmlinge bekannt geworden sind, stellen die Amidine von Kohlensäure und Thiokohlensäure dar.

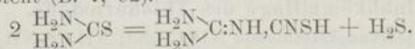
Guanidin $\text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ist zuerst 1861 von A. Strecker durch Oxydation von *Guanin* (s. d.) — einer mit der Harnsäure nahe verwandten, im Guano vorkommenden Verbindung — mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten worden. Es ist ferner wichtig als Grundkörper, von dem sich das Kreatin ableitet. Künstlich entsteht es 1) durch Erhitzen von Jodecyan mit NH_3 oder *Cyanamid* (S. 418) mit Salmiak in alkoholischer Lösung bei 100° , ähnlich wie sich aus Blausäure: Formamidin (S. 229) bildet:



2) Wird es durch Erhitzen von *Chlorpikrin* (S. 380) oder 3) *Orthokohlensäureester* mit Ammoniak erhalten:



4) Man gewinnt das Guanidin am leichtesten aus seinem Rhodansalz, welches durch längeres Erhitzen von Rhodanammonium auf $180\text{--}190^\circ$ erhalten wird und durch weitere Umwandlung des zunächst gebildeten Thioharnstoffs entsteht (B. 7, 92).



Das Guanidin bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Durch Barytwasser wird es in Harnstoff umgewandelt.

Salze. Das Guanidin ist eine starke Base, die an der Luft Kohlensäure absorbiert und mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet. Das Nitrat $\text{CN}_3\text{H}_5\cdot\text{NO}_3\text{H}$ bildet grosse, in Wasser schwer lösliche Blätter. Das HCl Salz $\text{CN}_3\text{H}_5\cdot\text{HCl}$ giebt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz. Das Carbonat $(\text{CN}_3\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_3\text{H}_2$ bildet quadratische Säulen und reagiert alkalisch. Das Rhodansalz $\text{CN}_3\text{H}_5\cdot\text{HSCN}$ krystallisiert in grossen Blättern, die bei 118° schmelzen.

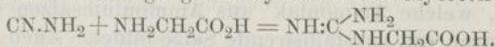
Alkylguanidine entstehen 1) beim Erhitzen von Cyanamid mit den Chlorhydraten primärer Amine, z. B. $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$: **Methylguanidin**; 2) beim Kochen sym. Dialkylthioharnstoffe (S. 399) mit einer alkoholischen Aethylaminlösung und Quecksilberoxyd (B. 2, 601): **Triäthylguanidin**. Umgekehrt wird aus den alkylirten Guanidinen beim Erhitzen mit CS_2 die NH Gruppe durch S ersetzt, ähnlich wie bei den Amidinen S. 265, unter Bildung von **Thioharnstoffen** (S. 399).

Guanamine sind eigenthümliche heterocyclische Basen, die beim Erhitzen fettsaurer Guanidinsalze auf $220\text{--}230^\circ$ unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak entstehen (Nencki, B. 9, 228). Das Formoguanamin bildet sich auch bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge (B. 25, 535) auf **Biguanid** (S. 405). Diese Basen enthalten den auch in den Cyanurverbindungen angenommenen Ring $\text{C}\begin{array}{c} \text{N}=\text{C} \\ \text{N}=\text{C} \end{array}\text{N}$.

Formoguanamin $\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{N}=\text{C}(\text{NH}_2) \\ \diagdown \text{N}-\text{C}(\text{NH}_2) \end{array} \text{N}$, schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung. Acetguanamin $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}=\text{C}(\text{NH}_2) \\ \diagdown \text{N}-\text{C}(\text{NH}_2) \end{array} \text{N}$, Schmp. 265°.

Guanide der Oxy Säuren. Die den Ureiden der Glycolsäure, der *Hydantoin Säure* und dem *Hydantoin* entsprechenden Guanidinabkömmlinge sind bekannt. Es gehören zu ihnen die ihrer physiologischen Bedeutung wegen wichtigen Verbindungen Kreatin und Kreatinin.

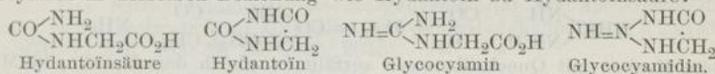
Glycoeyamin, Guanidin-essigsäure $\text{NH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ entsteht durch unmittelbare Vereinigung von Cyanamid mit Glycocoll:



Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es bildet mit Säuren und mit Basen Salze.

β -Guanidinpropionsäure, *Alakreatin* $\text{CN}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Krystalle, die sich gegen 205° zersetzen. α -Guanidinpropionsäure schmilzt gegen 180°.

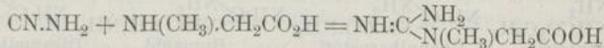
Glycoeyamidin, Glycolylguanidin $\text{NH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NHCO} \\ \diagdown \text{NHCH}_2 \end{array}$, steht zum Glycoeyamin in derselben Beziehung wie Hydantoin zu Hydantoin Säure:



Das Glycoeyamidin entsteht beim Erhitzen von Glycoeyaminchlorhydrat auf 160°.

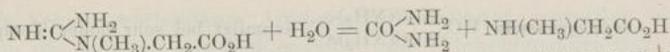
Kreatin, Methylglycoeyamin, Methylguanidin-essigsäure

$\text{NH}:\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ wurde 1834 von Chevreul in der Fleischbrühe (*zobas* Fleisch) entdeckt, aber erst 1847 von Liebig in seiner klassischen Arbeit: „Ueber die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches“ eingehender untersucht (A. 62, 257). Es findet sich namentlich im Muskelsaft und kann aus dem Fleischextract dargestellt werden. Synthetisch wurde das Kreatin von J. Volhard 1869 durch Vereinigung von *Sarkosin* (S. 350) mit Cyanamid gewonnen:

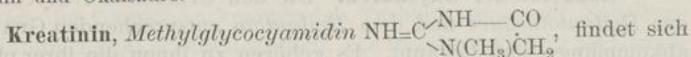


Das Kreatin krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in glänzenden Prismen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Es reagirt neutral, schmeckt schwach bitter und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; in Alkohol ist es sehr schwer löslich. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze.

1) Beim Erwärmen mit Säuren geht es unter Ausscheidung von Wasser in Kreatinin über. 2) Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin:

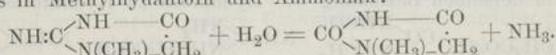


Zugleich entsteht hierbei unter Entwicklung von Ammoniak Methylhydantoïn. 3) Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt das Kreatin in Methylguanidin und Oxalsäure.



fast stets im Harn (gegen 0,25 pct.) und entsteht leicht aus Kreatin beim Eindampfen der wässerigen Lösung, namentlich bei Gegenwart von Säuren. Es krystallisirt in rhombischen Prismen und ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich als Kreatin. Es ist eine starke Base, welche Ammoniak aus Ammoniumsalzen ausscheidet, und mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet. Auch mit einigen Salzen geht es Verbindungen ein. Besonders charakteristisch ist die Verbindung mit Zinkchlorid $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$, welche aus Kreatininlösungen durch Zinkchlorid als schwer lösliches krystallinisches Pulver gefällt wird.

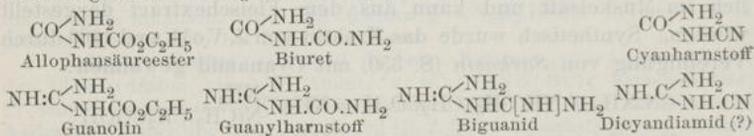
1) Durch Einwirkung von Basen geht das Kreatinin unter Wasseraufnahme leicht wieder in Kreatin über. 2) Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Methylhydantoïn und Ammoniak:



Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt es, gleich dem Kreatin, in Methylguanidin und Oxalsäure.

Erhitzt man Kreatinin mit alkoholischem Aethyljodid, so entsteht das Ammoniumjodid des Aethylkreatinins $\text{C}_4\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_3\text{O} \cdot \text{J}$, welches durch Silberoxyd in die Ammoniumbase $\text{C}_4\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_3\text{O} \cdot \text{OH}$ übergeführt wird.

Guaneide der Kohlensäure. Abkömmlinge des nicht bekannten und wohl nicht existenzfähigen Guaneids der Kohlensäure sind: das Guanolin, der Guanylharnstoff, das Biguanid und wahrscheinlich das Dicyandiamid, die dem *Allophansäureester* (S. 394), dem *Biuret* (S. 395), beziehungsweise dem *Cyanharnstoff* (S. 395) entsprechen:



Guanolin, *Guanidokohlensäureester* $\text{NH:} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, schmilzt wasserfrei bei 114–115°. Es entsteht aus dem Einwirkungsproduct von Chlorkohlensäureester auf Guanidin, dem bei 162° schmelzenden **Guanidodikohlensäurediäthylester** $\text{NH:} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit alkoholischem Ammoniak (B. 7, 1588).

Guanylharnstoff, *Dicyandiamidin* $\text{NH:} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CONH}_2$ ist ein krystal-

linischer, stark basischer Körper, der 1) durch Einwirkung verdünnter Säuren auf sein Nitril, das Dicyandiamid, oder auf Cyanamid selbst, und 2) durch Schmelzen eines Guanidinsalzes mit Harnstoff erhalten wird (B. 7, 446). Er bildet eine charakteristische rothe Kupferverbindung. Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt er in Harnstoff, CO_2 und 2NH_3 (B. 20, 68).

Biguanid, Guanylguanidin $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2 \end{matrix}$ entsteht 1) aus Guanidinchlorhydrat durch Erhitzen auf $180-185^\circ$, 2) aus Cyanguanidin durch Erhitzen mit Salmiak. Es ist eine stark alkalische Base, die eine charakteristische rothe Kupferverbindung bildet. Mit Chloroform und Alkalilauge geht es in *Formoguanamin* (S. 402) über.

Dicyandiamid, Param, Cyanguanidin $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH.CN} \end{matrix}$ Schmp. 205° , entsteht durch Polymerisation bei längerem Stehen oder beim Eindampfen einer Cyanamidlösung. Mit Ammoniak geht es in Biguanid, mit verdünnten Säuren in Guanylharnstoff über. Man schrieb dieser Verbindung früher die Formel $\text{NH}_2.\text{C}\begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix}.\text{C}.\text{NH}_2$ oder $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix}:\text{C}:\text{NH}$ zu. Sein Verhalten gegen Piperidin, mit dem es in einen *Biguanid*abkömmling übergeht, befürwortet die Cyanamidinformel (B. 24, 899; 25, 525).

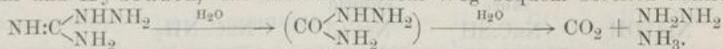
Nitroguanidin und seine Umwandlungsproducte.

Das Nitroguanidin ist das Ausgangsmaterial für die Gewinnung einer Reihe merkwürdiger Guanidin- und Harnstoffabkömmlinge (Thiele, A. 270, 1; 273, 133; B. 26, 2598, 2645).

Nitroguanidin $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NHNO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, Schmp. 230° , entsteht beim Behandeln von Guanidin mit Salpeter-Schwefelsäure. In kaltem Wasser ist es schwer löslich; leichter löst es sich in heissem Wasser, reichlich seines schwach sauren Charakters halber in Alkalien.

Nitrosoguanidin $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NH.NO} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ (?) entsteht aus Nitroguanidin durch Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure. Es bildet gelbe Nadeln, die bei $160-165^\circ$ verpuffen.

Amidoguanidin $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NHNH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ bildet sich bei der Reduction von Nitro- und Nitrosoguanidin mit Zinkstaub und Essigsäure. Kocht man das in freiem Zustande leicht zersetzliche Amidoguanidin, dann zerfällt es unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid (S. 396) in Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin, das man auf diesem Weg bequem bereiten kann:

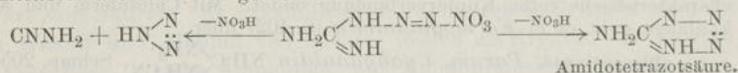


Amidomethyltriazol $\text{NH}_2\text{C}\begin{matrix} \text{NH.N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{---} \ddot{\text{C}}.\text{CH}_3$ (?) Schmp. 148° , entsteht aus Acetylamidoguanidinnitrat mit Soda.

Azodicarbonamidin $\text{NH}_2\text{C}\begin{matrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix}$ entsteht als Nitrat durch Oxydation von Amidoguanidinnitrat mit MnO_4K . Das Azonitrat bildet ein gelbes, schwer lösliches, bei $180-184^\circ$ verpuffendes Krystallpulver, das beim Kochen mit Wasser in Azodicarbonamid (S. 396) übergeht.

Hydrazodicarbonamidin $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{--NH--NH--} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ entsteht als Nitrat durch Reduction des Azodicarbonamidnitrats mit H_2S .

Diazoguanidinnitrat $\text{NH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{--N=N--NO}_3$, Schmp. 129°, farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche Krystalle. Es wird durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die salpetersaure Lösung von Amidoguanidinnitrat erhalten. Durch Natronlauge wird es in *Cyanamid* und Stickstoffwasserstoffsäure, durch Säuren ausserdem zum Theil in *Amidotetrazotsäure* umgewandelt:



Amidotetrazotsäure $\text{NH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$, Schmp. 203°, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Amidotetrazotsäure ist eine einbasische Säure. Ihr Silbersalz $\text{CH}_2\text{N}_5\text{Ag}$ ist schwer löslich. Ihr Chlorhydrat wird durch Wasser zersetzt.

Azotetrazol $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{--NH--} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{--N=N--} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ entsteht durch Oxydation von Amidotetrazotsäure mit Kaliumpermanganat.

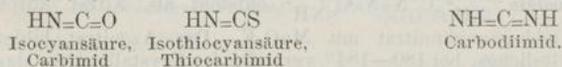
Isocyanatetrabromid oder *Tetrabromformalazin* $\text{Br}_2\text{C}=\text{N}_2=\text{CBr}_2$, Schmp. 42°, bildet sich bei der Behandlung von Hydrazotetrazol, dem Reductionsproduct von Azotetrazol mit Brom (B. 26, 2645). Mit Alkalien scheint das Isocyanatetrabromid: *i*-Cyanoxyd $\text{CO}=\text{N}_2=\text{CO}$ (?) oder ein Polymeres zu liefern; ist ein oxydirbarer Körper wie Alkohol zugegen, so scheint Isocyan: $\text{C}=\text{N}_2=\text{C}$ (?) aufzutreten, ein stark nach Isonitril riechender Körper.

Die Nitrile und Imide der Kohlensäure und Thiokohlensäure.

In nächstem, systematischen und genetischen Zusammenhang mit der *Carbaminsäure*, der *Thiocarbaminsäure*, dem *Harnstoffchlorid* und dem *Harnstoff*, sowie dem *Thioharnstoff* stehen die Nitrile: *Cyansäure*, *Thiocyansäure*, *Chlore cyan* und *Cyanamid*:



Den empirischen Formeln der Cyansäure CNOH , der Thiocyansäure CNSH und des Cyanamids CN_2H_2 entspricht noch je eine andere Strukturformel:



Es sind in der That Alkylabkömmlinge bekannt, die den bei-

den Formeln für jede dieser Substanzen entsprechen und von denen die Isothiocyansäureester oder **Senföle** hervorzuheben sind. Allein die Constitution der freien Cyansäure und des Cyanamids ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, während man der Thio-
cyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure allgemein die normale Formel $N\equiv C\text{--}SH$ zuschreibt.

Besonders bemerkenswerth ist die ausserordentliche Neigung der Cyansäure und des Cyanamides zur Polymerisation. Nach Erfahrungen bei anderen Körperklassen spricht dies für eine möglichst unsymmetrische Constitution, also für die normalen Cyanformeln der sich polymerisirenden Verbindungen. Je unsymmetrischer ungesättigte Verbindungen gebaut sind, um so grösser ist ihre Neigung sich zu polymerisiren zu symmetrischer gebauten, meist ringförmigen Atomgebilden (S. 107).

Im Anschluss an die einfachen Abkömmlinge der Cyansäure werden die zugehörigen trimolecularen Polymeren abgehandelt. Zu den Cyansäure- und Cyanursäurederivaten wird die ebenfalls mit der Cyansäure polymere Knallsäure gestellt, obgleich neuere Forschungen dafür sprechen, dass die Knallsäure auf das Glyoxal (S. 412) oder die Oxalsäure (S. 413) systematisch zurückzuführen ist.

Zahlreiche Verbindungen, welche die Cyangruppe enthalten, sind in anderen Abschnitten als Nitrile von Carbonsäuren (S. 261, 429, 432), Oxy- und Ketoncarbonsäuren (S. 344, 364) beschrieben. Die einfachste Verbindung, der *Cyanwasserstoff* oder die *Blausäure* (S. 224) ist bei der Ameisensäure abgehandelt. Zu der Blausäure verhält sich die Cyansäure wie die Kohlensäure zu der Ameisensäure.

Sauerstoffverbindungen des Cyans, ihre Isomeren und Polymeren.

Cyansäure $N\equiv C.OH$, wird durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure gewonnen, indem man die übergehenden Dämpfe in einer stark gekühlten Vorlage condensirt. Sie ist nur unter 0° beständig und bildet eine bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, die stark sauer reagirt und sehr stechend nach Eisessig riecht; auf der Haut erzeugt sie Blasen. Die wässerige Lösung zersetzt sich über 0° rasch in Kohlendioxyd und Ammoniak: $CONH + H_2O = CO_2 + NH_3$. Bei 0° wandelt sich die flüssige Cyansäure ziemlich rasch in das polymere Cyamelid um, eine weisse porzellanartige Masse, welche in Wasser unlöslich ist und beim Destilliren wieder in Cyansäure übergeht. Ueber 0° erfolgt die Umwandlung von flüssiger Cyansäure in Cyamelid unter explosionsartigem Aufkochen (vgl. Formaldehyd S. 192). In Alkoholen löst sich die Cyansäure zu Allophansäureestern (S. 394).

Kaliumcyanat, *gewöhnliches cyansaures Kalium*, auch *Kaliumisocyanat* genannt N:C.OK oder O:C:NK entsteht durch Oxydation von Cyankalium (S. 227) an der Luft oder mittelst eines Oxydationsmittels wie Bleioxyd, Mennige, Kaliumpermanganat oder Natriumhypochlorid (B. 26, R. 779). Am bequemsten erhitzt man kleine Portionen (3–5 g) eines innigen Gemenges von 100 Th. Ferrocyankalium und 75 Th. Kaliumdichromat in einer eisernen Schale, wobei sich kein NH_3 entwickeln darf (B. 26, 2438). Es entsteht auch beim Einleiten von Dicyan oder Cyanchlorid in Kalilauge (B. 13, 2201). Es krystallisirt in glänzenden, dem Kaliumchlorat ähnlichen Blättchen oder in quadratischen Tafeln (B. 27, 837) und löst sich leicht in kaltem Wasser, schwieriger in heissem Alkohol. In wässriger Lösung zersetzt es sich rasch in Ammoniak und Kaliumcarbonat.

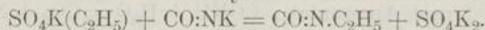
In den wässrigen Lösungen der Salze der Schwermetalle bringt Kaliumcyanat Niederschläge der entsprechenden Metalleyanate hervor; das Blei, Silber- und Quecksilberoxydulsalz sind weiss, das Kupferoxydulsalz ist grün gefärbt. Die Umsetzungen des Kaliumsalzes mit Aethylsulfat und des Silbersalzes mit Jodaethyl zu Estern der Isocyansäure befrworten die Formeln: O:C:NK und O:C:NAg.

Ammoniumcyanat CN.O.NH_4 oder $\text{CO:N(NH}_4)$ bildet sich beim Zusammentreten von Cyansäuredämpfen mit trockenem Ammoniak als ein weisses krystallinisches Pulver. Durch Kalilauge wird es in Kaliumisocyanat und Ammoniak zerlegt. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung geht es in den isomeren *Harnstoff* (S. 389) über. In gleicher Weise verwandeln sich die cyansauren Salze der primären und secundären Amine in alkylierte Harnstoffe, während die Salze der tertiären Amine unverändert bleiben.

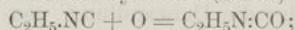
Ester der normalen Cyansäure (*Cyanaetholine*), die noch nicht in reinem Zustande erhalten wurden, entstehen bei der Einwirkung von Chloreyan auf Natriumalkoholate.

Cyansäureaethylester, *Cyanaetholin* $\text{CN.O.C}_2\text{H}_5$ bildet ein farbloses Oel, vom spec. Gew. 1,127 bei 15° . Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht unzersetzt flüchtig. Beim Aufbewahren geht er in den polymeren festen *Cyanursäureaethylester* (S. 410) über.

Isocyansäureester, Alkylcarbimide oder Alkylcyanate wurden 1848 von Würtz 1) durch Destillation von alkylschwefelsauren Alkalisalzen mit Kaliumcyanat zuerst erhalten:



Zugleich entstehen hierbei durch Polymerisation in grösserer Menge Ester der Isocyansäure. 2) Die Isocyansäureester bilden sich ferner bei der Oxydation der Carbylamine (S. 232) mit Quecksilberoxyd:



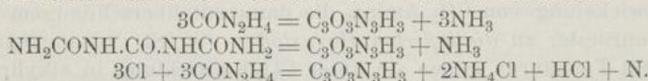
und 3) durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Alkyljodide bei niederer Temperatur:



Die gewöhnliche Cyanursäure ist wahrscheinlich nach der Formel 1) constituirt, da durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Cyanurbromid $C_3N_3Br_3$, wie auch von Alkyljodiden auf gew. cyanursaures Silber Ester der normalen Cyanursäure gebildet werden (S. 410). Die Isocyanursäure (nach der Formel 2) ist in freiem Zustande nicht bekannt. Beim Verseifen der Isocyanursäureester (S. 411), die nach der Carbimidformel 2 constituirt sind, wird stets gew. Cyanursäure erhalten (B. 20, 1056).

Cyanursäure $\begin{array}{c} HO:C:N—C.OH \\ | \\ N:C(OH).N \end{array}$ wurde bereits von Scheele

bei der trocknen Destillation der Harnsäure beobachtet. Sie entsteht 1) aus Tricyanchlorid $C_3N_3Cl_3$ oder Tricyanbromid (B. 16, 2893) beim Erhitzen mit Wasser auf 120–130° oder Alkalien. 2) Fügt man zu der Lösung von cyansaurem Kalium verdünnte Essigsäure, so scheidet sich allmählich primäres cyanursaures Kalium $C_3N_3O_3H_2K$ ab, aus welchem durch Mineralsäuren Cyanursäure dargestellt werden kann. 3) Ferner bildet sich Cyanursäure a) beim Erhitzen von Harnstoff b) sowie von Carbonyldiharnstoff (S. 395), c) beim Leiten von Chlor über 130–140° warmen Harnstoff:



Die Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$ krystallisirt aus Wasser in grossen, rhombischen Prismen. Sie löst sich in 40 Th. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Beim Kochen mit Säuren wird sie in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Bei der Destillation zerfällt sie in Cyansäure. Mit PCl_5 geht sie in Tricyanchlorid über.

Besonders charakteristisch ist das Trinatriumsalz der dreibasischen Cyanursäure.

Normale Cyanursäureester entstehen 1) durch Polymerisirung der normalen Cyansäureester (Cyanaetholine) bei längerem Stehen und bilden sich daher neben den Cyanaetholinen bei deren Darstellung durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumalkoholate. 2) Leichter gewinnt man sie durch Einwirkung von Cyanurechlorid oder -bromid auf Natriumalkoholate (B. 18, 3263; 19, 2063). 3) Ferner entstehen die normalen Cyanursäureester durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercyanurat $C_3N_3(OAg)_3$ bei 100°.

Cyanursäuremethylester, Schmp. 135°, Sdep. 263°. **Cyanursäureäthylester**, Schmp. 29°, Sdep. 275°.

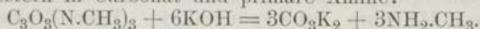
Durch Erwärmen mit Alkalien werden die normalen Cyanursäureester in Cyanursäure und Alkohol gespalten. Sie addiren 6 Atome Br. PCl_5 führt sie in Cyanurechlorid über. Beim Kochen verwandeln sie sich allmählich in Isocyanursäureester.

Durch partielles Verseifen der normalen Cyanursäureester mit Alkalien oder Barytwasser entstehen normale Dialkylcyanursäuren, welche sich beim Erhitzen in Dialkylisocyanursäuren umlagern (B. 19, 2067):

Dimethylcyanursäure $C_3N_3(OCH_3)_2OH$, Schmp. 160–180° in **Dimethylisocyanursäure**, Schmp. 222°.

Cyanurtriacetat $C_3N_3(OCOCH_3)_3$, schmilzt unter Zersetzung bei 170° und entsteht aus Silbercyanurat und Acetylchlorid.

Isocyanursäureester, Tricarbimidester $C_3O_3(NCH_3)_3$, entstehen 1) neben den Isocyanursäureestern bei deren Darstellung durch Destillation von cyansaurem Kalium mit aetherschwefelsauren Salzen (S. 408). 2) Ferner entstehen sie leicht durch moleculare Umlagerung der isomeren Cyanursäureester beim Erhitzen, und werden daher neben den letzteren oder an Stelle derselben bei energischen Reactionen gebildet, so beim Destilliren von cyanursaurem Kalium mit ätherschwefelsauren Salzen oder von cyanursaurem Silber mit Alkyljodiden (S. 410). Die Isocyanursäureester sind krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Körper, die unzersezt destilliren. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie, ähnlich den Isocyanursäureestern in Carbonat und primäre Amine:

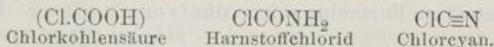


Isocyanursäure-methylester, Methyltricarbimid $C_3O_3(NCH_3)_3$, Schmp. 176°, Sdep. 296°. **Isocyanursäureaethylester**, Schmp. 95°, Sdep. 276°, mit Wasserdampf flüchtig.

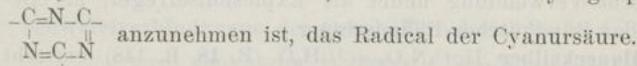
Dialkylisocyanursäuren s. o. bei Dimethylcyanursäure.

Halogenverbindungen des Cyans und ihre Polymeren.

Die Cyanhalogene sind einerseits als Chlorid, Bromid und Jodid der Cyansäure, andererseits als Nitrile der nicht existenzfähigen Chlor-, Brom- und Jodkohlenensäure aufzufassen:



Die Halogenverbindungen des Cyans entstehen durch Einwirkung der Halogene auf Metalcyanide: Quecksilbercyanid und auf wässrige Blausäure. Das Chlorid und das Bromid vermögen sich zu Tricyaniden zu condensiren, in denen die Tricyangruppe $C_3N_3 =$



Cyanchlorid CNCl, Schmp. –5°, Sdep. +15°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf wässrige Blausäure, oder auf eine wässrige Quecksilbercyanidlösung. Beim Aufbewahren geht es in **Cyanurchlorid** (S. 412) über. Mit NH₃ bildet es NH₄Cl und Cyanamid CN.NH₂. In Alkalien löst es sich unter Bildung von Metallchloriden und isocyanursäuren Salzen.

Cyanbromid CNBr, Schmp. 52°, Sdep. 61°.

Cyanjodid CNJ, sublimirt bei 45° ohne zu schmelzen in glänzenden, weissen Nadeln.

In Wasser sind diese Verbindungen nur wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Dämpfe besitzen einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und wirken äusserst giftig.

Cyanurhalogenide gehen durch Erhitzen mit Wasser in Cyanursäure über.

Tricyanchlorid, Cyanurchlorid, festes Chlorcyan $\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{N}=\text{CCl} \\ \text{N}-\text{CCl}=\text{N} \end{array}$ Schmp.

146°, Sdep. 190°, bildet sich 1) beim Aufbewahren von flüssigem Chlorcyan in zugeschmolzenen Röhren. Direct entsteht es 2) beim Einleiten von Chlor in eine ätherische Lösung von Cyanwasserstoff oder in wasserfreien Cyanwasserstoff bei directem Sonnenlicht (B. 19, 2056). 3) Ferner bei der Destillation von Cyanursäure $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$ mit Phosphopentachlorid (A. 116, 357). Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wird es in HCl und Cyanursäure zerlegt (B. 19, R. 599).

Cyanurbromid $\text{C}_3\text{N}_3\text{Br}_3$, schmilzt über 300° und ist bei höherer Temperatur flüchtig. Entsteht 1) aus Bromcyan bei Gegenwart von etwas Brom, oder 2) beim Erhitzen der ätherischen Lösung von Bromcyan auf 130—140°. Leichter wird es durch Erhitzen von trockenem gelbem oder rothem Blutlaugensalz mit Brom auf 250° (B. 16, 2893), oder durch Einleiten von HBr in eine ätherische CNBr Lösung (B. 18, 3262) erhalten.

Cyanurjodid $\text{C}_3\text{N}_3\text{J}_3$, dunkelbraunes unlösliches Pulver, entsteht durch Einwirkung von HJ Säure auf Cyanurchlorid. Beim Erhitzen auf 200° zerfällt es glatt in Jod und Paracyan $(\text{CN})_n$ (B. 19, R. 599).

Anhang: Knallsäure und Fulminursäure.

Die Salze der in freiem Zustand nicht existenzfähigen Knallsäure ($\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2?$) haben dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Salze der Cyansäure; eines der ersten Beispiele isomerer Verbindungen (Liebig 1823). Die Constitution der Knallsäure ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Kekulé (A. 101, 200) fasste sie als Nitroacetonitril $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{CN}$ auf. Von anderen für die Knallsäure aufgestellten Formeln seien die von Steiner (B. 16, 2419)

$\begin{array}{c} \text{C}=\text{N}.\text{OH} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{N}.\text{OH} \end{array}$ und die von Holleman (B. 26, 1403) $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N}.\text{O} \\ \text{CH}=\text{N}.\text{O} \end{array}$ befürworteten, angeführt.

Das wichtigste Salz der Knallsäure ist das Knallquecksilber, das technische Verwendung findet als Explosionserreger, als Bestandtheil der Zündhütchen-Füllmischung.

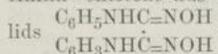
Knallquecksilber $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (B. 18, R. 148) entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf eine Lösung von Hg in überschüssiger Salpetersäure (B. 9, 787; 19, 993, 1370). Das Knallquecksilber krystallisirt in seideglänzenden, weissen Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Erhitzen, durch Stoss und Schlag, wie auch durch conc. Schwefelsäure explodirt es äusserst heftig. Durch Schwefelwasserstoff wird aus der Lösung Quecksilbersulfid gefällt, während die freigewordene Knallsäure sogleich in CO_2 und Rhodanammonium zerfällt. Durch Einwirkung von conc. Salzsäure wird unter Entwicklung von CO_2 Hydroxylaminchlorhydrat

drat gebildet, ein Verfahren, das sich zur Darstellung von Hydroxylamin eignet (B. 19, 993). Mit Brom liefert es ein Dibromid unter Ersatz des Hg durch Brom. Durch Chlorgas wird das Knallquecksilber in $HgCl_2$, $CNCl$ und CCl_3NO_2 (S. 380) zersetzt. Durch wässriges NH_3 zerfällt es in Harnstoff und Guanidin (vgl. Acetylisocyanat S. 409).

Knallsilber $C_2Ag_2N_2O_2$ wird ähnlich dem Knallquecksilber erhalten und ist noch explosiver. Aus der heissen Lösung von Knallsilber wird durch Chlorkalium 1 Atom Silber als Chlorsilber gefällt; aus der Lösung krystallisiert das Doppelsalz $C_2AgKN_2O_2$, aus welchem durch Salpetersäure das saure Silbersalz $C_2AgHN_2O_2$ als unlöslicher weisser Niederschlag gefällt wird. Kocht man Knallquecksilber mit Wasser und Kupfer oder Zink, so wird Quecksilber gefällt und es entstehen Knallkupfer $C_2CuN_2O_2$ und Knallzink $C_2ZnN_2O_2$. Mit Natriumamalgam bildet sich Knallnatrium $C_2Na_2N_2O_2$.

Dibromnitroacetonitril oder *Dibromglyoximperoxyd* $BrC=N-O$
 200^0 $CBBr_2NO_2$ (?), Schmp. 50^0 , entsteht durch Einwirkung von Brom auf CN $BrC=N-O$

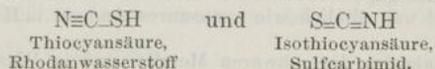
Knallquecksilber. Durch Erhitzen mit Salzsäure geht diese Verbindung in BrH , NH_3 , NH_2OH und *Oxalsäure* über. Durch Einwirkung von Anilin entsteht aus dem Dibromid wahrscheinlich das Dioxim des Oxanilids



Fulminursäure $CN.CH(NO_2).C \begin{smallmatrix} OH \\ \nearrow \\ NH \end{smallmatrix}$ (?). Ihre Alkalisalze entstehen beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkalium oder Chlorammonium und Wasser; das Natriumsalz geht mit Salpeter-Schwefelsäure in Trinitroacetonitril (S. 429) über. Die freie, aus dem Bleisalz mit H_2S dargestellte Säure verpufft bei 145^0 . Besonders charakteristisch ist das Cuprammoniumsalz $C_3N_3O_3H_3$ ($CuNH_3$), purpurfarbene Kryställchen. Das Silbersalz liefert mit Jodaethyl bei $80-90^0$ den Aethylester $C_3H_2N_3O_2(OC_2H_5)$, Schmp. 133^0 , der beim Kochen mit H_2O und Alkohol in Desoxyfulminursäure $C_3N_3H_3O_2$, Schmp. 184^0 übergeht (B. 25, 431, 2756).

Schwefelverbindungen des Cyans, ihre Isomeren und Polymeren.

Den zwei denkbaren isomeren Cyansäuren (S. 406) entsprechen zwei mögliche, structurisomere Schwefelecyansäuren:



Die bekannte Thiocyanursäure und deren Salze, die sog. Rhodanmetalle (die Gruppe $NC.S-$ wird Rhodan genannt) sind nach der ersten Formel constituirt. Ihre Salze entstehen aus den Cyanmetallen durch Addition von Schwefel (S. 227), ähnlich wie durch Addition von Sauerstoff die Isocyanate (S. 227, 407) gebildet werden;

hierbei ist die verschiedene Bindungsweise von Schwefel und Sauerstoff bemerkenswerth:



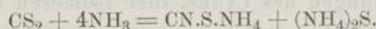
Die Isothiocyansäure CS.NH (Sulfcarbimid) und deren Salze sind nicht bekannt. Dagegen existiren Ester derselben: die Senföle, welche mit den Rhodanestern isomer sind.

Thiocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure CN.SH wird in freiem Zustande abgeschieden, wenn man das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, oder das Quecksilbersalz mit trockenem H_2S oder HCl zerlegt. Sie bildet in der Kälte eine stechend riechende Flüssigkeit, die aus der Kältemischung genommen, sich unter starker Erwärmung zu einem gelben amorphen Körper polymerisirt (B. 20, R. 317). Löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die Lösungen reagiren sauer. Die freie Säure, wie auch ihre löslichen Salze färben Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth, eine höchst empfindliche Reaction, die bei Anwendung von CNSK auf der Bildung von $(\text{CNS})_6\text{Fe}_2 + 9\text{CNSK}$ beruht (B. 22, 2061). Dieser Reaction verdanken die Rhodanverbindungen ihren Namen (*gódor*, Rose). Die freie Säure zersetzt sich bei Gegenwart starker Säuren, in Cyanwasserstoff und *Persulfocycansäure* $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3\text{H}_2$ (S. 415).

Rhodansalze: Die Alkalisalze der Thiocyansäure entstehen, ähnlich denen der Isocyansäure, durch Schmelzen der Cyanmetalle mit Schwefel.

Rhodankalium CN.SK krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Prismen, die in feuchter Luft zerfliessen. Das Natriumsalz ist sehr leicht zerfliesslich und findet sich im Speichel und im Harn verschiedener Thiere.

Rhodanammonium CN.S.NH_4 entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium, oder von Cyanammoniumlösung mit Schwefel. Am leichtesten erhält man es durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak:



Es krystallisirt in Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Es schmilzt gegen 150° und wandelt sich bei $170-180^\circ$ in Sulfharnstoff (S. 398) um, ähnlich wie cyansaures Ammon in Harnstoff (S. 389) übergeht.

Die Rhodansalze der schweren Metalle sind in Wasser meist unlöslich. **Rhodanquecksilber** $(\text{CNS})_2\text{Hg}$, ein grauweißer, amorpher Niederschlag, der, angezündet, unter starkem Aufschwellen verglimmt (Pharaoeschlange). Das **Silbersalz** CNSAg , ein dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, auf dessen Entstehen das Titirungsverfahren von Volhard beruht (A. 190, 1).

Cyansulfid, Schwefelcyan, Thiocyansäureanhydrid $(\text{CN})_2\text{S}$, Schmp.

65°, er
leicht

wenig
wasser
(A. 175)

kalium
Wasser
gelber
Kanar
mit Ka
R. 676
ohne F

Destill
Alkylh
Ferner

Es sin
Durch
Cyanw

Mit all
kalium
kochen
Alkyls
gruppe

das is
bei de

1,080
bis 15
wandl

hier d

Chlor
1,180
Einflus
 $\text{CH}_3\text{-C}$
HO

entstel
der A
Kochen

hol ab

65°, entsteht aus CNSAg und Jodeyan, sublimirt bereits bei 30° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Anhang: **Persulfocyan säure**, *Xanthanwasserstoff* $C_2N_2H_2S_3$, gelbe, wenig in Wasser lösliche Prismen, ist ein Zersetzungsproduct von Rhodanwasserstoff (S. 414). Liefert mit Alkalien: **Dithiocyan säure** $C_2N_2H_2S_2$ (A. 179, 204).

Pseudoschwefelcyan $C_3N_3HS_3$ (?) entsteht durch Oxydation von Rhodankalium mit Salpetersäure oder Chlor. Es bildet ein gelbes amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, das sich in Alkalien mit gelber Farbe löst. Verwandt mit dem Pseudoschwefelcyan ist das sog. **Kanarin**, das aus Rhodankalium durch Electrolyse oder durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure gewonnen wird (B. 17, R. 279, 522; 18, R. 676). Das Kanarin findet als Farbstoff Anwendung, der Baumwolle ohne Beize gelb bis orange färbt.

Alkylrhodanide, *norm. Sulfocyan säureester* entstehen 1) durch Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen oder mit Alkylhaloöden: $CN.SK + C_2H_5J = CN.S.C_2H_5 + KJ$.

Ferner 2) durch Einwirkung von CNCl auf die Mercaptide:



Es sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von lauchartigem Geruch. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) werden sie in Cyanwasserstoff und Mercaptane gespalten:



Mit alkoholischer Kalilösung dagegen bilden sie beim Erwärmen Rhodankalium, während die isomeren Senföle kein Rhodankalium geben. Durch kochende Salpetersäure werden sie unter Abspaltung der Cyangruppe zu Alkylsulfosäuren (S. 152) oxydirt, wodurch bewiesen wird, dass die Alkylgruppe in den Alkylrhodaniden mit Schwefel verbunden ist.

Beim Erhitzen auf 180—185° lagert sich der Methylester in das isomere Senföl um, noch weit leichter erfolgt diese Umlagerung bei dem Allylrhodanid, siehe *Allylsenföl* S. 417.

Sulfocyan säuremethylester, *Rhodanmethyl* $CN.S.CH_3$, spec. Gew. 1,080 (0°). **Sulfocyan säureäthylester**, Sdep. 142°. **Isopropylester**, Sdep. 152 bis 153°. **Sulfocyan säureallylester** $CN.S.C_3H_5$, siedet bei 161° unter Umwandlung in das isomere *Senföl*.

Rhodanverbindungen von Ketonen und Fettsäuren. Es möge hier das Rhodanaceton und die Rhodanessigsäure erwähnt werden.

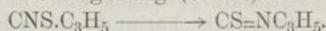
Rhodanaceton $CN.S.CH_2COCH_3$, entsteht aus Rhodanbaryum und Chloraceton (S. 213). Es bildet ein kaum gefärbtes Oel vom spec. Gew. 1,180 (20°), etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Unter dem Einfluss von Alkalicarbonat lagert es sich um in *Methyloxythiazol* $CH_3-C-N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} S \\ C.OH \end{matrix}$ (B. 25, 3648).

Rhodanessigsäure, *Sulfo-* oder *Thiocyanessigsäure* $CNS.CH_2CO_2H$, entsteht aus Chloressigsäure mit Rhodankalium und bildet ein dickes Oel; der Aethylester, aus Chloressigsäureester, siedet gegen 220°. Beim Kochen mit Salzsäure nimmt der Ester zunächst Wasser auf, spaltet Alkohol ab und geht in die sog. *Senfölessigsäure* $CH_2-S \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ CO-NH \end{matrix}$ über (A. 249, 27).

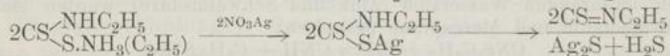
Die so aus α -Chlorketonen und α -Chlorfettsäuren mit Rhodanammmonium aus den zunächst gebildeten Rhodanverbindungen sich ableitenden heterocyclischen Verbindungen gehören zu den Thiazolen, die später abgehandelt werden.

Senföle, Ester der Isothiocyansäure. Die Ester der in freiem Zustand nicht bekannten Isothiocyansäure $\text{CS}=\text{NH}$ werden nach ihrem wichtigsten Vertreter Senföle genannt. Dieselben müssen als Sulcarbimidderivate aufgefasst werden.

Bildungsweisen. 1) Aus den isomeren *Rhodanalkylen* beim Erhitzen durch Umlagerung (S. 407):



2) Aus *primären Aminen*. Dieselben verbinden sich a) in ätherischer Lösung mit CS_2 zu alkyldithiocarbaminsäuren Alkylammoniumsalzen (B. 23, 282). b) In der wässrigen Lösung dieser Salze entstehen mit NO_3Ag , HgCl_2 oder Eisenchlorid (B. 8, 108) die schwer löslichen Metallsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren, welche c) durch Kochen mit Wasser in Metallsulfide, H_2S und Senföle zerlegt werden:



Auf dieser von A. W. Hofmann ermittelten Reaction beruht die sog. *Senföprobe* zum Nachweis *primärer Amine* (S. 165) (B. 1, 170).

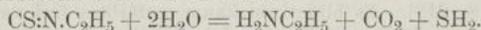
Auch durch Jod werden aus den Alkylammoniumsalzen der Alkyldithiocarbaminsäuren Senföle gebildet, aber nur in geringer Menge.

3) Aus Dialkylthioharnstoffen (S. 399) mit P_2O_5 (B. 15, 985).

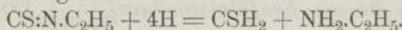
4) Aus Isoocyansäureestern mit P_2S_5 (B. 18, R. 72).

Eigenschaften. Die Senföle sind in Wasser fast unlösliche Flüssigkeiten, von sehr stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Sie sieden bei niedrigeren Temperaturen, als die isomeren Thiocyansäureester.

Umwandlungen. 1) Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° , oder mit Wasser auf 200° , zerfallen sie in primäre *Amine* (S. 162), Schwefelwasserstoff und Kohlensäure:



2) Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entsteht neben dem Amin *Kohlenoxysulfid* COS (S. 383). 3) Beim Erhitzen mit Carbonsäuren liefern sie monoacylirte Säureamide und COS , 4) mit Carbonsäureanhydriden: diacylirte Säureamide und COS (B. 26, 2648). 5) Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) zerfallen sie in Thioformaldehyd (S. 199) und primäre Amine nach der Gleichung:



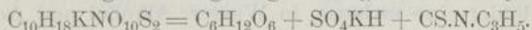
6) Mit absolutem Alkohol auf 100° oder mit alkoh. Kalilösung erhitzt, bilden die Senföle Sulfurethanderivate. 7) Mit Ammoniak und Aminen vereinigen sie sich zu alkylirten Thioharnstoffen (S. 399). 8) Beim Kochen der alkoh. Lösung mit HgO oder HgCl₂ wird S durch O ersetzt, unter Bildung von Isocycansäureestern, welche mit Wasser sogleich Dialkylharnstoffe liefern (S. 391).

MethylsenföL, *Isosulfocycansäure-methylester*, *Methylsulfcarbimid* CSNCH₃, Schmp. 34°, Sdep. 119°. **AethylsenföL**, Sdep. 133°, spec. Gew. 1,019 (0°). **PropylsenföL**, Sdep. 153°. **IsopropylsenföL**, Sdep. 137°. **n-ButylsenföL**, Sdep. 167°. **IsobutylsenföL**, Sdep. 162°. **TertiärbutylsenföL**, Sdep. 142°. **n-HexylsenföL**, Sdep. 212°. **Sec. OctylsenföL**, Sdep. 232—233°.

Seines Vorkommens halber ist bemerkenswerth: **sec. ButylsenföL** CS.NCH₂ $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, Sdep. 159,5°, spec. Gew. 0,944 (12°), das sich im ätherischen Oel des Löffelkrautes (*Cochlearia officinalis*) findet.

Das wichtigste der Senföle aber, von welchem die Isothio-cycansäureester den Namen Senföle erhalten haben ist das:

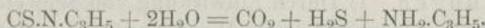
AllylsenföL, *Allylisosulfocycansäureester* CSN.CH₂CH:CH₂, Sdep. 150,7°, spec. Gew. 1,017 (10°), bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Senföls, welches durch Destilliren von zerstoßenem schwarzen Senfsamen von *Sinapis nigra* mit Wasser gewonnen wird sowie des Meerrettigöles von *Cochlearia armoracia*. Es entsteht aus dem in dem Senfsamen enthaltenen myronsauren Kalium, einem *Glycoside* (s. diese), indem letzteres bei Gegenwart von Wasser, unter dem Einfluss eines in den Samen vorhandenen ungeformten Fermentes, des *Myrosins*, in Traubenzucker, primäres Kaliumsulfat und *SenföL* zerfällt. Die Reaction geht schon bei 0° vor sich, und bildet sich hierbei zugleich in geringer Menge Rhodanallyl:



Künstlich erhält man das AllylsenföL durch Destillation von Allyljodid oder Allylbromid mit alkoholischem Rhodankalium (S. 415), oder mit Rhodansilber durch eine intramoleculare Umlagerung (S. 45) des zunächst entstandenen Allylrhodanates (Gerlich, A. 178, 80):



Das AllylsenföL ist eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Es riecht sehr stechend und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure zerfällt es nach der Gleichung:



Mit wässrigem Ammoniak vereinigt es sich zu *Allylthioharnstoff* (S. 399). Mit Wasser und Bleioxyd erwärmt, bildet es *Diallylharnstoff* (S. 391).

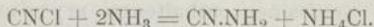
Thio- oder Sulfoeyanursäure $C_3N_3(SH)_3$ entspricht der Cyanursäure. Die Isothiocyanursäure ist ebensowenig, wie die Isocyanursäure bekannt. Die Thiocyanursäure entsteht aus Cyanurchlorid (S. 412) und Kaliumsulphydrat. Sie bildet feine, gelbe Nadeln, die sich über 200^0 zersetzen ohne zu schmelzen.

Thiocyanursäureester entstehen durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Natriummercaptide und durch Polymerisirung der Thiocyanursäureester $CN.SR'$ beim Erhitzen mit wenig Salzsäure auf 180^0 . Beim Erhitzen mit mehr Salzsäure werden sie in Cyanursäure und Mercaptane gespalten. **Methylester** $C_3N_3(SCH_3)_3$, Schmp. 188^0 , liefert mit NH_3 (B. 18, 2755) **Melamin** $C_3N_3(NH_2)_3$ (S. 419).

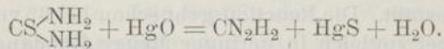
Isothiocyanursäureester $C_3S_3(NR')_3$ scheinen durch Polymerisation aus Senfölen mittelst Kaliumacetat zu entstehen (B. 25, 876).

Cyanamid und die Amide der Cyanursäure.

Cyanamid $CN.NH_2$, Schmp. 40^0 , das Nitril der Carbaminsäure, das durch Aufnahme von Wasser in das Amid der Carbaminsäure, in Harnstoff übergeht, zeigt einige Reactionen, nach denen es als $NH=C=NH$ oder Carbodiimid aufzufassen wäre. Eine völlig sichere Entscheidung zwischen beiden Formulierungsmöglichkeiten ist noch nicht zu geben (S. 406). Das Cyanamid entsteht 1) durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf die ätherische oder wässrige Lösung von Ammoniak (Bineau 1838, Cloëz und Cannizzaro 1851):



2) Leichter gewinnt man es durch sog. Entschwefelung von Thioharnstoff mittelst $HgCl_2$, PbO_2 oder am besten Quecksilberoxyd (B. 18, 461):



Es bildet eine farblose, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Krystallmasse. Beim Erhitzen polymerisirt es sich zu *Dicyandiamid* (S. 405) und *Tricyantriamid* oder *Melamin* (S. 419).

Salze. Mit starken Säuren bildet Cyanamid Salze, die durch Wasser zerlegt werden; andererseits vermag es auch mit Metallen Salze zu bilden. Fügt man zu der wässrigen Lösung von Cyanamid ammoniakalisches Silbernitrat, so wird das Silbersalz $CN.NAg_2$ (s. Diaethylecyanamid), als gelber amorpher Niederschlag gefällt.

Umwandlungen. 1) Durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure nimmt Cyanamid leicht Wasser auf und bildet Harnstoff (S. 390); 2) mit H_2S entsteht Schwefelharnstoff (S. 398). 3) Mit Ammoniak verbindet es sich zu Guanidin (S. 402), mit den Chlorhydraten primärer Amine zu substituirten Guanidinen.

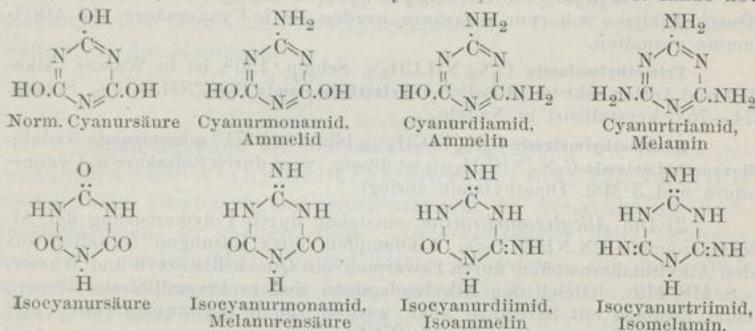
Monalkylcyanamide entstehen 1) durch Einwirkung von CNCl auf primäre Amine in ätherischer Lösung und 2) beim Erwärmen der Alkylthioharnstoffe mit HgO und H_2O . **Methylcyanamid** CN.NH.CH_3 und **Aethylcyanamid** $\text{CN.NH.C}_2\text{H}_5$ sind nicht krystallisierbare dicke Syrupe von neutraler Reaction. Sie verwandeln sich leicht in die polymeren Isomelaminderivate (S. 420). **Allylcyanamid** $\text{CN.NH.(C}_3\text{H}_5)$, **Sinamin** genannt, entsteht aus Allylthioharnstoff, ist krystallinisch und polymerisirt sich leicht zu Triallylmelamin.

Dialkylcyanamide: **Diaethylcyanamid** $\text{CN.N(C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf Cyanamidsilber, welchem darnach die Formel CN.NAg_2 zukommt. Eine bei $186-190^\circ$ siedende Flüssigkeit. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in CO_2 , NH_3 und Diaethylamin $\text{NH(C}_2\text{H}_5)_2$.

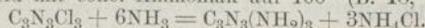
Ein dialkylsubstituirtes Carbodiimid ist das: **Di-n-propylcarbodiimid** $\text{C(=N.C}_3\text{H}_7)_2$, Sdep. 177° , aus symm. Dipropylthioharnstoff mit HgO (B. 26, R. 189).

Amide der Cyanursäure und Imide der Isocyanursäure.

Von der Cyanursäure leiten sich drei Amide, von der hypothetischen Isocyanursäure, der Pseudoform der Cyansäure, leiten sich drei Imide ab:



Melamin, Cyanuramid $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ entsteht 1) neben *Melam* und *Melem* beim raschen Erhitzen von Rhodanammium als Rhodanat (B. 19, R. 340); 2) durch Polymerisirung von Cyanamid oder Dicyandiamid beim Erhitzen auf 150° (neben Melam); 3) durch Erhitzen von Trithiocyanursäure-methylester (S. 418) mit conc. Ammoniak auf 180° ; 4) durch Erhitzen von Cyanurchlorid mit conc. Ammoniak auf 100° (B. 18, 2765):



Das Melamin ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden monoklinen Prismen. Es sublimirt beim Erhitzen und zersetzt sich in Mellon und NH_3 . Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze.

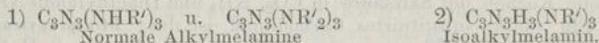
Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird das Melamin durch Abspaltung von Ammoniak schrittweise in **Ammelin** $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O} = \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ (s. o.), ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in Alkalien und Mineralsäuren löst (B. 21, R. 789), **Ammelid** $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$, ein weisses Pulver, das mit Säuren und Basen Salze bildet und zuletzt in

Cyanursäure $C_3N_3(OH)_3$ verwandelt (B. 19, R. 341). Beim Schmelzen von Melamin mit Kalihydrat entsteht direct cyansaures Kalium.

Die sog. **Melanurensäure** $C_3H_4N_3O_2$, welche aus Melam und Melem (s. u.) durch Erhitzen mit conc. SO_4H_2 gewonnen wird, ist vielleicht identisch mit Ammelid (B. 19, R. 341) oder stellt das isomere Iscyanurimid dar (B. 18, 3106).

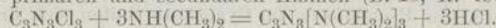
Alkylderivate der Melamine.

Während das Melamin nur in einer Form bekannt ist (ähnlich wie die Cyanursäure), als Cyanurtriamid, existiren zwei Reihen isomerer Alkylderivate, die sich vom normalen Melamin (Cyanurtriamid) und vom hypothetischen Isomelamin (S. 419) ableiten:



Dieselben unterscheiden sich sowohl ihren Bildungsweisen als ihren Umsetzungsproducten nach deutlich von einander.

1) Die *normalen Alkylmelamine* entstehen aus den Trithiocyanursäureestern $C_3N_3(S.CH_3)_3$ (S. 418) und aus Cyanurchlorid $C_3N_3Cl_3$ durch Erhitzen mit primären und secundären Aminen (B. 18, R. 498):



Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure werden sie in Cyanursäure und Alkylamine gespalten.

Trimethylmelamin $C_3N_3(NH.CH_3)_3$, Schmp. 130°, ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. **Triaethylmelamin** $C_3N_3(NH.C_2H_5)_3$, Schmp. 74—75°, krystallisirt in Nadeln.

Hexamethylmelamin $C_3N_3[N(CH_3)_2]_3$ bildet bei 171° schmelzende Nadeln. **Hexaethylmelamin** $C_3N_3[N(C_2H_5)_2]_3$ ist flüssig, wird durch Salzsäure in Cyanursäure und 3 Mol. Diaethylamin zerlegt.

2) Die *Alkylisomelamine* entstehen durch Polymerisirung der Alkylcyanamide $CN.NHR'$ beim Eindampfen ihrer Lösungen (erhalten aus den Alkylthioharnstoffen durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd und Wasser, s. S. 418, 419). Gleich den Alkylmelaminen sind es krystallinische Körper; beim Erhitzen mit Salzsäure aber werden sie in Cyanursäureester und Chlorammonium gespalten (B. 18, 2784).

Trimethylisomelamin $C_3N_3H_3(N.CH_3)_3 + 3H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 179° und sublimirt schon gegen 100°. **Triaethylisomelamin** $C_3N_3H_3(N.C_2H_5)_3 + 4H_2O$ bildet sehr leicht lösliche Nadeln.

Ueber Phenylderivate der zwischen Melamin und Isomelamin stehenden gemischten Melamine (zugleich Amid- und Imidkörper) s. A. W. Hofmann, B. 18, 3217.

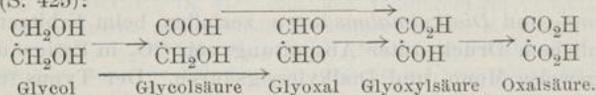
Anhang: **Melam** $C_6H_9N_{11} = [(NH_2)_2C_3N_3]_2NH$ (?), **Melem** $C_6H_6N_{10} = [(NH_2)C_3N_3(NH)]_2$ (?) und **Mellon** $C_6H_3N_9 = C_3N_3(NH)_3C_3N_3$ (?) entstehen beim Erhitzen von Rhodan ammonium, die beiden ersteren bei 200°, das letztere beim Glühen. Sie bilden amorphe weisse Substanzen (B. 19, R. 340).

getrennt, wie bei der Adipinsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, so beeinflussen sie sich nicht beim Erhitzen. Die Adipinsäure ist unzersetzt flüchtig.

Wir theilen daher die zahlreichen Paraffindicarbonsäuren in verschiedene Gruppen ein und handeln nach der Oxalsäure, die Malonsäuregruppe, die Aethylenbernsteinsäuregruppe, die Glutarsäuregruppe ab. Hieran schliessen sich die nicht zu einer der drei Gruppen gehörigen Säuren wie Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure und andere mehr.

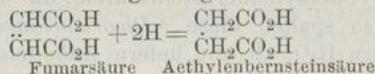
Bildungsweisen. Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Dicarbonsäuren sind die folgenden:

1) Oxydation von a) diprimären Glycolen, b) primären Oxyaldehyden, c) Dialdehyden, d) primären Oxysäuren und e) Aldehydsäuren (S. 425):



Ferner entstehen die zweibasischen Säuren durch Oxydation der Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ und der Säuren der Oelsäurereihe, wie auch der Fette mittelst Salpetersäure. Auch einige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind durch Oxydation [mit übermangansaurem Kali in zweibasische Säuren übergeführt worden.

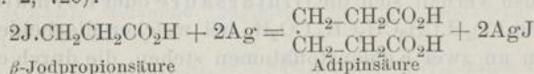
2) Durch Reduction ungesättigter Dicarbonsäuren:



3) Durch Reduction von Oxydicarbonsäuren und Halogendicarbonsäuren (vgl. S. 471, 442).

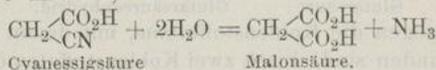
Kernsynthetische Bildungsweisen. Sehr zahlreich sind die kernsynthetischen Bildungsweisen der Dicarbonsäuren.

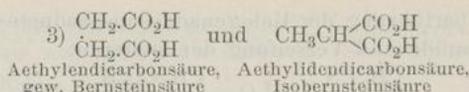
4) Aus monojodirten (oder bromirten) Fettsäuren mit Silberpulver (B. 2, 720):



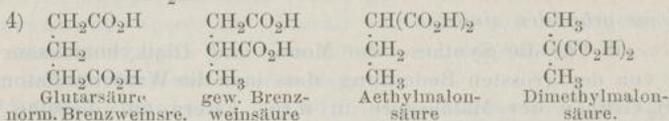
Ueber den anormalen Verlauf dieser Reaction bei Anwendung von α -Bromisobuttersäureester siehe *Trialkylglutarsäuren* (S. 444).

5a) Ueberführung der monohalogen-substituirten Fettsäuren in Cyanderivate und Kochen der letzteren mit Alkalien oder Säuren (vgl. S. 235 und 261):





Von dem vierten Glied der Reihe der Brenzweinsäure von der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_2\text{H}$ sind 4 Isomere möglich und bekannt:



5) Von dem fünften Glied, den Säuren $\text{C}_4\text{H}_8(\text{CO}_2\text{H})_2$, sind 9 Isomere möglich, die man sämtlich kennt:

- a) die Adipinsäure $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_4\text{CO}_2\text{H}$,
- b) α - und β -Methylglutärsäure,
- c) symmetrische und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure, Aethylbernsteinsäure,
- d) Propyl-, Isopropyl- und Methylaethylmalonsäure.

Nomenclatur. Während die Namen der länger bekannten Grenzdicarbonsäuren, wie *Oxalsäure*, *Malonsäure*, *Bernsteinsäure* u. s. w. an das Vorkommen oder eine Bildungsweise dieser Säuren erinnern, hat man die Namen der aus dem Malonsäureester synthetisch gewonnenen Säuren von der Malonsäure abgeleitet: *Methylmalonsäure*, *Dimethylmalonsäure*. Von der Aethylenbernsteinsäure leitet man die Namen der *Alkyl-aethylenbernsteinsäuren* ab u. s. w.

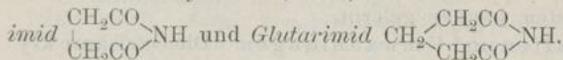
Die „Genfer Namen“ sind wie für die Monocarbonsäuren, so auch für die Polycarbonsäuren von dem entsprechenden Kohlenwasserstoff abgeleitet: Oxalsäure = [*Aethandisäure*]; Malonsäure = [*Propandisäure*]; Aethylenbernsteinsäure = [*Butandisäure*].

Die mit den zwei Hydroxylen verbundenen zweiwerthigen Reste bezeichnet man als *Radical*e der Dicarbonsäuren, z. B. CO.CO als *Oxalyl*, $\text{CO.CH}_2\text{CO}$ als *Malonyl*, $\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ als *Succinyl*.

Schmelzpunkte der norm. Paraffindicarbonsäuren. Die normalen Paraffindicarbonsäuren zeigen eine Schmelzpunktregel-mässigkeit. Die Glieder mit gerader Kohlenstoffatomzahl schmelzen höher als die mit einer ungeraden Anzahl (Baeyer, S. 54).

Derivate der Dicarbonsäuren. Welche Abkömmlinge sich durch Veränderung einer Carboxylgruppe von einer Carbonsäure ableiten können, wurde bereits bei den Monocarbonsäuren entwickelt (S. 219). Bei den Dicarbonsäuren ist natürlich die Zahl der denkbaren Abkömmlinge dadurch ausserordentlich viel grösser, dass entweder nur die eine Carboxylgruppe für sich verändert wird, oder beide

Carboxylgruppen sich an der Reaction betheiligen. Besonders bemerkenswerth sind die heterocyclischen Abkömmlinge der Aethylenbernsteinsäure- und Glutarsäuregruppe die oben bereits erwähnten Anhydride (S. 421) und die Säureimide, z. B. *Succinimid*



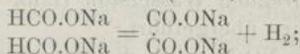
Die Oxalsäure und ihre Abkömmlinge.

Oxalsäure, Kleesäure [*Aethandisäure*] $\text{CO}_2\text{H}.\text{CO}_2\text{H}$ (*Acidum oxalicum*) findet sich in vielen Pflanzen, namentlich als Kaliumsalz in den *Oxalis*- und *Rumex*arten; das Calciumsalz kommt häufig krystallisirt in den Pflanzenzellen vor. Ferner bildet das Calciumsalz manchmal den Hauptbestandtheil von Blasensteinen.

Künstlich entsteht die Oxalsäure 1) als vorletztes Oxydationsproduct aus vielen Kohlenstoffverbindungen wie Zucker, Stärke u. a. m. durch Oxydation mittelst Salpetersäure. Ihre Bildung durch Oxydation des Glycols, Glyoxals, der Glycolsäure und Glyoxalsäure wurde mehrfach besprochen (S. 291, 422).

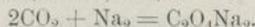
2) Aus Cellulose: durch Schmelzen von Sägespähen mit Aetzkali in eisernen Pfannen bei 200—220°. Die Schmelze wird ausgelaugt, das Calciumoxalat gefällt und mit Schwefelsäure zerlegt. (Technisches Verfahren.)

3) Synthetisch wird sie gebildet a) beim raschen Erhitzen von *ameisensaurem Natrium* auf 440° (B. 15, 1507):

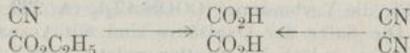


b) durch Oxydation von Ameisensäure mit Salpetersäure (B. 17, 9).

4) Beim Ueberleiten von *Kohlendioxyd* über metallisches Natrium bei 350—360° (A. 146, 140):



5) Aus ihren *Nitrilen*, dem Cyankohlensäureester und dem Dicyan mit Salzsäure bezw. Wasser:

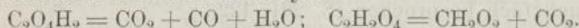


Geschichte. Bereits im Anfang des 17. Jahrhunderts war das *Kleesalz* bekannt und wurde als eine Art *Weinstein* betrachtet. Die Eigenthümlichkeit der in dem Kleesalz enthaltenen Säure erkannte Wiegand 1779. Schon 1776 hatte Scheele die freie Oxalsäure bei der Oxydation von Zucker mit Salpetersäure erhalten, deren Identität mit der *Kleesäure* er 1784 bewies. 1829 entdeckte Gay Lussac die Bildung von Oxalsäure beim Schmelzen von Baumwolle, Sägespähen, Zucker u. a. mit Aetzkali, ein Verfahren, das Dale 1856 in die Technik einführte.

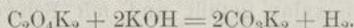
Constitution. Die freie Oxalsäure krystallisirt mit zwei

Moleculen Krystallwasser. In der krystallisirten Säure liegt vielleicht die *Orthooxalsäure* $C(OH)_3.C(OH)_3$ vor (S. 220). Orthoester der Oxalsäure von der Formel $C_2(OR)_6$ sind nicht bekannt, wohl aber hat man Ester, die sich von der nicht isolirbaren *Halborthooxalsäure* $C(OH)_3.CO_2H$ ableiten, kennen gelernt.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Oxalsäure krystallisirt in monoklinen Prismen, welche an trockner Luft schon bei 20° verwittern. In grösseren Mengen genossen ist die Oxalsäure giftig. Sie löst sich in 9 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur, ziemlich leicht in Alkohol. Bei raschem Erhitzen schmilzt die wasserhaltige Oxalsäure bei 101° , die wasserfreie bei 189° (B. 21, 1901). Die wasserfreie Oxalsäure krystallisirt aus starker SO_4H_2 und NO_3H (B. 27, R. 80) und kann als Condensationsmittel zur Wasserabspaltung dienen (B. 17, 1078). Bei vorsichtigem Erhitzen auf 150° sublimirt sie unzersetzt. 1) Beim raschen Erhitzen schmilzt die Oxalsäure unter Zersetzung theils in CO_2, CO und Wasser, theils in Ameisensäure und Kohlendioxyd:



2) Mit Alkalien oder Natronkalk geschmolzen zerfällt die Oxalsäure in Carbonat und Wasserstoff:



3) Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser.

4) Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird sie in Glycolsäure übergeführt.

5) Durch conc. NO_3H wird die Oxalsäure langsam zu CO_2 und H_2O oxydirt. Dagegen wird sie durch MnO_4K in saurer Lösung leicht oxydirt, eine Reaction, die in der Maassanalyse Anwendung findet.

6) Mit PCl_5 setzt sich die wasserfreie Oxalsäure in $POCl_3, CO_2, CO$ und $2HCl$ um. Auch in einigen org. Dichloriden hat man mittelst wasserfreier Oxalsäure $2Cl$ durch O ersetzen können (S. 439). Dagegen liefert sie mit $SbCl_5$ die Verbindung $(COOSbCl_4)_2$ (A. 239, 285; 253, 112).

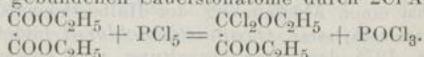
Oxalate. Die Salze der Oxalsäure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser nahezu unlöslich. **Dikaliumoxalat** $C_2O_4K_2 + H_2O$. **Monokaliumoxalat** C_2O_4HK ist schwerer löslich als das neutrale Salz, findet sich in den Pflanzensäften der Oxalis- und Rumexarten. **Uebersaures Kaliumoxalat** $C_2O_3HK.C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Das neutrale Ammoniumsalz $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$ bildet glänzende rhombische Prismen, die in *links-* und *rechtshemidrischen* Krystallen auftreten (B. 18, 1394). Das Calciumsalz $C_2O_4Ca + H_2O$ ist in Essigsäure unlöslich und dient als Erkennungsmittel für Calcium und für Oxalsäure, die man beide in Form dieses Salzes auch quantitativ bestimmen kann. **Silberoxalat** $C_2O_4Ag_2$ explodirt bei raschem Erhitzen.

Oxalsäureester. Die sauren und neutralen Ester der Oxalsäure bilden sich nebeneinander beim Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit Alkoholen, man trennt sie durch Destillation unter stark vermindertem Druck (Anschütz, A. 254, 1).

Aethyloxalsäure $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 117° (15 mm), spec. Gew. 1,2175 (20°). **Norm. Propyloxalsäure** $\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. $118-119^\circ$ (13 mm). Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren zersetzen sich die Alkyloxalsäuren in wasserfreie Oxalsäure und die neutralen Ester. Unter gewöhnlichem Druck destillirt, zerfallen sie hauptsächlich in Oxalester, CO_2 , CO und H_2O , zum kleineren Theil in CO_2 und Ameisenester.

Oxalsäuremethylester $\text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 54° , Sdep. 163° . **Oxalsäureaethylester**, Sdep. 186° . Umwandlung in Kohlensäureester s. S. 380. Unter dem Einfluss von Natriumaethylat vermag sich der Oxalester mit Essigester zu *Oxalessigester* $\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_5$ (S. 484) mit Aceton zu Acetonoxalester (S. 471) zu condensiren, vgl. auch *Chelidonsäure*. Mit Zink und Jodalkylen liefern die Oxalester die sog. Dialkyloxalester (S. 325).

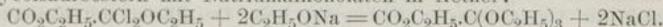
Halbortho-oxalsäureabkömmlinge. 1) Dichlorglycolsäureester. Durch Einwirkung von PCl_5 auf die neutralen Oxalester wird eines der doppelt gebundenen Sauerstoffatome durch 2 Cl Atome ersetzt:



Die so entstehenden Ester sind als *Dichlorglycolsäureester* bezeichnet worden. Durch Fractioniren unter stark vermindertem Druck kann man sie von unverändertem Oxalester trennen. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfallen die Dichlorglycolsäureester in Chloralkyle und *Alkyloxalsäurechloride* (s. u.).

Dichlorglycolsäure-dimethylester $\text{CCl}_2(\text{OCH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, Sdep. 72° (12 mm), spec. Gew. 1,3591 (20°). **Dichlorglycolsäurediäthylester**, Sdep. 85° (10 mm), **Dichlorglycolsäure-di-n-propylester**, Sdep. 107° (10 mm).

2) Halborthooxalester entstehen durch Umsetzung von Dichlorglycolsäureestern mit Natriumalkoholaten in Aether:



Tetramethyloxalester $\text{C}(\text{OCH}_3)_3\cdot\text{COOCH}_3$, Sdep. 76° (12 mm) spec. Gew. 1,1312. **Tetraäthylxalester**, Sdep. 98° (12 mm) (A. 254, 31).

Das Anhydrid der Oxalsäure ist nicht bekannt. Beim Versuch das Anhydrid darzustellen, zerfällt es sofort in CO und CO_2 . Dagegen kennt man die Chloride der Alkyloxalsäuren und vielleicht das Oxalychlorid.

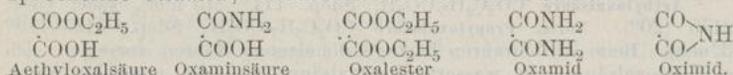
Alkyloxalsäurechloride erhält man durch Einwirkung von POCl_3 auf alkyloxalsäure Kaliumsalze. Am zweckmässigsten stellt man sie durch Kochen der Dichlorglycolsäureester unter gewöhnlichem Druck bis zum Aufhören der Chloralkyl-Entwicklung dar (A. 254, 26).

Methyloxalsäurechlorid $\text{COCl}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, Sdep. $118-120^\circ$, spec. Gew. 1,3316 (20°). **Aethyloxalsäurechlorid** $\text{COCl}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. $135-136^\circ$, spec. Gew. 1,2223. **n-Propyloxalsäurechlorid**, Sdep. $153-154^\circ$. **Isobutyloxalsäurechlorid**, Sdep. $163-165^\circ$. **Amyloxalsäurechlorid**, Sdep. $183-185^\circ$. Durchdringend und angreifend riechende Flüssigkeiten.

Oxalychlorid $\text{C}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ (?), Sdep. 70° , noch nicht von POCl_3 frei erhalten, soll sich bei der Einwirkung von 2PCl_5 auf $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ bilden (B. 25, R. 110).

Amide der Oxalsäure.

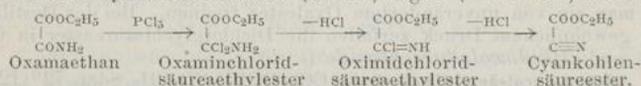
Von der Oxalsäure leiten sich zwei Amide ab, die der Aethyl-oxalsäure entsprechende *Oxaminsäure* und das dem Oxalester entsprechende *Oxamid*; daran schliesst sich das *Oximid*:



Oxaminsäure $\text{CONH}_2 \cdot \text{COOH}$ schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Das oxaminsäure Ammonium entsteht (Balard 1842) 1) aus oxalsaurem Ammoniak durch Erhitzen, 2) aus Oxamid und 3) aus ihrem Ester, dem Oxamaethan, durch Kochen mit Ammoniak (B. 19, 3229; 22, 1569). Durch Salzsäure wird die Oxaminsäure aus ihrem Ammoniumsalz als schwer lösliches krystallinisches Pulver abgeschieden.

Oxaminsäureester entstehen durch Einwirkung von trockenem NH_3 Gas oder alkoholischem Ammoniak auf Oxalester: **Oxaminsäureaethyl-ester**, **Oxamaethan** $\text{CONH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. $114-115^\circ$ (Boullay und Dumas, 1828).

Theoretisch wichtig ist das Verhalten von Oxamaethan gegen PCl_5 , welches zunächst einen Abkömmling der Halborthooxalsäure (S. 426) den **Oxaminchloridsäureaethyl-ester**, **Oxamaethanchlorid** bildet (vgl. Dichlorglycolsäureester S. 427), der unter Abspaltung von einem Molekül HCl in **Oximidchlorid-säureaethyl-ester** übergeht, der unter Verlust eines zweiten Moleküls HCl **Cyankohlensäureester** (S. 429) ergibt (Wallach, A. 184, 1):



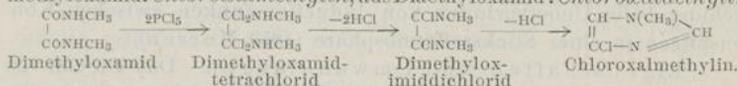
Methyloxaminsäure $\text{CONH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 146° . **Aethylloxaminsäure** $\text{CONH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 120° . **Diaethylloxaminsäure** $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $99-101^\circ$. **Diaethylloxaminsäureester** $\text{CO.N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 254° . **Diaethylloxamaethan** entsteht durch Einwirkung von Diaethylamin auf Oxalsäureester und giebt beim Destilliren mit Kalilauge wieder Diaethylamin. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung der primären, secundären und tertiären Amine (vgl. S. 164).

Oxalimid $\text{CO} \diagup \text{NH} (?)$, aus Oxaminsäure und PCl_5 oder PCl_3O (B. 19, 3229).

Oxamid $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$ scheidet sich beim Schütteln der neutralen Oxalsäureester mit wässrigem Ammoniak (1817 Bauhof) als weisses, krystallinisches Pulver aus, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Es entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Ammoniumoxalat (1830 Dumas, 1834 Liebig), aus Dicyan C_2N_2 bei der Einwirkung von Wasser und einer geringen Menge Aldehyd (S. 430), ferner durch directe Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Wasserstoffhyperoxyd ($2\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_4$). Beim Erhitzen sublimirt das Oxamid theilweise, indem der grösste Theil Zersetzung erleidet. Mit Wasser auf 200° erhitzt, verwandelt es sich in oxalsaures Ammonium. Durch P_2O_5 geht es in Dicyan über.

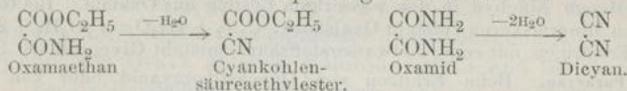
Alkylloxamide entstehen durch Einwirkung primärer Amine auf Oxalester. Sym. Dimethyloxamid (CONHCH_3)₂, Schmp. 210°. Sym. Diaethyloxamid (CONHC_2H_5)₂, Schmp. 179°.

Durch Einwirkung von PCl_5 auf diese alkylirten Oxamide entstehen aus den zuerst gebildeten Amidchloriden unter Abspaltung von 3HCl Glyoxalabkömmlinge (Wallach, A. 184, 33; Japp, B. 15, 2420): aus Dimethyloxamid: *Chloroxalmethylin*, aus Diaethyloxamid: *Chloroxalaethylin*.



Nitrile der Oxalsäure.

Einer Dicarbonsäure entsprechen 2 Nitrile: eine Nitrilsäure oder ein Halbnitril und ein Dinitril. Die der Oxalsäure entsprechende Nitrilsäure, die Cyankohlen- oder Cyanameisensäure, ist nur in Form ihrer Ester existenzfähig. Das Dinitril der Oxalsäure ist das Dicyan. Die systematischen Beziehungen dieser Nitrile zu der Oxalsäure finden ihren Ausdruck in der Entstehung aus den Oxaminsäureestern beziehungsweise dem Oxamid unter Abspaltung von Wasser und dem Uebergang in Oxalsäure unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak:

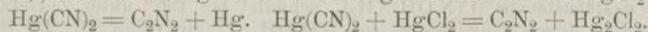


Cyankohlensäureester, Cyanameisensäureester entstehen durch Destillation von Oxaminsäureestern mit P_2O_5 oder PCl_5 (S. 428). **Cyankohlensäuremethylester** $\text{CN}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, Sdep. 100–101°. **Cyankohlensäureäthylester**, Sdep. 115–116°. Sie bilden scharf riechende Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich sind, aber dadurch allmählich in CO_2 , Blausäure und Alkohole zersetzt werden. Durch Zink und Salzsäure werden sie in *Glycoll* (S. 349) übergeführt. Mit conc. Salzsäure zerfallen sie in *Oxalsäure*, Ammoniumchlorid und Alkohole. Durch Brom oder gasförmige HCl bei 100° wird der Aethylester in eine polymere krystallinische Verbindung verwandelt, die bei 165° schmilzt und durch Einwirkung von Alkalien in der Kälte Salze der Paracyankohlensäure, wie $(\text{CN}\cdot\text{CO}_2\text{K})_n$ bildet.

Cyanorthoameisensäureester, Triäthoxylacetonitril $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Sdep. 159–161° (A. 229, 178).

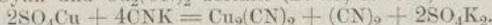
Trinitroacetonitril $\text{CNC}(\text{NO}_2)_3$, Schmp. 41,5°, explodirt bei 220° (s. Fulminursäure S. 413).

Dicyan, Oxalsäurenitril [Aethandinitril] $\text{CN}\cdot\text{CN}$ findet sich in geringer Menge in den Hochofengasen. Es wurde 1815 von Gay Lussac durch Erhitzen von Quecksilbercyanid zuerst dargestellt (S. 228); leichter erfolgt die Umsetzung bei Zusatz von HgCl_2 :



Ebenso verhalten sich Silbercyanid und Cyangold.

Auf nassem Weg stellt man Cyan durch Erwärmen des Gemisches einer Lösung von SO_4Cu und CNK dar, wobei das zunächst gefällte $\text{Cu}(\text{CN})_2$ in Cyan und $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ zerfällt (B. 18, R. 321):



Theoretisch wichtig ist die Bildung von Cyan durch Erhitzen von Ammoniumoxalat und aus Oxamid mit P_2O_5 , sowie die Entstehung beim Ueberspringen von Inductionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre (1859 Morren).

Eigenschaften und Umwandlungen. Das Dicyan ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes, giftiges Gas. Beim Abkühlen auf -25° , oder bei mittlerer Temperatur unter einem Druck von 5 Atmosphären, verdichtet es sich zu einer beweglichen Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,866, die bei -34° krystallinisch erstarrt und bei -21° siedet. Es brennt mit blauer, röthlich gesäumter Flamme. Wasser löst 4 Vol., Alkohol 23 Vol. des Gases.

Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel und zersetzen sich zu oxalsaurem und ameisensaurem Ammonium, Cyanwasserstoff und Harnstoff, unter Ausscheidung eines braunen Körpers, der sog. Azulmsäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$. In wässriger Kalilösung löst sich das Dicyan zu Cyankalium und isocyansaurem Kalium. Während bei diesen Reactionen eine Spaltung des Dicyanmolecils stattfindet, bildet sich bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd in der wässrigeren Lösung nur Oxamid. Bei Gegenwart von Mineralsäuren entsteht Oxalsäure: $\text{C}_2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{NH}_3$. Beim Erwärmen mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht Glycocol (S. 349).

Paracyan. Beim Erhitzen von Quecksilbercyanid oder von Cyanurjodid hinterbleibt eine amorphe dunkle Substanz, das Paracyan, ein polymeres Cyan $(\text{C}_2\text{N}_2)_n$, das durch starkes Erhitzen wieder in Dicyan umgewandelt wird. Mit Kalilauge bildet es cyansaures Kalium.

Thioamide. Rubeanwasserstoff CSNH_2 , CSNH_2 und Flaveanwasserstoff $\text{CS.NH}_2.\text{CN}$ entstehen bei der Einwirkung von H_2S auf Cyan. Aus CCl_3H , in dem der Rubeanwasserstoff schwer löslich ist, krystallisirt der Flaveanwasserstoff in gelben, durchsichtigen flachen Nadeln, die bei $87-89^\circ$ unter Zersetzung schmelzen (A. 254, 262). Rubeanwasserstoff bildet gelbrothe Krystalle. Durch primäre Basen werden die Amidogruppen durch Alkylamidogruppen ersetzt (A. 262, 354). Mit Aldehyden verbindet sich der Rubeanwasserstoff unter Wasserabspaltung (B. 24, 1027).

Oximidoäther, Oxamidin, Oxaldihydroxamsäure u. Oxamidoxim.

Oximidoäther $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{NH})\text{C}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5$, Schmp. 25° , Sdep. 170° . Sein Chlorhydrat wird durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Cyan (B. 11, 1418) erhalten (vgl. S. 229, 265).

Oxalamidin $\text{NH}_2(\text{NH})\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem NH_3 auf Oximidoäther-chlorhydrat (B. 16, 1655).

Oxaldihydroxamsäure $[\text{C}(\text{NOH})\text{OH}]_2$, Schmp. 165° , entsteht aus Oxal-ester mit Hydroxylaminlösung (B. 27, 799, 1105).

Oxaldiamidoxim $[\text{C}(\text{N.OH})\text{NH}_2]_2$, schmilzt bei 196° unter Zersetzung. Es entsteht durch Einwirkung von NH_2OH , 1) auf Cyan (B. 22, 1931), 2) auf Cyananilin (B. 24, 801), 3) auf Rubeanwasserstoff (B. 22, 2306).

Formazylcarbonsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$; schmilzt rasch erhitzt bei 162–163° unter Zersetzung. Sie entsteht durch Verseifen ihrer Ester, dem Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid 1) auf das Hydrazon der Mesoxalsäureester, 2) auf Natriummalonsäureester, 3) auf Acetessigester. Wie die Oxalsäure in Ameisensäure und CO_2 , so zerfällt die Formazylcarbonsäure in Formazylwasserstoff (S. 229) und CO_2 (B. 25, 3175, 3201).

Die Ureide der Oxalsäure: *Parabansäure* und *Oxalursäure* werden später im Anschluss an die *Harnsäure* (S. 489) abgehandelt.

Die Malonsäuregruppe.

Malonsäure [*Propandisäure*] $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 132°. Die Malonsäure findet sich als Calciumsalz in den Zuckerrüben. 1) Entdeckt wurde die Malonsäure 1858 von Dessaignes bei der Oxydation der *Aepfelsäure* $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ mit Kaliumdichromat (daher der Name von *malum*, Apfel). Sie entsteht auch 2) bei der Oxydation der *Hydracrylsäure* und 3) bei der Oxydation von *Propylen* und *Allylen* mit MnO_4K . 4) Synthetisch wurde die Malonsäure fast gleichzeitig 1864 von Kolbe und Hugo Müller durch Umwandlung von Chloressigsäure in Cyanessigsäure, die der Malonsäure entsprechende Nitrilsäure, und Verseifen mit Kalilauge dargestellt. 5) Durch Spaltung der *Barbitursäure* oder des *Malonylharnstoffs* (s. d.). 6) Aus Oxalessigester (S. 484) durch Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht Malonsäureester und CO (B. 27, 795).

Bei der Darstellung der Malonsäure geht man gewöhnlich von dem chloressigsäuren Kalium aus, führt es in wässriger Lösung mit Cyankalium in cyanessigsäures Kalium über und verseift alsdann mittelst Kalilauge oder Salzsäure (B. 13, 1358; A. 204, 125). Um direct den Malonsäureester zu gewinnen, verdampft man die Lösung des Cyanides, übergiesst den Rückstand mit absolutem Alkohol und leitet HCl Gas ein (A. 218, 131).

Eigenschaften. Die Malonsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; sie krystallisirt in triklinen Tafeln. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt sie in Essigsäure und CO_2 . Durch Brom wird sie in wässriger Lösung in Tribromessigsäure und CO_2 , durch Jodsäure in Di- und Trijodessigsäure (S. 271) und CO_2 zerlegt.

Salze: Baryumsalz $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$; Calciumsalz $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$, krystallinisch.

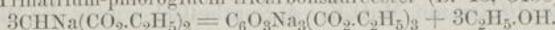
Ester. Malonaethylestersäures Kalium aus dem Ester mit alkoholischer Kalilauge, liefert bei der Electrolyse: Aethylenbernsteinsäureester (S. 423, 435).

Die neutralen Malonsäureester werden entweder aus cyanessigsäurem Kalium oder aus Malonsäure durch Behandlung mit Alkoholen und Salzsäure dargestellt. Für den *Aufbau der Polycarbonsäuren* sind diese Verbindungen von der grössten Be-

deutung geworden durch ihre Fähigkeit die Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe gegen Natrium auszutauschen.

Geschichte. Zuerst wurde auf diese Eigenschaft 1874 von van t'Hoff sen. (B. 7, 1383) hingewiesen und auf die Möglichkeit mit ihrer Hilfe die homologen Malonsäuren zu gewinnen. Aber erst die umfassenden, von Conrad im Jahre 1879 begonnenen Versuche zeigten, dass die Malonsäureester an Werth für synthetische Reactionen den Acetessigestern (S. 367, 371) kaum nachstehen (A. 204, 121).

Methylester $\text{CH}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, Sdep. 181^o. **Aethylester**, Sdep. 198^o, spec. Gew. 1,068 (18⁶). Durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung entstehen aus ihm die Na Verbindungen $\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{CNa}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (B. 17, 2783; B. 24, 2889 Anm). In wässrigen Alkalien löst sich Malonsäureester nicht auf. Mit Jod liefern die beiden Natriummalonsäureester: Aethan- und Aethylentetracarbonsäureester (s. d.). Durch Electrolyse von Natriummalonsäureester entsteht: Aethantetracarbonsäureester (B. 26, R. 884). Mit Halogenalkylen liefern die Natriummalonsäureester die Ester der homologen Malonsäuren. Beim Erhitzen von Natriummalonsäureester auf 145^o entsteht unter Abspaltung von 3 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ein Benzolderivat der Trinatrium-phloroglucin-tricarbonsäureester (B. 18, 3458):



Malonsäureanhydrid $\text{CH}_2\begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ ist nicht bekannt (vgl. S. 421).

Chloride der Malonsäure: Malonaethylestersäurechlorid $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$ aus malonaethylestersäurem Kalium mit PCl_5 , Sdep. 170—180^o (B. 25, 1504).

Malonylchlorid $\text{CH}_2(\text{COCl})_2$, Sdep. 58^o (27 mm) mit SOCl_2 aus Malonsäure (B. 24, R. 322).

Malonamid $\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2$, Schmp. 170^o (B. 17, 133).

Nitrile der Malonsäure: Cyanessigsäure, *Halbnitril der Malonsäure* $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (S. 429), Schmp. 65^o (B. 20, R. 477), in Wasser leicht löslich, zerfällt gegen 165^o in CO_2 und *Acetonitril* (S. 264). Cyanessigsäureaethylester $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 207^o, liefert wie der Malonsäureester Natriumverbindungen, mit deren Hilfe der Wasserstoff der CH_2 Gruppe durch Alkyle (B. 20, R. 477) und Säureradiale (B. 21, R. 353) ersetzt werden kann. Acetylcyanessigeste ist identisch mit Cyanacetyl-essigeste (S. 484). Cyanacetamid $\text{CNCH}_2\text{CONH}_2$, Schmp. 118^o, aus dem Ester mit NH_3 . Cyanacetylhydrazid $\text{CNCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHNH}_2$, Schmp. 114^o (B. 27, 687). Methenylamidoximessigsäure $\text{NH}_2(\text{HON})\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 144^o (B. 27, R. 261).

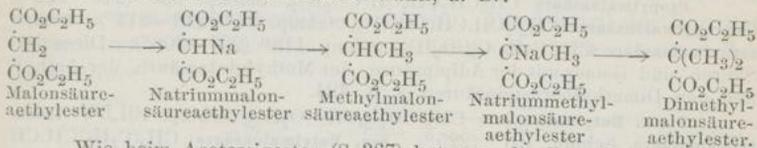
Malonitril, *Methylencyanid* $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, Schmp. 30^o, Sdep. 218^o, aus Cyanacetamid mit P_2O_5 . Es ist löslich in Wasser und liefert mit ammoniakalischer Silberlösung $\text{CAg}_2(\text{CN})_2$ (B. 19, R. 485), mit Hydrazin: *Diamidopyrazol* $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)_2$ (B. 27, 690).

Die *Ureide* der Malonsäure werden später im Anschluss an die *Harnsäure* (S. 490) abgehandelt.

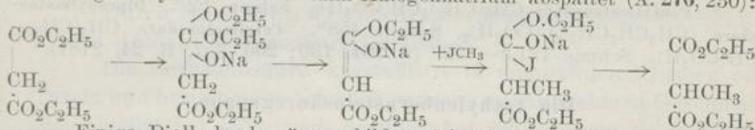
Halogensubstituirte Malonsäuren entstehen durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Malonsäure und Malonsäureester (B. 21, 1356). **Monochlormalonsäureester** $\text{CHCl}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 222^o. **Monobrommalonsäureester** siedet bei 235^o unt. Zers. (B. 24, 2993, 2997; vgl. auch *Tartronsäure*). **Dichlormalonsäureester** $\text{CCl}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 231—234^o. **Dibrommalonsäure**, Schmp. 126^o. **Dibrommalonsäureester**, Sdep. 145—155^o (25 mm) (B. 24, 3001; vgl. auch *Mesoxalsäure*). Die Mono- und Dichlor- oder Brommalonsäuren verknüpfen die Malonsäure mit der *Tartronsäure* (S. 472) und der *Mesoxalsäure* (S. 482).

Die Alkylmalonsäuren.

Von den allgemeinen Bildungsweisen dienen zur Darstellung von Alkylmalonsäuren besonders 1) die Reaction 5a (S. 422): Ueberführung von α -Halogenfettsäuren in α -Cyanfettsäuren, die Halbnitrile der homologen Malonsäuren und 2) die Reaction 6 (S. 423): Ersatz der Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe in Malonsäureestern durch Alkyle. Zunächst stellt man mittelst Natriumaethylat die Mononatriummalonsäureester dar, dieselben liefern mit Jodalkylen Monoalkylmalonsäureester. Diese vermögen abermals Mononatriumalkylmalonsäureester zu liefern, die man mit Halogenalkylen in Dialkylmalonsäureester umwandeln kann, z. B.:



Wie beim Acetessigester (S. 367) hat man die Reaction auch durch Addition von Natriumaethylat an die Carboxaethylgruppe gedeutet: Abspaltung von Alkohol unter Bildung einer Doppelbindung, an welche sich das Halogenalkyl addirt und dann Halogennatrium abspaltet (A. 276, 230):



Einige Dialkylmalonsäuren bilden sich bei der Oxydation verwickelter zusammengesetzter Kohlenstoffverbindungen, z. B. die Dimethylmalonsäure durch Oxydation von unsymm. Dimethylaethylenbernsteinsäure, Meitonsäure, Campher u. a. m. Durch die Entstehung der Dimethylmalonsäure auf diesem Weg wird in den genannten Verbindungen das Vorhandensein der Atomgruppierung $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \equiv \\ \diagdown \text{C} \equiv \end{array}$ bewiesen.

Sämmtliche Mono- und Dialkylmalonsäuren spalten beim Erhitzen CO_2 ab und gehen in Mono- (B. 27, 1177) und Dialkyllessigsäuren über (S. 421).

Isobernsteinsäure, Aethylidenbernsteinsäure, Methylmalonsäure [Methylpropandisäure], schmilzt bei 130° unt. Zers., sie ist isomer mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure oder Aethylenbernsteinsäure (S. 424). Sie entsteht 1) aus α -Chlor- und α -Brompropionsäure (B. 13, 209) mit CNK, 2) aus Natriummalonsäureester mit JCH_3 . Erhitzt man Aethylidenbromid CH_3CHBr_2 mit Cyankalium und Alkalien, so entsteht nicht Aethylidenbernsteinsäure, sondern durch moleculare Umlagerung gew. Aethylenbernsteinsäure.

Sie ist in Wasser leichter löslich als die Aethylenbernsteinsäure und zerfällt über den Schmelzpunkt erhitzt in CO_2 und Propionsäure (S. 242).

Methylester, Sdep. 179°. Aethylester, Sdep. 196°.
 α -Cyanpropionsäureester $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 197—198°.
 Bromisobornsteinsäure $\text{CH}_3\text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 118—119° (B. 23, R. 114).
 Methylbrommalonsäureester, Sdep. 115—118° (15 mm) (B. 26, 2356).
 Aethylmalonsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 111,5°. Aethylester, Sdep. 200°. Aethylbrommalonsäureester, Sdep. 125° (10 mm) (B. 26, 2357).
 Dimethylmalonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 117°. Aethylester, Sdep. 195°. Vgl. Bildungsweise 3 oben. Die beiden Säuren sind isomer mit der Brenzweinsäure und der n-Glutarsäure, s. S. 424.

Bei den folgenden höheren Alkylmalonsäuren sind die Siedepunkte der Aethylester, in Klammern eingeschlossen, neben die Schmelzpunkte der Säuren gestellt.

Propylmalonsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 96° (219—222°).
 Isopropylmalonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 87° (213—214°). Methylaethylmalonsäure $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 118° (207—208°). Diese drei Säuren sind isomer mit der Adipinsäure, der Methylglutarsäure, der Aethyl- und den Dimethylbernsteinsäuren, s. S. 424.

Norm. Butylmalonsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 101,5°. Isobutylmalonsäure, Schmp. 107° (225°). Sec. Butylmalonsäure $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 76° (233—234°). Propylmethylmalonsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 106—107° (220—223°). Isopropylmethylmalonsäure, Schmp. 124° (221°). Diaethylmalonsäure, Schmp. 121°.

Pentylmalonsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 82°. Dipropylmalonsäure $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 158°. Cetylmalonsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 121,5—122° (A. 204, 130; 206, 357, B. 24, 2781).

Die Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Die Aethylenbernsteinsäure und ihre Alkylsubstitutionsproducte sind, wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Erhitzen in Anhydrid und Wasser zerfallen. Bei den Alkylbernsteinsäuren erfolgt die Anhydridbildung um so leichter, je mehr Wasserstoffatome des Aethylenrestes der Bernsteinsäure durch Alkylradicale ersetzt sind. Eigenthümliche Isomerieerscheinungen zeigen die symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, die bei den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren (S. 436) genauer erörtert werden.

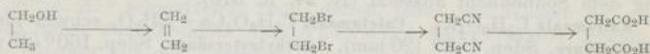
Gewöhnliche Bernsteinsäure, Aethylenbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 185°, ist isomer mit der Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure (S. 433). Sie kommt fertig gebildet im Bernstein vor; ferner in einigen Braunkohlen, Harzen, Terpentinölen, wie auch in thierischen Säften. Sie bildet sich bei der Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure, beim Gähren von äpfelsaurem Calcium oder weinsaurem Ammonium (A. 14, 214) und bei der Alkoholgährung des Zuckers (S. 124). Bei den allgemeinen Bildungsweisen S. 422 ist theilweise die Aethylenbernsteinsäure als Beispiel gewählt

worden. Sie entsteht 1) durch Oxydation von γ -Butyrolacton. 2) Durch Reduction von Fumarsäure und Maleinsäure $C_2H_2(CO_2H)_2$. 3) Durch Reduction a) von Monoxybernsteinsäuren: Aepfelsäuren und Dioxybernsteinsäuren: Weinsäuren mit HJ oder durch Gährung dieser Verbindungen; b) von Halogenbernsteinsäuren mit Natriumamalgam.

Kernsynthetisch wurde sie 4) in geringer Menge aus Bromessigsäure und Silberstaub erhalten;

5a) durch Ueberführung von β -Jodpropionsäure (S. 271) in das Cyanid und Zersetzen des letzteren mit Alkalien oder Säuren;

5b) zuerst von M. Simpson 1861 synthetisch aus Aethylen, das er in Aethylencyanid verwandelte. Das Dinitril der Bernsteinsäure liefert beim Erhitzen mit Kalilauge oder Mineralsäuren: Bernsteinsäure:



Auch Aethylidenchlorid und Cyankalium liefern Aethylencyanid (S. 433).

6) Durch Electrolyse von malonaethylestersäurem Kalium (S. 431) entsteht Bernsteinsäureester.

Durch Spaltung 7) von Acetbernsteinsäureester (S. 485) und 8) von Aethantricarbonsäure (S. 498).

Die Bernsteinsäure krystallisirt in monoklinen Prismen oder Tafeln und besitzt einen schwach sauren, unangenehmen Geschmack. Sie schmilzt bei 185° und destillirt bei 235° , indem sie in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid zerfällt. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von Uransalzen im Sonnenlicht in Propionsäure und CO_2 . Durch den galvanischen Strom zerfällt ihr Kaliumsalz in Aethylen, CO_2 und Kalium (S. 85). Erhitzt man Natriumsuccinat mit Aldehyden und Essigsäureanhydrid, so bilden sich γ -Lactoncarbonsäuren sog. *Paraconsäuren* (Fittig, A. 255, 1).

Salze, *Succinate*: $C_4H_4O_4Ca$ krystallisirt mit $3H_2O$ aus kalter, mit $1H_2O$ aus heisser Lösung. Fügt man zu einer Eisenoxydsalzlösung bernsteinsaures Ammonium, so wird alles Eisen als basisches bernsteinsaures Eisenoxyd in Form eines röthlich-braunen Niederschlages gefällt (Trennung von Eisen und Aluminium).

Bernsteinaethylestersäures Kalium liefert bei der Electrolyse: *Adipinsäureester* (S. 445).

Methylester $CO_2CH_3.CH_2.CH_2.CO_2CH_3$, Schmp. 19° , Sdep. 80° (10 mm). Aethylester, Sdep. 216° . Sie bilden mit Natrium die Succinylbernsteinsäureester $CO_2CH_2.CH-CO-CH_2$ (s. d.). Bernsteinsäureaethylenester $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2 \end{array}$, Schmp. 90° .

Monalkylbernsteinsäuren. Brenzweinsäure, *Methylbernsteinsäure* $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ Schmp. 112°. Die Brenzweinsäure wurde 1) durch trockene Destillation von Weinsäure erhalten. Sie entsteht aus Brenztraubensäure (S. 363) beim Erhitzen für sich auf 170° oder mit Salzsäure auf 100°. Die übrigen Bildungsweisen entsprechen Bildungsweisen der Bernsteinsäure: 3) Reduction der Ita-, Citra- und Mesaconsäure (S. 455); 4) aus β -Brombuttersäure und aus Propylenbromid mit CNK. Durch Spaltung 5) von α - und β -Methylacetbernsteinsäureester und 6) von α - und β -Methylaethantricarbonsäure (S. 498).

In Wasser, Alkohol und Aether ist die Brenzweinsäure leicht löslich. Sie zerfällt in ihr Anhydrid und Wasser bei 200–210°, in Buttersäure und Kohlensäure, wenn man ihre Uransalz enthaltende wässerige Lösung dem Sonnenlicht aussetzt (B. 24, R. 310).

Kaliumsalz $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{K}_2$. Calciumsalz $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, schwer löslich. Methylestersäure, Sdep. 153° (20 mm). Aethylestersäure, Sdep. 160° (22 mm). Dimethylester, Sdep. 197°. Diaethylester, Sdep. 218° (B. 26, 337).

Aethylbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 98°.

Propylbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 91°.

Pimelinsäure, Isopropylbernsteinsäure $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$

Schmp. 114°, ist durch Schmelzen von Camphersäure und Tanacetogendicarbonsäure (B. 25, 3350) mit Alkali erhalten worden. Sie kann synthetisch mittelst Acetessigester oder Malonsäureester dargestellt werden (A. 220, 270; 267, 123).

Symm. Dialkylbernsteinsäuren $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHR}'\text{-CHR}'\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Die symm. Dimethylbernsteinsäure existirt gleich den anderen symmetrisch disubstituirten Bernsteinsäuren, wie Dibrombernsteinsäure (S. 442), Diaethyl-, Methylaethyl-, Diisopropyl-, Diphenylbernsteinsäure in zwei verschiedenen Modificationen, welche dieselbe Structurformel besitzen. Bei der Dioxybernsteinsäure oder *Weinsäure* (s. d.), welche in zwei activen und zwei inactiven (einer spaltbaren und einer nicht spaltbaren) Formen auftritt, finden die thatsächlichen Verhältnisse in der van t'Hoff'schen Theorie vom *asymm.* Kohlenstoffatome eine zufriedenstellende Erklärung (S. 39). Die Paare isomerer Dialkylbernsteinsäuren, welche ebenfalls asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, zeigen einige Analogieen mit der *Paraweinsäure* (Traubensäure) und der *Anti-* oder *Mesoweinsäure*; man nimmt daher an, dass ihre Isomerie auf derselben Ursache beruht und bezeichnet die höher schmelzende, schwerer lösliche Modification als die *Paraform*, die niedriger schmelzende, leichter lösliche Modification als *Meso-* oder *Antiform* (Bischoff, B. 20, 2990; 21, 2106). Solange es indessen noch nicht gelungen ist, eine der stets inactiven Dialkylbernsteinsäuren in eine active Form überzuführen (B. 22, 1819), erscheint diese Annahme noch fraglich.

Betrachtungen von Bischoff über die Gleichgewichtslagen der mit den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen Atome und Radicale in den symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, die von ihm als Theorie der *dynamischen Isomerie* bezeichnet werden, vgl. B. 24, 1074, 1085.

Nebeneinander entstehen nach Bildungsw. 2) isomere Paare der sym. Dialkylbernsteinsäuren durch Reduction dialkylierter Maleinsäureanhydride, wie *Pyrocinchonsäureanhydrid* (S. 457) mit JH oder Natriumamalgam (B. 20, 2737; 23, 644), nach Bildungsweise 4) aus α -monohalogen-substituirten Fettsäuren durch feinzertheiltes Silber (B. 22, 60), oder aus α -monohalogen-substituirten Fettsäureestern durch Einwirkung von Cyankalium (B. 21, 3160); nach Bildungsweise 8) aus Acet-dialkylbernsteinsäureestern durch Abspaltung der Acetylgruppe; nach Bildungsweise 9) (S. 423) aus sym. Dialkylaethanpolycarbonsäureestern durch Erhitzen mit Salzsäure.

Bei allen diesen Synthesen entstehen beide Dialkylbernsteinsäuren nebeneinander, die durch Krystallisation aus Wasser getrennt werden können.

Sym. Dimethylbernsteinsäuren $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$.

Die *Parasäure* ist in 96 Th. Wasser (bei 14°) löslich, krystallisirt in matten Nadeln und Prismen und schmilzt bei $192-194^\circ$, indem sie theilweise Wasser verliert. Durch längeres Erhitzen auf $180-200^\circ$ bildet sie ein Gemenge der Anhydride $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ der Parasäure und Antisäure (bei 38° u. 87° schmelzend), von denen jedes mit Wasser die entsprechende Säure zurückbildet. Das Anhydrid der Parasäure, Schmp. 38° , allein entsteht aus der Parasäure durch Einwirkung von Acetylchlorid und verbindet sich mit Wasser zu reiner Parasäure (B. 20, 2741; 21, 3171; 22, 389; 23, 641).

Beim Erhitzen mit Brom auf 130° bildet die Parasäure (ebenso wie die Antisäure) *Pyrocinchonsäureanhydrid* $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ (S. 457). Durch Brom und Phosphor beim Erwärmen entsteht aus beiden Säuren dieselbe Bromdimethylbernsteinsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{BrO}_4$, welche bei 91° schmilzt und durch Zink und Salzsäure in die Antisäure verwandelt wird (B. 22, 66). Der Aethylester der Parasäure (aus dem Silbersalz) siedet bei 219° ; der Methyl-ester bei 199° .

Die *Meso-* oder *Antisäure* löst sich in 33 Th. Wasser bei 14° , krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt (wiederholt aus Wasser krystallisirt) bei $120-123^\circ$. Auf 200° erhitzt, bildet sie ihr Anhydrid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$, das bei 87° schmilzt und mit Wasser wieder in die Antisäure zurückgeht. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190° wird die Antisäure in die Parasäure umgewandelt.

Der Methyl-ester der Antisäure (aus dem Silbersalz mit Methyljodid) siedet bei 200° , der Aethylester bei 222° . Durch Esterificiren der Antisäure mittelst HCl entsteht ein Gemenge der Ester der Anti- und Parasäure (B. 22, 389, 646; 23, 639).

Sym. Methylaethylbernsteinsäuren $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$: *Parasäure* Schmp. 168° . *Mesosäure* Schmp. 84° . **Sym. Diaethylbernsteinsäuren**: *Parasäure* Schmp. $189-192^\circ$. *Mesosäure* Schmp. 129° (B. 20, R. 416; 21, 2085, 2105; 22, 67; 23, 650). **Sym. Dipropylbernsteinsäuren**: *Parasäure* Schmp. 197° . *Mesosäure* Schmp. 178° (B. 22, 48).

Asym. Dialkylbernsteinsäuren. **as-Dimethylbernsteinsäure** $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 140° , entsteht synthetisch aus α -Dimethyl-aethantricarbonsäureester ($\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (S. 498), dem Einwirkungsproduct von Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester, durch Kochen mit SO_4H_2 und aus ihrem Nitril (S. 441). Ihr Imid (S. 441) wurde durch Oxydation von *Mesitylsäure* (S. 480) erhalten. **as-Diaethylbernsteinsäure** $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 86° .

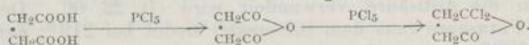
Trimethylbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 140° , entsteht aus Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester oder Natrium- α -cyanpropionsäureester durch Verseifen des zunächst entstandenen Tricarbonsäureesters (B. 24, 1923), sowie durch Oxydation von Camphersäure (B. 26, 2337). Besonders wichtig ist die Bildung des Trimethylbernsteinsäureanhydrids aus *Camphoronsäure* (S. 499) durch Destillation für die Erkenntniss der Constitution des Camphers geworden (B. 26, 3047).

Tetramethylbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$ schmilzt bei $190-192^\circ$ unter Abspaltung von Wasser, bildet sich neben Trimethylglutarsäure (S. 445) bei der Einwirkung von Silber auf Bromisobuttersäure (B. 23, 297; 26, 1458). Sie geht am leichtesten von den methylirten Bernsteinsäuren in das Anhydrid (s. u.) über.

Chloride der Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Von den der Theorie nach denkbaren Chloriden der Aethylenbernsteinsäure ist das Monochlorid $\text{ClCOCH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ nur in Form seines Aethylesters bekannt: **Bernsteinaethylestersäurechlorid** $\text{ClCO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 144° (90 mm), entsteht aus bernsteinaethylestersäurem Natrium mit POCl_3 (B. 25, 2748).

Durch Einwirkung von PCl_5 auf Bernsteinsäure entsteht das **Succinylchlorid**, Schmp. 0° , Sdep. 190° , dem man früher allgemein die Formel 1) $\text{COCl}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COCl}$ zuschrieb, während das Verhalten desselben mehr für die Formel 2) $\begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CH}_2.\text{CO} \end{matrix} > \text{O}$ spricht (B. 22, 3184):



Nach der letzteren Auffassung wäre das Succinylchlorid ein Dichlorsubstitutionsproduct des *Butyrolactons* (S. 340), in das es durch Reduction umgewandelt wird. Im Einklang mit der Lactonformel des Succinylchlorides steht das Verhalten von Succinylchlorid gegen Zinkaethyl, wobei γ -*Diaethylbutyrolacton* (S. 341), sowie gegen Benzol und Aluminiumchlorid, wobei hauptsächlich γ -*Diphenylbutyrolacton* (B. 24, R. 320) erhalten wurde; in letzterem Fall bilden sich 10 pct. symm. *Dibenzoylaethan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$. Vielleicht ist also das Succinylchlorid ein Gemenge von viel γ -Dichlorbutyrolacton und wenig [*Butandisäurechlorid*] $\text{ClCO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COCl}$.

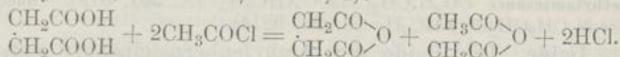
Brenzweinsäurechlorid $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$, Sdep. $190-195^\circ$ (B. 16, 2624).
as-Dimethylsuccinylchlorid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$, Sdep. $200-202^\circ$ (A. 242, 138, 207).

Anhydride der Aethylenbernsteinsäuregruppe.

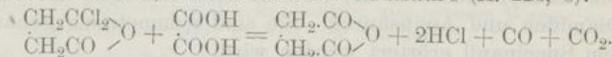
Mehrfach wurde darauf hingewiesen, dass für Aethylenbernsteinsäure und ihre Alkylsubstitutionsproducte die leichte Anhydridbildung besonders charakteristisch ist. Die Anhydridbildung erfolgt um so leichter, je mehr Wasserstoffatome der Aethylengruppe durch Alkoholradicale ersetzt sind (S. 446).

Bildungsweisen. 1) Durch Erhitzen der Säuren für sich.
 2) Durch Behandlung der Säuren mit P_2O_5 , PCl_5 oder POCl_3 (A. 242,

150). 3) Durch Behandeln der Säuren mit dem Chlorid oder Anhydrid einer einbasischen Fettsäure, wie Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (Anschütz, A. 226, 1):



4) Durch Einwirkung des Chlorides einer Dicarbonsäure auf a) die Säure oder b) auf wasserfreie Oxalsäure (A. 226, 6):



Bernsteinsäureanhydrid $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO} \\ | \quad \backslash \\ \text{CH}_2\text{CO} \quad \text{O} \end{array}$, Schmp. 120°, Sdep. 261°. Me-

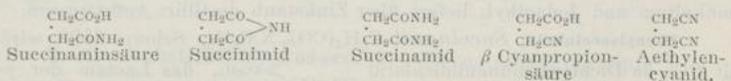
thylbernsteinsäure- oder Brenzweinsäureanhydrid, Schmp. 31,5–32°, Sdep. 247°. Aethylbernsteinsäureanhydrid, Sdep. 243°. Isopropylbernsteinsäureanhydrid, Sdep. 250°. Para- und Meso-s-dimethylbernsteinsäureanhydrid, Schmp. 38° bzw. 87° (B. 26, 1460). Meso-s-methylaethyl- und Meso-s-diaethylbernsteinsäureanhydrid, Sdep. 244–245° bzw. 245–246°. *ns*-Dimethylbernsteinsäureanhydrid, Schmp. 29°, Sdep. 219–220°. Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Schmp. 31°, Sdep. 231° (760 mm), 101° (12 mm). Tetramethylbernsteinsäureanhydrid, Schmp. 147°, Sdep. 230,5°.

Eigenschaften und Verhalten. Das Bernsteinsäureanhydrid hat einen eigenthümlichen, schwachen, stechenden Geruch. Es lässt sich aus trockenem Chloroform umkrystallisiren. An feuchter Luft, rascher beim Kochen mit Wasser geht es in Bernsteinsäure über. Mit Alkoholen verbindet es sich zu Bersteinalkylestersäuren, mit Ammoniak und Aminen zu Succinaminsäure und Alkylsuccinaminsäuren. PCl_5 wandelt es in Succinylchlorid um.

Bei längerem Sieden verwandelt es sich unter Abspaltung von CO_2 in das Dilatone der *Acetondiessigsäure* $\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (S. 487). Aus Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat entsteht mit P_2S_3 : *Thio-phen* $\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}=\text{CH}$ (s. d.). Die Reactionen nur weniger Homologen des Bernsteinsäureanhydrids sind bis jetzt genauer untersucht, sie ähneln im Verhalten dem letzteren.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Wie von der Oxalsäure, so leiten sich von der Aethylenbernsteinsäure eine Aminsäure, ein Imid, ein Diamid, eine Nitrilsäure und ein Dinitril ab:



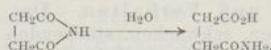
a) **Aminsäuren.** Dieselben sind meist aus den weiter unten beschriebenen Imiden durch Aufspaltung mit Alkalien oder Barytwasser erhalten worden. Sie entstehen auch durch Addition von NH_3 primären aliphatischen Aminen (und aromatischen, wie Anilin und Phenylhydrazin) an Säureanhydride. Sie verhalten sich ähulich wie Oxaminsäure (S. 428). Sie gehen beim Erhitzen und beim Behandeln mit wasserentziehenden

Mitteln, wie PCl_5 oder CH_3COCl in Imide über, die zu ihnen in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die Anhydride zu den Dicarbonsäuren. Succinaminsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$, aus Succinimid mit Barytwasser. Succinaethylaminsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONHC}_2\text{H}_5$ (A. 251, 319). Succinanilsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$ (B. 20, 3214).

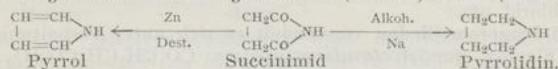
b) **Imide.** Die Imide der Aethylenbernsteinsäure entstehen 1) beim Erhitzen der Säureanhydride im Ammoniakstrom, 2) sowohl aus den Ammoniumsalzen der Säuren beim Erhitzen, als auch aus den Diamiden und Aminsäuren. Sie sind symmetrisch gebaut, wie bei dem Succinil erörtert werden wird.

Succinimid $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{NH}$, Schmp. 126°, Sdep. 288°, krystallisirt mit H_2O und zeigt den Charakter einer Säure, indem der Wasserstoff der NH Gruppe sich gegen Metalle, mit alkoholischem Kali gegen Kalium, beim Behandeln der Kaliumverbindung $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NK}$ mit Silberlösung gegen Silber austauscht. Silberverbindung $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NAg}$ (A. 215, 200).

Wie oben bei den Aminsäuren erwähnt, werden cyclische Imide leicht durch Alkalien und Erdalkalien aufgespalten:



Durch Destillation über Zinkstaub geht das Succinimid in *Pyrrrol* (S. 296), durch Erhitzen mit Natrium in alkoholischer Lösung in *Tetramethylenimid* oder *Pyrrrolidin* (S. 308) über (B. 20, 2215):



Durch Einwirkung von ClOH , BrOH auf Succinimid, Jod auf Succinimidsilber entstehen: **Succinchlorimid** $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NCl}$, Schmp. 148°, **Succinbromimid** $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NBr}$ schmilzt bei 173–175° unter Zersetzung, und **Succinjodimid** (B. 26, 985). Mit Brom und Alkalilauge geht Succinimid in β -Amidopropionsäure über (S. 353). Mit Natriummethylat entsteht aus Succinbromimid durch Umlagerung: **Carbomethoxy- β -amidopropionsäure-ester** $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, Schmp. 33,5° (B. 26, R. 935).

Methylsuccinimid $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$, Schmp. 66,5°, Sdep. 234°, entsteht aus dem Oxim der *Laevulinsäure* (S. 375) mit conc. SO_4H_2 (A. 251, 318).

Aethylsuccinimid $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NC}_2\text{H}_5$, Schmp. 26°, Sdep. 234°, aus Succinimidkalium und Jodaethyl, liefert über Zinkstaub destillirt Aethylpyrrrol.

Phenylsuccinimid, Succinanil $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 150°, wird mit PCl_5 in Dichlormaleinanilidchlorid $\begin{matrix} \text{CCl}=\text{CO} \\ | \\ \text{CCl}-\text{CCl}_2 \end{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das Lactam der γ -

Anilidoperchlorcrotonsäure und **Tetrachlorphenylpyrrrol** $\begin{matrix} \text{CCl}=\text{CCl} \\ | \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, umgewandelt. Aus letzterer Thatsache und der Reduction des Dichlormaleinidchlorids zu γ -Anilidobutyrolactam $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ folgt für das Succinanil, also auch für das Succinimid die sym. Formel.

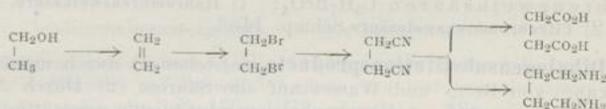
γ -Anilidosuccinimid $C_2H_4(CO)_2N-NHC_6H_5$, Schmp. 155° (J. pr. Ch. [2] 35, 293).

Brenzweinimid $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > NH$, Schmp. 66°. *s*-Dimethylsuccinimid (B. 22, 646). *as*-Dimethylsuccinimid, Schmp. 106°, entsteht auch durch Oxydation von *Mesitylsäure* (S. 480) (A. 242, 208; B. 14, 1075). *Pimelinsäure*-imid, Schmp. 60° (A. 220, 276).

c) **Diamide.** Bernsteinsäureamid, *Succinamid* $NH_2CO \cdot CH_2CH_2CONH_2$, wie Oxamid (S. 428) dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln und zerfällt bei 200° in NH_3 und Succinimid.

d) **Cyclische Diamide.** Succinphenylhydrazid, *1-Phenyl-3,6-Ortho-piperazon* $\begin{matrix} CH_2CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2CO \cdot NH_2 \end{matrix}$, Schmp. 199°, entsteht aus Phenylhydrazinchlorhydrat und Succinylchlorid (B. 26, 674, 2181).

e) **Nitrile.** Nitrilsäuren sind wenig untersucht, dagegen sind einige **Dinitrile** aus Alkylenbromiden, den Additionsproducten von Brom an Olefine, durch Behandlung mit Cyankalium dargestellt worden. Diese Dinitrile gehen unter Wasseraufnahme in die Ammoniumsalze der entsprechenden Säuren über, deren Synthese sie demnach vermitteln. Durch Reduction verwandeln sie sich unter Aufnahme von 8H in die Diamine von Glycolen, z. B.:



Bernsteinsäurenitril, Aethylencyanid $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, Schmp. 54,5°, Sdep. 158—160° (20 mm), amorph, durchscheinend, leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Aether. Es wird wie oben erwähnt zu Aethylenbernsteinsäure verseift und zu Tetramethyldiamin (S. 307) reducirt.

Mit 4HJ vermag es sich zu verbinden (B. 25, 2543). Mit Hydroxylamin geht es in **Succinimidoxim** $\begin{matrix} CH_2 \cdot C = NOH \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > NH$, Schmp. 197° (B. 24, 3427)

und **Succinimidoxim** $\begin{matrix} CH_2 \cdot C = N(OH) \\ | \\ CH_2 \cdot C = N(OH) \end{matrix} > NH$, Schmp. 207° (B. 22, 2964) über.

Brenzweinsäurenitril $CH_3CH(CN) \cdot CH_2(CN)$, Schmp. 12° (A. 182, 327). ***as*-Dimethylbernsteinsäurenitril** $CN \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$, Sdep. 218—220° (B. 22, 1740).

Halogensubstitutionsproducte der Bernsteinsäuregruppe.

Monosubstitutionsproducte entstehen 1) durch unmittelbare Einwirkung von Halogen auf die Säuren, auf ihre Ester, Chloride oder Anhydride. Hierbei ist es zweckmässig, die Säuren mit amorphem Phosphor und Brom zu behandeln (B. 21, R. 5). 2) Durch Addition von Halogenwasserstoff an die entsprechenden ungesättigten Dicarbonsäuren der *Fumar-* und *Maleinsäuregruppe* (A. 254, 161). 3) Durch Einwirkung von

Halogenwasserstoff auf die entsprechenden α -Monoxy-äthylen-dicarbon-säuren (A. 130, 21).

Inact. Monochlorbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 151,5 bis 152^o aus Fumarsäure mit Salzsäure. Dimethylester, Sdep. 106,5^o (14 mm). Diäthylester, Sdep. 122^o (15 mm). Anhydrid, Schmp. 40–41^o, Sdep. 125–126 (12 mm) (A. 254, 156; B. 23, 3757).

Act. Monochlorbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus optisch activer Aepfelsäure mit PCl_5 und dann mit H_2O , schmilzt bei 174^o unter Gasentwicklung (B. 26, 214).

Inact. Monobrombernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 160^o, aus Fumarsäure und BrH . Dimethylester, Sdep. 110^o (10 mm). Anhydrid, Schmp. 30–31^o, Sdep. 137^o (11 mm).

Die freien inactiven Säuren und ihre Ester spalten sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Halogenwasserstoff und *Fumarsäure* und *Fumarsäureester*; die Anhydride in Halogenwasserstoff und *Maleinsäureanhydrid* (A. 254, 157). Durch feuchtes Silberoxyd geht die Brombernsteinsäure in *inactive Aepfelsäure* (S. 474) über, die auf diesem Weg synthetisch dargestellt wurde.

Durch Addition von Halogenwasserstoff an Ita-, Citra- und Mesocon-säure entstehen: Chlorbrombrenzweinsäuren $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_4$: 1) *Itachlorbrenzweinsäure*, Schmp. 140–141^o, vgl. Paracon-säure (S. 479) und Itamalsäure (S. 479). 2) *Mesa- oder Citrachlorbrenzweinsäure*, Schmp. 129^o (A. 188, 51). Brombrenzweinsäuren $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}_4$: 1) *Itabrombrenzweinsäure*, Schmp. 137^o. 2) *Citrabrombrenzweinsäure*, Schmp. 148^o.

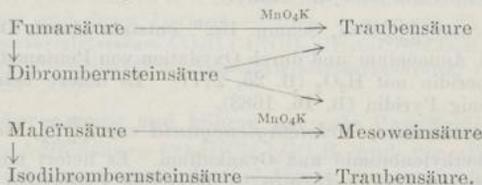
Dihalogensubstitutionsproducte entstehen 1) durch unmittelbare Einwirkung von Brom und Wasser auf die Säuren. 2) Durch Addition von Halogenwasserstoff an die monohalogen-substituirten ungesättigten Säuren der *Fumar-* und *Maleinsäurereihe*. 3) Durch Addition von Halogenen besonders Brom an die ungesättigten Säuren der *Fumar-* und *Maleinsäurereihe*.

Während sich durch Addition von Bromwasserstoff an Fumar- und Maleinsäure dieselbe Monobrombernsteinsäure bildet, liefert die Fumar-säure mit Brom die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure, und Maleinsäure mit Brom die leicht lösliche Isodibrombernsteinsäure neben Fumarsäure. Die beiden Dibrombernsteinsäuren haben dieselbe Structurformel, sie sind symmetrisch gebaut und ihre Isomerie beruht wohl auf derselben Ursache wie die Isomerie der *s-Dialkylbernsteinsäuren* (S. 436). Andererseits sind sie mit der Traubensäure und der Mesoweinsäure innig genetisch verknüpft, die durch Vermittlung der schwer löslichen Dibrombernsteinsäure zuerst synthetisch dargestellt wurden. Da die Fumarsäure durch Oxydation in Traubensäure übergeht, so sollte die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure, das Dibromadditionsproduct der Fumarsäure, der Traubensäure und die Isodibrombernsteinsäure der Mesoweinsäure entsprechen. Allein die Umwandlungsreactionen der Dibrombernsteinsäuren enthalten mancherlei Widersprüche, s. S. 443.

Dibrombernsteinsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, schwer löslich, zersetzt sich bei 200–235^o in Bromwasserstoff und Brommaleinsäure (S. 454), mit Essig-säureanhydrid erhitzt, entsteht Brommaleinsäureanhydrid und Acetylbromid. Methylester, Schmp. 62^o. Aethylester, Schmp. 68^o.

Isodibrombernsteinsäure $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, Schmp. 160° , leicht löslich, zerfällt bei 180° in Wasser und Bromfumar säure (S. 454). Ihre Ester sind flüssig. **Anhydrid** $C_2H_2Br_2(CO)_2O$, Schmp. 42° , aus Maleinsäureanhydrid und Brom bereitet, zerfällt bei 100° in HBr und Brommaleinsäureanhydrid.

Bei der Reduction liefern beide Dibrombernsteinsäuren: Aethylenbernsteinsäure, beim Kochen mit Jodkaliumlösung Fumar säure, beim Kochen mit Natronlauge oder Barytwasser: **Acetylendicarbon säure** (A. 272, 127) (S. 458). Beim Kochen mit Wasser liefert die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure: Brommaleinsäure, die leicht lösliche: Bromfumar säure. Beim Kochen des Silbersalzes der schwer löslichen Dibrombernsteinsäure mit Wasser entsteht **Mesoweinsäure** (s. d.), der leicht löslichen Isodibrombernsteinsäure: **Traubensäure** (B. 21. 268). Durch Kochen des Baryum- oder Calciumsalzes der schwer löslichen Dibrombernsteinsäure entsteht viel **Mesoweinsäure** neben wenig **Traubensäure**. Die Widersprüche in diesen Reactionen (S. 442) erhellen aus der schematischen Darstellung der genetischen Beziehungen der 6 Säuren:



Tribrombernsteinsäure $C_2HBr_3(CO_2H)_2$ entsteht durch Einwirkung von Brom (und Wasser) auf Brommaleinsäure und Isobrommaleinsäure; nadel förmige Krystalle, die bei $136-137^{\circ}$ schmelzen. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei 60° in CO_2 , HBr und Dibromacrylsäure $C_3H_2Br_2O_2$, die bei 85° schmilzt (S. 276).

Dibrombrenzweinsäuren. Durch Addition von Brom an Ita-, Citra- und Mesoacensäure entstehen drei Dibrombrenzweinsäuren, die bei der Reduction dieselbe Brenzweinsäure (S. 436) ergeben. Die Ita-, Citra- und Meso-dibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$ unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser. Die Itaverbindung bildet beim Kochen ihrer Lösung **Aconsäure** $C_7H_4O_4$ (S. 481); die Citra- und Metaverbindung bilden dagegen **Brommethacrylsäure** (S. 279).

Die Glutarsäuregruppe.

Die Glutarsäure und ihre Alkylsubstitutionsproducte sind, wie die Aethylenbernsteinsäure durch ihre Eigenschaft ausgezeichnet beim Erhitzen in Anhydrid und Wasser zu zerfallen. Im Verhalten sind sie also der Aethylenbernsteinsäure sehr ähnlich.

Glutarsäure, *norm. Brenzweinsäure*, [*Pentandisäure*] $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CO_2H \\ \diagdown CH_2CO_2H \end{matrix}$ Schmp. 97° , ist isomer mit der Monomethylbernsteinsäure oder gewöhnlichen Brenzweinsäure (S. 436), sowie mit der Aethyl- und der

Dimethylmalonsäure (S. 434). Sie ist zuerst durch Reduction von α -Oxyglutarsäure (S. 479) mittelst HJ Säure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie: aus Trimethylenbromid (S. 102) mittelst des Cyanides, aus Acetessigsäureester mittelst des Acetglutarsäureesters (S. 486), aus Glutaconsäure (S. 457), aus Propantetracarbonsäure $C_3H_4(CO_2H)_4$ durch Abspaltung von $2CO_2$. Sie krystallisirt in grossen monoklinen Tafeln und destillirt fast unzersetzt gegen 303° . Löst sich in 1,2 Th. Wasser von 14° .

Das Ca Salz $C_5H_6O_4Ca + 4H_2O$ und Ba Salz $C_5H_6O_4Ba + 5H_2O$ sind in Wasser leicht löslich; das erstere leichter in kaltem als in heissem; wie buttersaures Calcium (S. 243). **Monomethylester**, Sdep. 153° (20 mm) (B. 26, R. 276). **Aethylester**, Sdep. 237° .

Das Anhydrid $C_5H_6O_3$, Schmp. $56-57^{\circ}$, entsteht beim langsamen Erhitzen der Säure auf $230-280^{\circ}$, und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz oder die Säure.

Glutarimid $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CO \\ \diagdown CH_2CO \end{matrix} NH$, Schmp. 152° entsteht durch Destillation von glutarsaurem Ammonium und durch Oxydation von Pentamethylenimid (S. 308) oder Piperidin mit H_2O_2 (B. 25, 2777). Es liefert beim Glühen mit Zinkstaub wenig Pyridin (B. 16, 1683).

Nitril der Glutarsäure, Trimethylenecyanid $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CN \\ \diagdown CH_2CN \end{matrix}$, Sdep. 286° , entsteht aus Trimethylenbromid und Cyankalium. Es liefert mit Alkohol und Natrium: **Pentamethylen-diamin** (S. 307) und **Piperidin** (S. 308), mit Hydroxylamin: **Glutarimiddioxin** (B. 24, 3431).

Pentachlorglutarsäure $CO_2H.CCl_2.CHCl.CCl_2.CO_2H$ (B. 25, 2219).

Monoalkylglutarsäuren. **α -Methylglutarsäure** $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CO_2H \\ \diagdown CH(CH_3)CO_2H \end{matrix}$ Schmp. 76° , entsteht aus Saccharon durch Reduction, aus Campherphoron mit MnO_4K (B. 25, 265). Synthetisch wurde sie von Methylacetessigester und β -Jodpropionsäure ausgehend, sowie aus Laevulinsäure mit CNK erhalten. Auch entsteht sie bei der Spaltung des sog. Isobutenyltricarbonsäureesters als Nebenproduct. Sie liefert mit P_2S_3 **Methylpentiophen**. Anhydrid Schmp. 40° , Sdep. 283° .

β -Methylglutarsäure, Aethyliden-diessigsäure $CH_3.CH(CH_2CO_2H)_2$, Schmp. 86° , aus Crotonsäureester und Natriummalonsäureester (B. 24, 2888); **β -Aethylglutarsäure, Propyliden-diessigsäure** $CH_3CH_2CH(CH_2CO_2H)_2$ Schmp. 67° , entstehen aus Aethyliden- und Propyliden-dimalonsäure (S. 447). Das **β -Methylglutarsäureanhydrid** schmilzt bei 46° und siedet bei 283° .

Di- und Trialkylglutarsäuren entstehen neben Tri- und Tetramethylbernsteinsäuren bei den Synthesen dieser letzteren Säuren aus α -Bromisobuttersäure mit Silber (S. 422), mit Methylmalonsäureester u. s. w. Zur Erklärung der Bildung der bei diesen Reactionen nicht erwarteten Alkylglutarsäuren nimmt man an, dass ein Theil des α -Bromisobuttersäureesters unter Abspaltung von BrH in Methacrylsäureester übergeht. Bei der Silberreaction lagert sich BrH an den Methacrylsäureester und das Silber entzieht dem α - und dem β -Bromisobuttersäureester das Brom, wodurch die Reste sich zu Trimethylglutarsäureester vereinigen (B. 22, 48, 60):

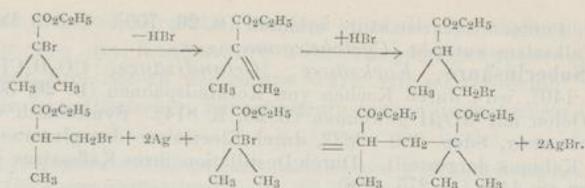
Metha
die Dentste
Brom
glutarTetra
262^o

Adi

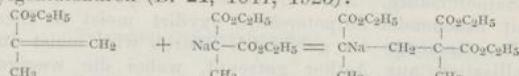
säure
wohl
gezei
cyclis

Oxo-

205,5^oSalpê
von L
Silber
Electr
säuree
Bei de
 β -Meth
dation102-
säure
durch
tion v
methy



Im zweiten Fall lagert sich der Natriummethylmalonsäureester an Methacrylsäureester an, das Additionsproduct liefert bei der Verseifung die Dimethylglutarsäuren (B. 24, 1041, 1923):

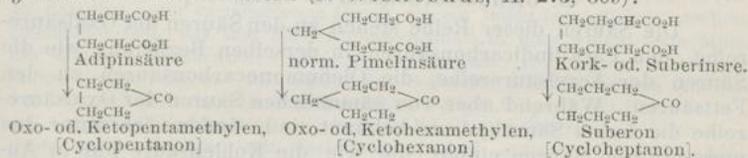


α -Dimethylglutarsäuren $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}]_2$, Schmp. 103° und 128°, entstehen auch aus CH_2J_2 und α -Cyanpropionsäureester-natrium. Durch Brom gehen beide Säuren in α -Bromproducte über, aus denen Oxydimethylglutarsäuren und deren Lactone erhalten wurden (B. 25, 3221).

Trimethylglutarsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 97° (vgl. Tetramethylbernsteinsäure). Trimethylglutarsäureanhydrid, Schmp. 96°, Sdep. 262° (B. 23, 300).

Adipinsäuregruppe und höhere normale Paraffindicarbonsäuren.

Die Adipinsäure $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_4\text{CO}_2\text{H}$ und die alkylirten Adipinsäuren sind unter vermindertem Druck unzerstört flüchtig. Sie sowohl als die normale Pimelinsäure und die Suberinsäure sind ausgezeichnet durch die Eigenschaft der Calciumsalze beim Erhitzen *cyclische Ketone* zu liefern (J. Wislicenus, A. 275, 309):



Adipinsäure [*Hexandisäure*] $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_4\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 148°, Sdep. 205,5° (10 mm), ist zuerst durch Oxydation der Fette (adeps, Fett) mittelst Salpetersäure erhalten worden. Ferner bildet sie sich 1) durch Reduction von *Hydromuconsäure* (S. 458), synthetisch 2) aus β -Jodpropionsäure und Silber bei 130–140°, 3) aus bernsteinaethylestersäurem Kalium durch Electrolyse (A. 261, 117). Durch Einwirkung von Natrium geht der Adipinsäureester in β -Ketopentamethylenmonocarbonsäureester (B. 27, 103) über. Bei der Destillation ihres Kalksalzes entsteht Oxopentamethylen (s. d.). β -Methyladipinsäure, Schmp. 84,5°, Sdep. 210–212° (14,5 mm), durch Oxydation von Pulegon (B. 25, 3515). Isom. Dimethyladipinsäuren s. B. 24, 3997.

Norm. Pimelinsäure [*Heptandisäure*] $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_5\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 102–104°, entsteht aus *Suberon* durch Oxydation und aus Salicylsäure durch Natrium in amyalkoholischer Lösung (B. 27, 331), ferner durch Erhitzen von Furonsäure $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$ mit HJ Säure und durch Oxydation von Fetten mit Salpetersäure (s. u.). Synthetisch wird sie aus Trimethylenbromid und Malonsäureester, durch Erhitzen der zunächst ge-

bildeten Pentantetracarbonsäure erhalten (B. 26, 709). Durch Destillation ihres Kalksalzes entsteht [*Cyclohexanon*] (s. o.).

Suberinsäure, Korksäure, [Octandisäure] $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_6\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 140° , wird durch Kochen von Korkfeilspänen (B. 26, 3089) oder fetten Oelen mit NO_3H gewonnen (B. 26, R. 814). Synthetisch wurde ihr Aethylester, Sdep. 280–282°, durch Electrolyse des glutaraethylester-sauren Kaliums dargestellt. Durch Destillation ihres Kalksalzes liefert sie *Suberon* (S. 445) (A. 275, 356).

Höhere zweibasische Säuren entstehen ferner (neben Oxalsäure, Bernsteinsäure und Korksäure) durch Oxydation der Fettsäuren und Oel-säuren mit Salpetersäure. Auch die höheren Acetylen-carbonsäuren (S. 284) zerfallen mit rauchender Salpetersäure oxydirt meist in Dicarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_4$. Das Gemenge der gebildeten Säuren wird meist durch fractionirte Krystallisation aus Aether getrennt, wobei die weniger löslichen höheren Glieder sich zuerst ausscheiden (B. 14, 560).

Lepargylsäure, Azelaïn Säure [Nonandisäure] $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_7\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 106° , wird am leichtesten durch Oxydation von Ricinusöl erhalten (B. 17, 2214). Synthetisch wird sie aus Pentamethylenbromid und Natriumacet-essigester bereitet (B. 26, 2249).

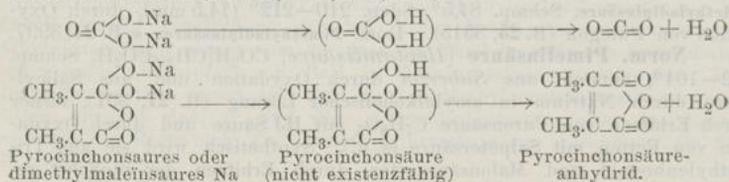
Sebacinsäure [Dekandisäure] $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_8\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 133° , ent- steht bei der trockenen Destillation der Oleïnsäure, bei der Oxydation von Stearinsäure, Wallrath und Ricinusölsäure mit Salpetersäure und aus Ketoximstearinsäure (S. 281).

Brassylsäure $(\text{CH}_2)_{11}(\text{CO}_2\text{H})_2$, durch Oxydation von Behenolsäure und Erucasäure erhalten, schmilzt bei 114° (B. 26, 639, R. 795, 811).

Rocellsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$, Schmp. 132° , kommt frei in *Rocella tinctoria* vor.

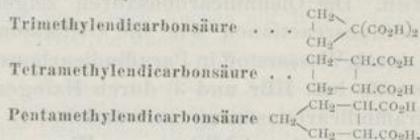
B. Olefindicarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$.

Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Säuren der Oxalsäure- reihe, den Paraffindicarbonsäuren in derselben Beziehung wie die Säuren der Acrylsäurereihe, die Olefinmonocarbonsäuren zu den Fettsäuren. Während aber von sämtlichen Säuren der Oxalsäure- reihe die freien Säurehydrate bekannt sind, finden sich unter den ungesättigten Säuren einige, die wie die Kohlensäure nur in An- hydridform vorkommen. Versucht man aus den Salzen die freien Säuren abzuscheiden, so spalten ihre Hydrate im Momente der Ent- stehung Wasser ab und gehen in die entsprechenden Anhydride über, z. B. Dimethyl- und Diaethylmaleïnsäureanhydrid. Die Ana- logie derartiger Säuren mit der Kohlensäure, auf die schon früher hingewiesen wurde (S. 286) findet ihren Ausdruck in folgenden Con- stitutionsformeln (A. 254, 169; 259, 137):



Danach enthielten die Dimethyl- und die Diäthylmalonsäure so wenig wie die Kohlensäure zwei Carboxylgruppen. Auch in den Salzen und Estern der Säure wäre ein γ -Lactonring vorhanden. Die hypothetischen Säurehydrate wären ungesättigte γ -Dioxy-lactone.

Isomer mit den Olefindicarbonensäuren von gleichem Kohlenstoffgehalt sind die Cycloparaffindicarbonensäuren, die später im Anschluss an die Cycloparaffine abgehandelt werden, z. B.:



Von dem niedrigsten Glied der Reihe sind zwei Structurisomere denkbar, die Methylenmalonsäure $\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ und die Aethyldicarbonsäure $\text{CO}_2\text{HCH}:\text{CHCO}_2\text{H}$.

Die Methylenmalonsäure ist nur in Form ihres Esters bekannt, dagegen kennt man zwei Säuren: die *Fumarsäure* und die *Maleinsäure*, die man als verschiedene Modificationen der Aethyldicarbonsäure aufzufassen pflegt.

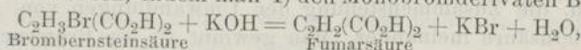
a) **Alkylmalonsäuren.** Methylenmalonsäureester $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Methylenjodid und 2 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Malonsäureäthylester, neben β -Aethoxyisobornsteinsäureester $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}')_2$ (B. 22, 3294; 23, R. 194; A. 273, 43 (S. 473)). Er destillirt unter vermindertem Druck als ein leicht bewegliches, stechend riechendes Oel, das sich beim Stehen schnell in eine weisse feste Masse der dimeren Modification $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$ verwandelt. Der flüssige Ester vereinigt sich mit Brom. Mit alkoh. Kali verseift, bildet er durch Addition von Alkohol β -Aethoxyisobornsteinsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$.

Durch Condensation von Aethylaldehyd und Chloral mit Malonsäureester durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen (A. 218, 145): Aethylidenmalonsäureester $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 116° (17 mm). Trichloräthylidenmalonsäureester $\text{CCl}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 160° (23 mm). Durch Verseifen des ersteren mit Barytwasser entsteht aus ihm eine Oxydicarbon-säure $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$. Mit Malonsäureester vereinigt er sich zu Aethylidendimalonsäureester.

Allylmalonsäure $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, aus Malonsäureester mittelst Jodallyl entstehend, krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 103° (A. 216, 52). Vgl. Carbovalerolactonsäure S. 473.

b) **Olefindicarbonensäuren, deren Carboxylgruppen mit 2 Kohlenstoffatomen verbunden sind** (vgl. S. 446).

Bildungsweisen: Aehnlich den Acrylsäuren können sie aus den gesättigten Dicarbonensäuren durch Entziehung von 2H Atomen erhalten werden, indem man 1) den Monobromderivaten BrH entzieht:



dem Einwirkungsproduct von P und Br auf Bernsteinsäure, durch Kochen mit Wasser (B. 23, 3757).

Eigenschaften: Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen weissen Nadeln. Sie sublimirt gegen 200° und zerfällt bei höherer Temperatur theilweise in Maleinsäureanhydrid und Wasser.

Salze. Silbersalz $C_4H_2O_4Ag_2$, sehr schwer löslich und ziemlich lichtbeständig. Baryumsalz $C_4H_2O_4Ba + 3aq$, weisse, prismatische Krystalle, die leicht verwittern und durch Kochen mit Wasser in das in Wasser so gut wie unlösliche $C_4H_2O_4Ba$ übergehen.

Ester. Die Fumarsäureester entstehen: 1) aus fumarsaurem Silber mittelst Jodalkylen; 2) aus Fumarsäure, Alkoholen und Salzsäure; 3) aus den Estern von Monobrombernsteinsäure, Aepfelsäure und Acetyläpfelsäure bei langsamer Destillation (B. 22, R. 813); 4) aus Maleinsäureestern, siehe weiter unten bei den Umwandlungen von Fumar- und Maleinsäure ineinander: **Methylester** $C_9H_2(CO_2CH_3)_2$, Schmp. 102°, Sdep. 192°. **Aethylester**, Sdep. 218° (B. 12, 2283). Mit Brom verbinden sich die Fumarsäureester zu Dibrombernsteinsäureestern. Aber auch viele andere Substanzen vermögen sich leicht an sie zu addiren, z. B. Natriumacetessigester, Natriummalonsäureester (B. 24, 309, 2887, R. 636), Natriumcyanessigester (B. 25, R. 579), Diazoessigester (S. 360), Phenylazoimid u. a. m.

Fumarylchlorid $COCl.CH:CH.COCl$, Sdep. 160°, entsteht aus Fumarsäure und PCl_5 (B. 18, 1947) und geht mit Brom in Dibromsuccinylchlorid über (A. Suppl. 2, 86).

Fumaraminsäure $CONH_2CH=CH.CO_2H$, schmilzt bei 217°, entsteht beim Behandeln von Asparagin mit JCH_3 und Kalilauge (A. 259, 137).

Fumaramid $CONH_2CH=CH.CONH_2$, Schmp. 266° (B. 25, 643).

Fumaranilsäure $CONHC_6H_5CH=CHCO_2H$, Schmp. 230—231°, aus Fumaranilsäurechlorid und Wasser. **Fumaranilsäurechlorid** $CONHC_6H_5CH=CHCOCl$, Schmp. 119—120°, bildet aus Aether krystallisirt durchsichtige, stark lichtbrechende, schwefelgelbe prismatische Nadeln oder Platten. Es entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Fumarylchlorid im Ueberschuss. **Fumarsäuredianilid** $CONHC_6H_5CH=CHCONHC_6H_5$ (A. 239, 144).

Maleinsäure $C_4H_4O_4$, Schmp. 130°, siedet bei 160° unter Spaltung in Maleinsäureanhydrid und Wasser. Ihr Anhydrid entsteht, wie bei der Fumarsäure schon erwähnt wurde, 1) bei raschem Erhitzen der Aepfelsäure; 2) durch langsame Destillation von Monochlor-, Monobrombernsteinsäure- und Acetyläpfelsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck. 3) Synthetisch bildet sich Maleinsäure in geringer Menge durch Einwirkung von Ag oder Na auf Dichloressigsäure und Dichloressigester. 4) Durch Spaltung der Trichlorphenomalsäure oder β -Trichloracetylacrylsäure (S. 376) mit Barytwasser entsteht neben $CHCl_3$ Maleinsäure. 5) Aus Fumarsäure s. u. die Umwandlungen der Fumar- und Maleinsäure ineinander.

Eigenschaften. Die Maleinsäure krystallisirt in grossen Prismen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser leicht löslich und besitzt einen eigenthümlichen widerlichen Geschmack.

Salze. $C_4H_2O_4Ag_2$ fällt als feiner Niederschlag, der sich allmählich in grössere Krystalle umwandelt. $C_4H_2O_4Ba + 1aq$ in heissem Wasser löslich, krystallisiert gut.

Ester entstehen aus dem Silbersalz durch Jodalkyle: Methyl ester $C_4H_2O_4(CH_3)_2$, Sdep. 205^0 , Aethyl ester, Sdep. 225^0 , gehen mit Jod erhitzt grösstentheils in die Fumarsäureester über.

Maleinsäureanhydrid $\begin{array}{c} \text{CHCO} \\ \parallel \\ \text{CHCO} \end{array} \text{O}$, Schmp. 53^0 , Sdep. 202^0 , ent-

steht 1) beim Destilliren von Maleinsäure oder Fumarsäure für sich; 2) mit Acetylchlorid; 3) wie oben erwähnt bei der Destillation von Monochlor- oder Monobrombernsteinsäure-, sowie Acetyläpfelsäureanhydrid (A. 254, 155); 4) aus Fumarsäure mit PCl_5 , $POCl_3$, P_2O_5 (A. 268, 255). Man reinigt es durch Krystallisation aus $CHCl_3$ (B. 12, 2281; 14, 2546). Es krystallisiert in Nadeln oder Prismen, riecht schwach stechend und verbindet sich mit Wasser zu Maleinsäure, mit Brom zu Isodibrombernsteinsäureanhydrid.

Maleinsäurechlorid (B. 18, 1947).

Maleinaminsäure $\begin{array}{c} \text{CHCONH}_2 \\ \parallel \\ \text{CHCOOH} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CHC} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CHC} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (?) Schmp. $152-153^0$. Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht aus Maleinsäureanhydrid und Ammoniak. Durch wässriges Kali geht sie in Maleinsäure, durch alkoholisches Kali in Fumarsäure über.

Maleinanilsäure $\begin{array}{c} \text{CHCONHC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CHCOOH} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CHC} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CHC} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (?) Schmp. $187-187,5^0$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf eine ätherische Lösung von Maleinsäureanhydrid. Beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck spaltet sie sich in Maleinsäureanhydrid und Anilin, die sich in der Vorlage wieder zu Maleinanilsäure vereinigen. Mit alkoholischer Kalilauge und Barytwasser wird sie in Fumarsäure verwandelt (A. 259, 137).

Maleinanil $\begin{array}{c} \text{CHCO} \\ \parallel \\ \text{CHCO} \end{array} \text{NC}_6\text{H}_5$, Schmp. $90-91^0$, entsteht durch Erhitzen von äpfelsaurem Anilin, bildet lebhaft gelb gefärbte Nadeln und vereinigt sich leicht mit Anilin zu dem bei $210-211^0$ schmelzenden Phenylasparaginil (A. 239, 154).

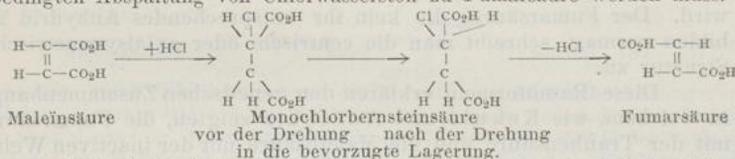
Verhalten der Fumarsäure und der Maleinsäure.

1. Bei der Electrolyse der Alkalisalze geben beide Säuren Acetylen (S. 90).
2. Durch Natriumamalgam oder Zink werden beide Säuren zu Bernsteinsäure reducirt.
3. Mit Natronlauge auf 100^0 erhitzt gehen beide Säuren in inactive Aepfelsäure über (A. 269, 76).
4. Mit Natriumalkoholaten geben Fumarsäure- und Maleinsäureester: Alkyl-oxbernsteinsäuren (B. 18, R, 536).
5. Mit Brom liefert:

Fumarsäure:	Dibrombernsteinsäure,
Fumarsäureester:	Dibrombernsteinsäureester,
Fumarylchlorid:	Dibromsuccinylchlorid,
Maleinsäureanhydrid:	Isodibrombernsteinsäureanhydrid.

Die Oxydation der beiden Säuren stellt man sich auf Grund der stereochemischen Formeln so vor, dass die Lösung der doppelten Bindung in der Fumarsäure durch Addition der OH Gruppen zu gleichviel Molekülen Rechts- und Linksweinsäure führt, die Lösung der doppelten Bindung in der Maleinsäure dagegen nur Meso-weinsäure ergeben kann.

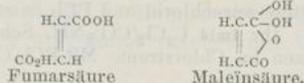
Im Anschluss an diese Betrachtungsweise hat J. Wislicenus die Umwandlung der Maleinsäure z. B. durch Salzsäure in Fumarsäure in folgender Art zu erklären versucht. Während in der Fumarsäure und der Maleinsäure sich die doppelt miteinander gebundenen Kohlenstoffatome nicht unabhängig von einander, also nicht in entgegengesetzter Richtung drehen können, wird durch Aufhebung der doppelten Bindung, herbeigeführt durch die Addition zweier einwerthigen Atome, die freie Drehbarkeit hergestellt. J. Wislicenus erklärt demgemäss die Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure mittelst Salzsäure folgendermassen: „Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher die Maleinsäure im Vergleich zur Fumarsäure Additionsproducte bildet (B. 12, 2282), wird sie zunächst die Elemente der Mineralsäuren (z. B. HCl) aufnehmen und in eine substituirte Bernsteinsäure übergehen, welche unter dem richtenden Einfluss der grösseren Affinitäten durch Drehung des einen Systems gegen das andere die bevorzugte Lagerung annimmt (in der die gleichartigen Gruppen möglichst entfernt voneinander stehen) und nun unter dem Einfluss der theils durch das anwesende Wasser, theils durch die Schwerlöslichkeit der Fumarsäure bedingten Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Fumarsäure werden muss.“



Allein das Zwischenproduct, die Monochlorbernsteinsäure, ist in freiem Zustand bekannt, also in der bevorzugten Lagerung. Die freie Monochlorbernsteinsäure ist beständig gegen Salzsäure bei 10⁰ und das Monochlorbernsteinsäureanhydrid geht mit Wasser in Monochlorbernsteinsäure über, anstatt Fumarsäure zu bilden, obgleich dabei die Monochlorbernsteinsäure ebenso wie es J. Wislicenus bei der Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure voraussetzt aus der nicht bevorzugten Lagerung in die bevorzugte Lagerung durch Drehung übergehen würde (Anschütz, A. 254, 168). Diese Thatsache ist durchaus nicht die einzige, mir der die obige Erklärung des Mechanismus der Umwandlungsreactionen von Maleinsäure und Fumarsäure ineinander mit den Thatsachen im Widerspruch steht (vgl. B. 20, 3306, B. 24, R. 822; 24, 3620; 25, R. 418; 26, R. 177, A. 259, 1).

In der Einleitung zu den Olefindicarbonsäuren wurde bereits darauf hingewiesen, dass einige Olefindicarbonsäuren nur in Anhydridform zu existiren vermögen, indem ihr Hydrat im Moment der Abscheidung aus den Salzen in Anhydrid und Wasser zerfällt. Diese Säuren sind mit der Maleinsäure innig verwandt, es sind die dialkylsubstituirtten Maleinsäuren (S. 456), während die monoalkylsubstituirtten Maleinsäuren (S. 456)

zwar noch in Hydratform aufzutreten vermögen, aber schon weit leichter in Anhydridform übergehen, als die Maleinsäure selbst. Wenn man im Hinblick auf die Analogie mit Kohlensäure die Salze der Dialkylmaleinsäuren von einem hypothetischen Säurehydrat sich abgeleitet denkt, in dem die beiden OH Gruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, so liegt die Uebertragung dieser Betrachtung auf die den Dialkylmaleinsäuren so ähnlichen Monalkylmaleinsäuren und auf die Maleinsäure selbst, auf der Hand. Durch die Annahme, die Fumarsäure sei die symmetrische Aethylendicarbonsäure und die Maleinsäure das dieser Dicarbonsäure entsprechende γ -Dioxy lacton, wird eine stereochemische Formulierung der beiden Säuren keineswegs unmöglich gemacht. Vielleicht bedingen sich sogar die stereochemische verschiedene Anordnung und die verschiedene structurchemische Lagerung der in beiden Säuren enthaltenen Atome wechselseitig (A. 254, 168):



Alein auch dieser Auffassung gelingt bis jetzt eine befriedigende Erklärung aller Umwandlungsreactionen der Säuren ineinander nicht. Ueber die Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure vgl. A. 239, 161.

Verknüpft sind die Betrachtungen über die Ursache der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure mit der Frage nach dem Wesen der doppelten Bindung (S. 43).

Schliesslich sei noch auf den Unterschied der Verbrennungswärmen beider Säuren hingewiesen, der ausdrückt, dass die in Form von Atombewegung in den Säuren vorhandene Energie beträchtlich verschieden ist. „Diese Thatsache gibt die Möglichkeit, den Grund der Isomerie nicht ausschliesslich in der verschiedenen Verkettung der Atome, oder in der verschiedenen räumlichen Anordnung derselben zu suchen, sondern auch die verschiedene Grösse der Bewegung der Atome (oder Atomcomplexe) in Betracht zu ziehen.“ „Es ist aber auch möglich sich einen Fall vorzustellen, wo die Isomerie nur durch die Verschiedenheit des Energieinhaltes bedingt sein würde bei völliger Gleichheit der Verkettung und sogar der räumlichen Anordnung der Atome.“ Neben Structur und Raum-Isomerie würde das zur Hypothese einer Energie- oder dynamischen Isomerie führen (Tanatar, A. 273, 54; B. 11, 1027), die diesen Namen mehr verdienen würde, als die Betrachtungsergebnisse, auf welche bei den sym. Dialkylbernsteinsäuren hingewiesen wurde (S. 436).

Die Auffassung der Fumarsäure als einer polymeren Modification der Maleinsäure ist ebenfalls noch nicht ausgeschlossen. Die identische Dampfdichte des Fumar- und Maleinsäureesters beweist in dieser Hinsicht nichts, da auch die Dampfdichte der Traubensäure- und Weinsäureester identisch ist, trotzdem das Molecül der festen Traubensäure aus je einem Molecüle Rechts- und Linksweinsäure zusammengesetzt ist. Ebenso liegt es mit den Ergebnissen der Gefrierpunktniedrigung.

Halogensubstituirte Fumar- und Maleinsäuren.

Monochlorfumarsäure $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_4$, Schmp. 178°, aus Acetylendicarbonsäure und rauchender Salzsäure. Monochlormaleinsäure, Schmp. 106°. An-

hydrid, Sdep. 95° (25 mm) (B. 26, 508). Monobromfumarsäure $C_4H_3BrO_4$, Schmp. 179°, aus Acetylendicarbonsäure mit HBr und aus Isodibrombernsteinsäure durch kochendes Wasser. Monobrommaleinsäure, Schmp. 128°, entsteht aus Dibrombernsteinsäure, dem Additionsproduct von Brom an Fumarsäure durch Kochen mit Wasser. Ihr Anhydrid, Sdep. 215°, wird durch Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten. Mit BrH liefert sie neben Dibrombernsteinsäure: Bromfumarsäure. Auch durch Erhitzen für sich oder Kochen mit Acetylchlorid liefern beide Säuren Brommaleinsäureanhydrid. Monojodfumarsäure, Schmp. 182—184° (B. 15, 2697).

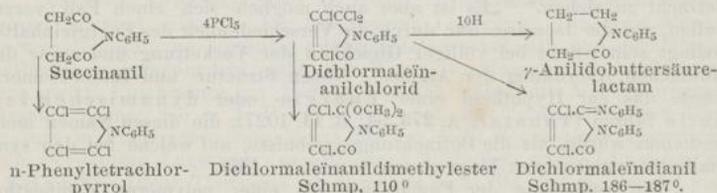
Dichlormaleinsäure $C_4Cl_2H_2O_4$, ist das Product der Spaltung von *Hexachlor-p-diketo-R-hexen* $co \begin{matrix} \text{CCl}=\text{CCl} \\ \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \end{matrix} co$ und der *Perchloracetylacrylsäure* $CCl_3CO.CCl=CCLCO_2H$ (S. 376) mit Natronlauge (A. 267, 20; B. 25, 2230). Sie geht durch Erhitzen in ihr Anhydrid $C_2Cl_2(CO_2)_2O$, Schmp. 120° über. Aus Bernsteinsäurechlorid und PCl_5 entstehen 2 Dichlormaleinchloride (B. 18, R. 184). Ihr Imid $C_2Cl_2(CO)_2NH$, Schmp. 179° entsteht aus Succinimid durch Erhitzen im Chlorstrom. Mit PCl_5 (1 Mol.) liefert es das Di-

chlormaleinimidchlorid $\begin{matrix} \text{CCl}-\text{CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{CCl}-\text{CO} \end{matrix} >NH$, Schmp. 147—148°, welches mit Anilin in

das Dichlormaleinimidanil $\begin{matrix} \text{CCl.C}=\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CCl.CO} \end{matrix} >NH$ Schmp. 151—152°, übergeht. Durch PCl_5

(2 Mol.) wird das Dichlormaleinimid in Pentachlorpyrrol C_4Cl_5N , Sdep. 90.5° (10 mm) umgewandelt. Dichlormaleinanil, Schmp. 203°, entsteht aus Dichlormaleinanilchlorid beim Kochen mit Eisessig oder Wasser. Dichlormaleinanilchlorid, Schmp. 123—124°, Sdep. 179° (11 mm), entsteht neben

Tetrachlor-p-phenylpyrrol $\begin{matrix} \text{CCl}-\text{CCl} \\ \parallel \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{matrix} >NC_6H_5$, Schmp. 93°, durch Behandlung von Succinanil mit PCl_5 . Das Dichlormaleinanilchlorid geht durch Reduction in δ -Anilidobuttersäurelactam über (vgl. Succinimid S. 440). Mit Alkoholen liefert es Dialkylester: Dichlormaleinanildimethylester, Schmp. 110°; mit Anilin: Dichlormaleinindianil, Schmp. 186—187° (B. 263, 156):



Dibrommaleinsäure $C_2Br_2(CO_2H)_2$ entsteht beim Bromiren von Bernsteinsäure und durch Oxydation der sog. Mucobromsäure mittelst Bromwasser, Silberoxyd oder Salpetersäure. Sie ist sehr leicht löslich, schmilzt bei 120—125° und geht leicht in ihr Anhydrid $C_2Br_2(CO)_2O$ über, das bei 115° schmilzt und in Nadeln sublimirt (B. 13, 736).

Dibromfumarsäure, Schmp. 219—220°, und **Dijodfumarsäure**, zersetzt sich bei 192°, sind die Additionsproducte von Brom und Jod an Acetylendicarbonsäure (B. 12, 2213; 24, 4118).

Säuren $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$. Es sind 8 Dicarbonsäuren dieser Formel bekannt. Vier ungesättigte, mit der S. 447 bereits beschriebenen Aethylidenmalonsäure isomere Dicarbonsäuren: 1) Mesaconsäure, 2) Citraconsäure, 3) Itaconsäure, 4) Glutaconsäure und drei Trimethyldicarbonsäuren (s. d.).

Mesaconsäure und Citraconsäure stehen in ähnlichem Verhältniss zu einander wie Fumarsäure und Maleinsäure. Die Einführung der Methylgruppe erhöht die Neigung der Citraconsäure zur Spaltung in Anhydrid und Wasser beträchtlich, die schon beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck auf 100° stattfindet (vgl. Chloralhydrat). Auch die Mesaconsäure geht mit Acetylchlorid (B. 14, 1636) leichter in Citraconsäureanhydrid über wie die Fumarsäure in Maleinsäureanhydrid. Ebenso verbindet sich Maleinsäureanhydrid weit leichter und daher rascher mit Wasser als Citraconsäureanhydrid.

1) **Mesaconsäure, Methylfumarsäure, Oxytetrinsäure** $C_3H_4(CO_2H)_2$ Schmp. 202° , ist schwer löslich in Wasser, entsteht beim Erhitzen von Citra- und Itaconsäure mit wenig Wasser auf 200° , aus Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure, conc. Halogenwasserstoffsäuren, oder mit conc. Natronlauge (B. 269, 82) (vgl. α - und β -Methyläpfelsäure S. 478).

2) **Citraconsäure, Methylmaleinsäure**, Schmp. 80° , leicht löslich in Wasser, entsteht aus ihrem Anhydrid durch Addition von Wasser.

Citraconsäureanhydrid $\begin{matrix} CH_3CCO \\ \diagdown \quad / \\ HCCO \end{matrix} O$, Schmp. 7° , Sdep. $213-214^\circ$, tritt unter den Destillationsproducten der Citronensäure (S. 510) auf, wahrscheinlich durch Umlagerung von zunächst gebildetem Itaconsäureanhydrid. Es entsteht aus der Citraconsäure und der Mesaconsäure beim Erhitzen und bei der Behandlung mit Acetylchlorid. Durch Kochen unter Rückflusskühlung verwandelt es sich theilweise in Xeronsäure- oder Diaethylmaleinsäureanhydrid (S. 456).

Durch Wasserstoff gehen Citra- und Mesaconsäure in Brenzweinsäure (S. 436) über. Ihre Halogenwasserstoff- und Halogenadditionsproducte sind als Halogensubstitutionsproducte der Brenzweinsäure früher abgehandelt (S. 442, 443). Durch Electrolyse entsteht aus beiden Säuren Allylen $CH_2.C\equiv CH$ (S. 92).

Citraconanilsäure, Schmp. 153° (A. 254, 132). Citraconanil, Schmp. 98° (B. 23, 2979; 24, 314).

3) **Itaconsäure, Methylenbernsteinsäure** $\begin{matrix} CH_2=C-CO_2H \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{matrix}$, Schmp. 161° , entsteht aus ihrem Anhydrid durch Vereinigung mit Wasser, oder durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit 3-4 Th. Wasser auf 150° . Sie geht mit Wasserstoff in Brenzweinsäure über, spaltet sich bei der Electrolyse in Isoallylen $CH_2=C=CH_2$ (S. 93), und liefert beim Kochen mit Anilin: Pseudoitaconanilsäure, das Lactam der γ -Anilidobrenzweinsäure (S. 479) (A. 254, 129). Ueber Addition von HBr und Br $_2$ s. S. 442, 443.

Die Itaconsäureester polymerisiren sich leicht zu glasartigen Modificationen von starkem Lichtbrechungsvermögen (B. 14, 2787, A. 248, 203).

Itaconsäureanhydrid $\begin{matrix} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{matrix} \text{O}$, Schmp. 68°, Sdep. 139–140° (30 mm)

ist wahrscheinlich das erste Zersetzungsproduct der bei dem Erhitzen der Citronensäure entstehenden Aconitsäure. Von dem Namen der Aconitsäure ist der Name Itaconsäure durch Silbenvertauschung abgeleitet. Das Itaconsäureanhydrid wurde aus dem Hydrat (B. 13, 1539) und aus dem Silbersalz mit Acetylchlorid (B. 13, 1844) erhalten, sowie unter den Destillationsproducten der Citronensäure nachgewiesen (B. 13, 1542). Es krystallisirt aus Chloroform, geht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck in Citraconsäureanhydrid über und verbindet sich mit Wasser weit leichter als letzteres.

Itaconanilsäure, Schmp. 151,5° (A. 254, 140).

Homologe der Mesa-, Citra- und Itaconsäure.

Ehe die Glutaconsäure abgehandelt wird, sollen die Homologen der Mesa-, Citra- und Itaconsäure angeführt werden. Homologe Citraconsäuren entstehen, wenn man alkylierte Paraconsäuren — die Condensationsproducte von Aldehyden mit Bernsteinsäure oder Brenzweinsäure — für sich destillirt (A. 255, 1). Aus Monalkylmaleinsäuren hat man der Mesaconsäure entsprechende homologe Mesaconsäuren bereitet. *Dagegen existiren die Dialkylmaleinsäuren nur in Anhydridform in freiem Zustand (s. u.) und lassen sich nicht in entsprechende Dialkylfumarsäuren umwandeln.* Sehr merkwürdig ist die Umwandlung einiger Itaconsäuren in isomere Aticonsäuren, mit Alkalilauge, die zueinander in ähnlichem Verhältnisse zu stehen scheinen, wie Fumarsäure zu Maleinsäure. Als Alkylfumarsäuren wurden die Producte der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Dibromderivate der Monalkylacetessigester: die Oxytetrinsäure als Mesaconsäure, Oxyptentinsäure als Aethylfumarsäure u. s. w. erkannt (S. 373). Ferner wurden Monalkylfumarsäuren aus Monalkyl-athantricarbonsäuren (S. 498) nach Einführung von Halogen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und CO₂ gewonnen (B. 24, 2008).

Monalkylfumar- und -maleinsäuren.

	Schmp.	Schmp.	Schmp.	Sdep.	
Aethylfumarsäure	194°;	Aethylmaleinsäure	100°;	Anhydrid	229°.
n-Propylfumarsäure	174°;	n-Propylmaleinsäure	94°;	"	224°.
Isopropylfumarsäure	186°.				

Dialkylmaleinsäureanhydride: $\begin{matrix} \text{R}^1\text{C}\cdot\text{CO} \\ || \\ \text{R}^2\text{C}\cdot\text{CO} \end{matrix} \text{O}$.

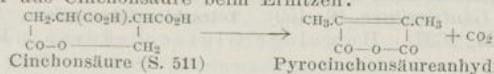
1. Dimethylmaleinsäureanhydrid, *Pyrocinchonsäureanhydrid*, Schmp. 96°, Sdep. 223°.

2. Methylaethylmaleinsäureanhydrid, flüssig, Sdep. 236–237°.

3. Diaethylmaleinsäureanhydrid, *Xeronsreanhydrid*, flüss., Sdep. 242°.

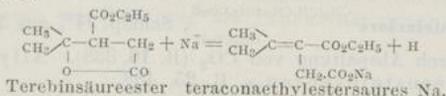
Die Verbindungen 1 und 2 wurden erhalten durch Erhitzen des Condensationsproductes von Bernsteinsäure bezw. Brenzweinsäure und Brenztraubensäure mit Essigsäureanhydrid auf 130–140° bis zum Aufhören der CO₂ Entwicklung (A. 267, 204). Das Xeronsäureanhydrid entsteht beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid am Rückflusskühler. Die drei Anhydride sind mit Wasserdampf flüchtig und verbinden sich nicht mit Wasser. Ihre Hydrate sind nicht existenzfähig. Dagegen bilden sie Salze und Ester (Constitution s. S. 446, 453).

Bimethylmaleinsäureanhydrid oder *Pyrocinchonsäureanhydrid* entsteht neben Terebinsäure bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure, ferner aus Cinchonsäure beim Erhitzen:



Es ist auch aus α -Dichlor- und α -Dibrompropionsäure durch Erhitzen mit reducirtem Ag erhalten worden (B. 18, 826, 835). Seine Lösung reagirt stark sauer und zersetzt Alkalicarbonate. Fe_2Cl_6 färbt seine Lösungen dunkelroth. Durch Reduction geht es in 2 Dimethylbernsteinsäuren über (S. 437). Sie verbindet sich mit Chlor zu Dimethyldichlorbernsteinsäureanhydrid (B. 26, R. 190).

Monalkyl- und Dialkylitaconsäuren entstehen aus den entsprechenden Paraconsäureestern (S. 479) durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat (A. 256, 50) z. B. liefert Terebinsäure oder γ -Dimethylparaconsäureester, mit Na oder Natriumäthylat: Teraconsäure oder γ -Dimethylitaconsäure:



Ferner aus den Monalkyletraconsäuren durch Erhitzen mit Wasser auf 140–150° (B. 25, R. 161; A. 256, 99).

Methylitaconsäure, *Aethylidenbernsteinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 165–166°. Äthylitaconsäure, Schmp. 164–165°. n -Propylitaconsäure, Schmp. 159°. Isobutylitaconsäure, Schmp. 160–165°.

Teraconsäure, *Dimethylitaconsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}\text{CO}_2\text{H}$ entsteht aus Terebinsäure (S. 479) und durch Condensation von Bernsteinsäureester und Aceton mit Natriumäthylat (B. 26, 2312). Sie schmilzt bei 162° und geht dabei in das ihr entsprechende Anhydrid über vom Sdep. 275°. Mit Schwefelsäure oder HBr Säure geht sie in Terebinsäure über (A. 226, 363).

Dimethyl-aticonsäure, Schmp. circa 140°, ist isomer mit Teraconsäure, zu der sie in demselben Verhältniss zu stehen scheint wie Citraconsäure zu Mesaconsäure. Sie entsteht beim Kochen von Teraconsäure mit Natronlauge (Fittig, B. 26, 2082).

Von anderen Olefindicarbonensäuren mögen noch die folgenden erwähnt werden:

Glutaconsäure $\text{CO}_2\text{H}\text{CH}:\text{CH}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 132°, ist isomer mit Ita-, Citra-, Mesaconsäure und Aethylidenmalonsäure und entsteht aus Dicarboxylglutaconsäureester (S. 513) durch Verseifen mit Salzsäure (A. 222, 249). Sie wird auch aus Cumalinsäureester (S. 481) mit Baryhydrat erhalten (A. 264, 301). Ihr Zinksalz scheidet sich aus kochender Lösung aus.

Äthylester, Sdep. 237–238°, aus dem Ag-Salz. **Anhydrid**, Schmp. 82 bis 83°, aus Glutaconsäure und β -Oxyglutarsäure durch Erhitzen (Kekulé) und aus Glutaconsäure durch Acetylchlorid (Schmp. 87°, B. 27, 882). **Imid**, Schmp. 183–184°, entsteht 1) aus Glutaconaminsäure, 2) aus Glutaconamid und 3) aus β -Oxyglutarsäureamid durch Erhitzen mit SO_4H_2 auf 130–140°. Es liefert mit Na und JCH_3 das Glutaconmethylimid,

mit salpetriger Säure eine NO Verbindung, über Zinkstaub destillirt Pyridin und mit PCl_5 behandelt Pentachlorpyridin $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{N}$ (s. Const. des Pyridins).

β -Chlorglutaconsäure, Schmp. 129^o, mit PCl_5 aus Acetondicarbonsäure (S. 486), vgl. *Glutinsäure* (S. 459). Tetrachlorglutaconsäure, Schmp. 109 bis 110^o (B. 25, 2697). Homologe Glutaconsäuren s. B. 23, 3179; B. 27, R. 193).

Hydromuconsäuren.

$\alpha\beta$ -Säure: $\text{CO}_2\text{H}.\overset{\delta}{\text{CH}_2}.\overset{\gamma}{\text{CH}_2}.\overset{\beta}{\text{CH}}=\overset{\alpha}{\text{CH}}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 169^o, stabile Form.

$\beta\gamma$ -Säure: $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 195^o, labile Form.

Die labile Säure entsteht durch Reduction von Dichlormuconsäure oder von Muconsäure (s. w. u.), und von Diacetylendicarbonsäure (S. 459). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird durch Chamäleon zu Malonsäure oxydirt. Durch Kochen mit Natronlauge geht sie in die stabile Säure über, welche durch Chamäleon zu Bernsteinsäure oxydirt wird. Durch Natriumamalgam wird die labile Säure, nach Umwandlung in die stabile, zu Adipinsäure (S. 445) reducirt.

Allylbersteinsäure $\overset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}}{\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}}$, Schmp. 94^o, aus Allylaethenyltricarbonsäure durch Abspaltung von CO_2 (B. 16, 333). Allylmethyl- und Allylaethylbersteinsäuren s. B. 25, 488.

C. Diolefindicarbonsäuren. Diallylmalonsäure $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 133^o, liefert mit HBr Säure ein Dilacton (S. 507). Beim Erhitzen zerfällt sie in CO_2 und Diallylessigsäure (S. 285).

Muconsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 260^o, entsteht aus dem Dibromid der $\beta\gamma$ -Hydromuconsäure mit alkoholischem Kali und schmilzt über 260^o. Dichlormuconsäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$ entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf Schleimsäure (B. 24, R. 629) und giebt mit Natriumamalgam $\beta\gamma$ -Hydromuconsäure (B. 23, R. 232).

D. Acetylen- und Polyacetylendicarbonsäuren.

Acetylendicarbonsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}\equiv\text{C}.\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht durch Einwirkung von wässriger und alkoholischer Kalilauge auf Dibrom- und Isodibrombersteinsäure (A. 272, 127). Sie verwittert an der Luft, und die wasserfreie Säure krystallisirt aus Aether in Tafeln, die bei 175^o unter Zersetzung schmelzen.

Sie verbindet sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu Halogenfumarsäuren; mit Brom und Jod liefert die Säure Dihalogenfumarsäuren (S. 454) mit Brom ihr Ester Dibrommalein- und Dibromfumarsäureester (B. 25, R. 855), mit H_2O : Oxalessigester (B. 22, 2929). Mit Phenylhydrazin und Hydrazin verbindet sich der Acetylendicarbonsäureester zu denselben Pyrazolonabkömmlingen wie der Oxalessigester (B. 26, 1719). Mit Diazobenzolimid vereinigt sich Acetylendicarbonsäureester zu Phenyltriazobenzoldicarbonsäureester (B. 26, R. 585). Oxalessigester und Acetylendicarbonsäureester condensiren sich mit alkohol. Kali zu Aconitsäureester (B. 24, 127).

Das primäre Kaliumsalz $\text{C}_4\text{HO}_4\text{K}$ ist in Wasser schwer löslich und wird beim Erwärmen in CO_2 und propiolsaures Kalium (S. 283) zerlegt, das Silbersalz zersetzt sich leicht in CO_2 und Acetylen Silber (A. 272, 139). Diäthylester, Sdep. 145–148^o (15 mm), aus Dibrombersteinsäureester mit Natriumäthylat (B. 26, R. 706).

Glutinsäure $\text{CO}_2\text{H.C}\equiv\text{C.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ schmilzt bei $145-146^\circ$ unter CO_2 Entwicklung und entsteht aus Chlorglutaconsäure (S. 458) mit alkoh. Kali.

Diacetylendicarbonsäure $\text{CO}_2\text{H.C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ färbt sich am Licht sogleich dunkelroth und explodirt gegen 177° . Sie entsteht aus der Kupferverbindung der Propargylsäure (S. 283) mittelst Ferridecyanalium (B. 18, 678, 2269). Durch Natriumamalgam wird sie zu Hydromuconsäure (S. 458) reducirt, daneben entstehen Adipinsäure und Propionsäure. Aethylester, Sdep. 184° (200 mm) liefert mit Zink und Salzsäure: Propargylsäureester (S. 283).

Tetracetylendicarbonsäure $\text{CO}_2\text{H.C}\equiv\text{C.C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C.C}\equiv\text{C.CO}_2\text{H}$. Beim Erwärmen des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure mit Wasser entweicht CO_2 und es entsteht das Natriumsalz der **Diacetylenmonocarbonsäure** $\text{CH}\equiv\text{C.C}\equiv\text{CO}_2\text{Na}$, die nicht in freiem Zustande erhalten werden konnte. Behandelt man die Kupferverbindung dieser Säure mit Ferridecyanalium (ähnlich wie bei der Diacetylendicarbonsäure, s. o.), so entsteht die **Tetracetylendicarbonsäure**, welche aus Aether in schönen Nadeln krystallisirt, am Licht sehr rasch schwarz wird und beim Erhitzen sehr heftig explodirt Ueber einen Versuch zur Erklärung der Explosivität dieser Verbindungen s. B. 18, 2277.

V. Dreiwertlige Alkohole: Glycerine und ihre Oxydationsproducte.

An die zweiwertigen Alkohole oder Glycole und ihre Oxydationsproducte schliessen sich die dreiwertigen Alkohole oder Glycerine und diejenigen Verbindungen an, die man als Oxydationsproducte dreiwertiger Alkohole auffassen kann.

Die Glycerine leiten sich von den Kohlenwasserstoffen ab durch Ersatz von drei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehenden Wasserstoffatomen durch drei Hydroxylgruppen. Mit der Zahl der Hydroxylgruppen wächst rasch im Vergleich zu den Glycolen (S. 285) die Zahl der theoretisch möglichen Klassen von Glycerinen, wie die dreisäurigen Alkohole nach ihrem wichtigsten Vertreter genannt werden, und damit die Anzahl der möglichen Klassen von Oxydationsproducten, die bei den dreiwertigen Alkoholen bereits die Zahl 19 erreicht. Allein dieses Gebiet der organischen Chemie ist noch ungleichmässiger entwickelt, wie das Gebiet der zweiwertigen Verbindungen und in noch geringerem Maasse als die Glycole dienen die Glycerine als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der hierher gehörigen Körperklassen, von denen die folgenden hervorgehoben werden mögen: Dioxymonocarbonsäuren, Monoxydicarbonsäuren, Diketonmonocarbonsäuren, Monoketondicarbonsäuren, Tricarbonsäuren.