

Glutinsäure  $\text{CO}_2\text{H.C}\equiv\text{C.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  schmilzt bei  $145-146^0$  unter  $\text{CO}_2$  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  $177^0$ . Sie entsteht aus der Kupferverbindung der Propargylsäure (S. 283) mittelst Ferridcyankalium (B. 18, 678, 2269). Durch Natriumamalgam wird sie zu Hydromuconsäure (S. 458) reducirt, daneben entstehen Adipinsäure und Propionsäure. Aethylester, Sdep.  $184^0$  (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  $\text{CO}_2$  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 Ferridcyankalium (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. Dreiwertthige Alkohole: Glycerine und ihre Oxydationsproducte.

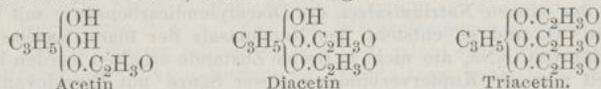
An die zweiwertthigen Alkohole oder Glycole und ihre Oxydationsproducte schliessen sich die dreiwertthigen Alkohole oder Glycerine und diejenigen Verbindungen an, die man als Oxydationsproducte dreiwertthiger Alkohole auffassen kann.

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 dreiwertthigen Alkoholen bereits die Zahl 19 erreicht. Allein dieses Gebiet der organischen Chemie ist noch ungleichmässiger entwickelt, wie das Gebiet der zweiwertthigen 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.

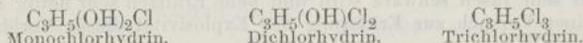
Oxydialdehyde, Oxydiketone, Trialddehyde, Aldehyddiketone und Triketone sind nur schwach oder noch gar nicht vertreten, ebenso Oxyaldehydketone, Oxyaldehydsäuren, Oxyketonsäuren, Aldehydcarbonsäuren und Aldehydketoncarbonsäuren.

### 1. Dreiwertthige Alkohole.

In den dreiwertthigen Alkoholen, deren wichtigster das Glycerin ist, können drei Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradiale ersetzt werden, unter Bildung von Aethern und Estern:



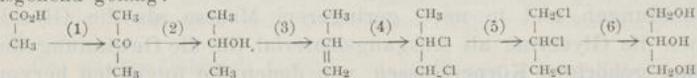
Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren nennt man Halogenhydrine, z. B.:



Allgemeine Bildungsweisen. Man erhält die dreiwertthigen Alkohole 1) aus den Bromiden der ungesättigten Alkohole durch Kochen mit Wasser oder 2) aus den ungesättigten Alkoholen durch Oxydation von  $\text{MnO}_4\text{K}$ .

**Glycerin, Oelsüss** [*Propantriol*]  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$ . Das Glycerin bildet sich 1) in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung von Zucker und ist daher im Wein enthalten (S. 124). Die Fette und fetten Oele sind Glycerinester der Fettsäuren, aus denen 2) beim Verseifen Glycerin in Freiheit gesetzt wird. 3) Aus synthetischem Allyltrichlorid wurde Glycerin durch Erhitzen mit Wasser erhalten. 4) Aus Allylalkohol entsteht durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  Glycerin.

Geschichte: Das Oelsüss wurde 1779 von Scheele entdeckt bei der Verseifung von Olivenöl mit Bleiglätte, also bei der Darstellung von Bleipflaster. Chevreul, der in den Fetten und fetten Oelen esterartige Verbindungen des Oelsüss erkannte, führte den Namen Glycerin ein und wies 1813 auf Beziehungen zwischen dem Glycerin und dem Alkohol hin. Pelouze stellte 1836 die Zusammensetzung des Glycerins fest. Berthelot und Lucca (1853) und später Würtz (1855) klärten seine Constitution auf und lehrten es als einfachsten dreisäurigen Alkohol auffassen, dessen Synthese Friedel und Silva 1872 von der Essigsäure (S. 239) ausgehend gelang:



(1) Aus Calciumacetat entsteht Aceton. (2) Aus Aceton entsteht durch Reduction Isopropylalkohol. (3) Entzieht man dem Isopropylalkohol mit  $\text{ZnCl}_2$  Wasser, so entsteht Propylen. (4) Propylen addirt Chlor und liefert Propylenchlorid. (5) Propylenchlorid und Chlorjod liefern Prope-

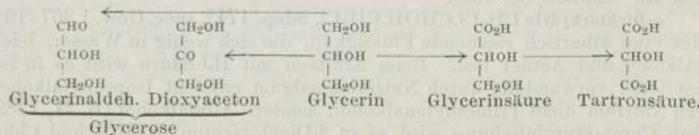
nyltrichlorid oder Allyltrichlorid, das Trichlorhydrin des Glycerins. (6) Trichlorhydrin mit viel Wasser auf 160° erhitzt, geht in Glycerin über (B. 6, 969). Man kann auch das Propylenbromid durch Vermittlung von Fe mit Brom in Tribromhydrin umwandeln, aus diesem mit Silberacetat das Triacetin bereiten, das mit Basen verseift Glycerin ergibt (B. 24, 4246).

**Darstellung.** Man gewinnt das Glycerin im Grossen durch Verseifung von Fetten und fetten Oelen, die man zum Zweck der Seifenfabrikation, sowie der Fabrikation von Stearinkerzen in grossem Maassstab ausführt. Nimmt man die Verseifung mit überhitztem Wasserdampf vor, so erhält man freies Glycerin gelöst in Wasser, neben freier, in Wasser unlöslicher Fettsäure. Das Glycerin wird durch Destillation unter stark vermindertem Druck in reinem Zustand gewonnen.

**Eigenschaften.** Das wasserfreie Glycerin bildet einen dicken farblosen Syrup, vom spec. Gew. 1,265 bei 15°. Unter 0° erstarrt es allmählich zu durchsichtigen Krystallen, die bei +17° schmelzen. Es siedet unter gewöhnlichem Luftdruck fast unzersetzt bei 290° (corr.); unter 12 mm bei 196°. Auch mit überhitztem Wasserdampf ist es flüchtig. Es besitzt einen rein süssen Geschmack, daher der Name. Es ist sehr hygroskopisch und mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol; in Aether ist es unlöslich. Es löst die Alkalien, alkalischen Erden und viele Metalloxyde, indem es mit ihnen den Alkoholaten (S. 127) ähnliche Metallverbindungen bildet.

**Umwandlungen.** 1) Beim Destilliren mit wasserentziehenden Substanzen, wie Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, wird das Glycerin in Wasser und Acrolein (S. 204) zerlegt. Eine gleiche Zersetzung erleidet es theilweise beim raschen Destilliren für sich. 2) Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es unter Wasserstoffentwicklung in Essigsäure und Ameisensäure. 3) Durch Platinschwarz oder verdünnte Salpetersäure wird es zu Glycerinsäure und Tartronsäure oxydirt; zugleich entstehen bei energischer Oxydation Oxalsäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure (S. 359).

4) Die bei gemässiger Oxydation mit Salpetersäure oder Brom entstehende sog. Glycerose besteht hauptsächlich aus Glycerinaldehyd  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CHO}$  und Dioxyaceton  $\text{CO}(\text{CH}_2.\text{OH})_2$ , das mit CNH Trioxybuttersäure bildet (B. 22, 106; 23, 387):



5) Durch Einwirkung von Jodphosphor oder Jodwasserstoffsäure auf Glycerin werden Allyljodid, Isopropyljodid und Propylen

gebildet (S. 114). 6) Bei Gegenwart von Hefe erleidet es bei 20 bis 30° eine Gährung; bei welcher Propionsäure gebildet wird; durch Schizomycetengahrung entstehen norm. Butylalkohol (S. 128) und Trimethylenglycol (S. 291).

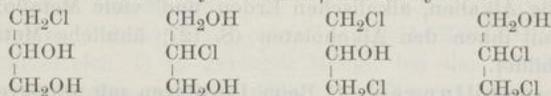
7) Destillirt man Glycerin mit Ammoniumphosphat, so entsteht  $\beta$ -Pikolin  $\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} \end{array} \text{N}$  (B. 26, R. 585), daneben bildet sich Dimethyldiazin  $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{N}$  (B. 24, 4105).

Verwendung. Glycerin als solches wird in der Medicin angewendet. Es dient ferner zum Füllen der Gasuhren. Die Buchdruckerwalzen- und die Hectographenmasse bestehen aus einem Gemenge von Leim und Glycerin.

Die grösste Menge von Glycerin dient zur Herstellung von Nitroglycerin (S. 463).

#### A. Glycerinester anorganischer Säuren. a. Haloester des Glycerins.

Die Haloester des Glycerins bezeichnet man als Halohydrine (S. 460). Es sind je zwei isomere Mono- und Dihalohydrine denkbar, die als  $\alpha$ -Halohydrine und  $\beta$ -Halohydrine unterschieden werden:



$\alpha$ -Chlorhydrin     $\beta$ -Chlorhydrin     $\alpha$ -Dichlorhydrin     $\beta$ -Dichlorhydrin.

Die Monohalohydrine können auch aufgefasst werden als Halogensubstitutionsproducte von Propylen- und von Trimethylenglycol (S. 291) die Dihalogenhydrine als Dihalogensubstitutionsproducte von Propyl- und Isopropylalkohol (S. 127, 128).

$\alpha$ -Monohalogenhydrine entstehen durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Glycerin und durch Einwirkung von Wasser auf Epihalogenhydrine.  $\alpha$ -Chlorhydrin  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , Sdep. 139° (18 mm).  $\alpha$ -Bromhydrin, Sdep. 180° (10 mm).

$\beta$ -Chlorhydrin  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , Sdep. 146° (18 mm), aus Allylalkohol und  $\text{ClOH}$ .

$\alpha$ -Dihalogenhydrine entstehen durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren (A. 208, 349) auf Glycerin und auf Epihalogenhydrine (S. 465) (B. 10, 557). Die Jodverbindung wird aus der Chlorverbindung durch  $\text{KJ}$  erhalten (S. 466).

$\alpha$ -Dichlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , Sdep. 174°, spec. Gew. 1,367 (19°), bildet eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Beim Erhitzen mit  $\text{HJ}$  Säure wird es in Isopropyljodid verwandelt; durch Natriumamalgam entsteht Isopropylalkohol; durch Natrium nicht Trimethylenalkohol, sondern Allylalkohol (B. 21, 1289). Durch Chromsuremischung wird es zu  $\beta$ -Dichloraceton (S. 213) und Chloressigsäure oxydirt. Kalilauge wandelt es in Epichlorhydrin (S. 465) um.  $\alpha$ -Dibromhydrin, Sdep. 219°, spec. Gew. 2,11 (18°).  $\alpha$ -Dijodhydrin, dickes Oel vom spec. Gew. 2,4, das bei  $-15^\circ$  krystallinisch erstarrt.

Die  $\beta$ -Dihalogenhydrine entstehen durch Addition von Halogen an Allylalkohol.  $\beta$ -Dichlorhydrin, Sdep. 182—183<sup>o</sup>, spec. Gew. 1,3799 (0<sup>o</sup>). Durch Natrium wird es in Allylalkohol übergeführt; durch HJ Säure entsteht Isopropyljodid. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure oxydirt. Kali- oder Natronlauge wandeln es wie das  $\alpha$ -Dichlorhydrin in Epichlorhydrin um.  $\beta$ -Dibromhydrin, Sdep. 212—214<sup>o</sup>.

**Trihalogenhydrine** entstehen aus Allylhalogeniden durch Addition von Halogen, aus Dihalogenhydrinen durch Halogenphosphorverbindungen, und durch Einwirkung von Chlorjod auf Propylenchlorid, Brom und Eisen auf Propylenbromid und Trimethylenbromid (B. 24, 4246).

Trichlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl.CHCl.CH}_2\text{Cl}$ , Sdep. 158<sup>o</sup>. Tribromhydrin, Schmp. 16—17<sup>o</sup>, Sdep. 219—221<sup>o</sup>, liefert mit Silberacetat den Triacetylerster des Glycerins, aus dem durch Verseifen Glycerin gewonnen werden kann (S. 461).

#### b. Glycerinester sauerstoffhaltiger Mineralsäuren.

Von den Mineralsäureestern des Glycerins ist der 1847 von Sobrero entdeckte neutrale Salpetersäureester: das sog. Nitroglycerin bei weitem der wichtigste.

**Nitroglycerin**, *Glycerinnitrat*  $\text{CH}_2(\text{ONO}_2).\text{CH}(\text{ONO}_2).\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$ , wird durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Glycerin erhalten. Man fügt Glycerin tropfenweise zu dem gut gekühlten Gemenge gleicher Volume conc. Salpetersäure und Schwefelsäure, so lange es sich noch löst, gießt die Lösung in Wasser, trennt das als schweres Oel ausgeschiedene Nitroglycerin ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es mittelst Chlorcalcium.

Das Nitroglycerin bildet ein farbloses Oel, vom spec. Gew. 1,6, das bei  $-20^{\circ}$  krystallinisch erstarrt. Es schmeckt süßlich und wirkt innerlich eingenommen giftig. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol; in Holzgeist und Aether löst es sich leicht. Beim raschen Erhitzen und durch Stoss explodirt es sehr heftig (Nobel's Sprengöl); mit Kieselguhr gemengt bildet es den Dynamit, mit Nitrocellulose rauchloses Pulver.

Durch Einwirkung der Alkalien wird Nitroglycerin in Glycerin und Salpetersäure zerlegt; durch Schwefelammonium wird ebenfalls Glycerin zurückgebildet. Beide Reactionen zeigen, dass das Nitroglycerin kein Nitrokörper, sondern ein Salpetersäure-ester ist, also besser *Glycerinnitrat* genannt würde.

Der Salpetrigsäureester  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO})_3$  des Glycerins, isomer mit Trinitropropan, entsteht durch Einwirkung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  auf Glycerin (B. 16, 1697). Die Glycerinschwefelsäure  $\text{CH}_2\text{OH.CHOH.CH}_2.\text{OSO}_3\text{H}$  wird aus Glycerin und Schwefelsäure erhalten. **Glycerinphosphorsäure**  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{OPO}_3\text{H}_2$  findet sich in Verbindung mit Fettsäuren und Cholin als Lecithin (S. 464) im Eidotter, im Gehirn, in der Galle und im Nervengewebe. Sie bildet sich beim Mengen von Glycerin mit Metaphosphorsäure. Die freie Säure bildet einen zähen Syrup und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Glycerin und Phosphorsäure. Mit 2 Aeq. der Metalle bildet sie leicht lösliche Salze. Das Kalksalz ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem; beim Kochen der Lösung scheidet es sich in glänzenden Blättchen aus.

Die Mercaptane des Glycerins entstehen durch Erhitzen der Chlorhydrine mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung.

## B. Fettsäureester des Glycerins, Glyceride.

a. **Ameisensäureester.** Monoformin  $C_3H_7(OH)_2O.CHO$  ist unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Man nimmt an, dass dieser Ester beim Erhitzen von Oxalsäure und Glycerin entsteht und beim Erhitzen für sich in Allylalkohol (S. 134),  $H_2O$  und  $CO_2$  zerfällt. Jedenfalls bildet sich hierbei auch das Diformin. Ferner entsteht Monoformin bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Monochlorhydrin auf Natriumformiat. Diformin  $C_3H_5(OH).(OCHO)_2$ , Sdep. 163—166° (20—30 mm).

b. **Essigsäureester** entstehen durch Erhitzen von Glycerin mit Essigsäure, bei 100°: **Monacetin**; bei 200°: **Diacetin**  $C_3H_5(OCOCH_3)_2(OH)$ , Sdep. 259—260° (B. 24, 3466); bei 250°: **Triacetin**  $C_3H_5(OCOCH_3)_3$ , Sdep. 258°, findet sich in geringer Menge im Samen des Spindelbaumes, *Evonymus europaeus*, und ist aus Tribromhydrin (S. 463) erhalten worden.

c. **Tributyryn**  $C_3H_5(OC_4H_7O)_3$  kommt in der Kubbutter vor (S. 242).

d. **Glyceride höherer Fettsäuren** finden sich, wie früher bereits dargelegt wurde (S. 245), in den pflanzlichen und thierischen fetten Oelen, Fetten und Talgarten. Sie können durch Erhitzen von Glycerin mit den höheren Fettsäuren künstlich dargestellt werden. Sie sind in Alkohol sehr schwer löslich, leicht löslich in Aether. Durch Kochen mit Alkalien oder Bleioxyd werden die Fette verseift. Die wichtigsten dieser Glyceride sind:

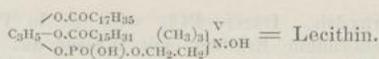
**Trimyristin** od. **Myristin**, *Myristinsäureglycerinester*  $C_3H_5(OC_{14}H_{27}O)_3$  Schmp. 55°, findet sich im Wallrath, in der Muscatbutter und namentlich in den Oelnüssen von *Myristica surinamensis*, aus denen es am leichtesten gewonnen wird (B. 18, 2011), vgl. Myristinsäure S. 246.

**Tripalmitin**  $C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$ , Schmp. 63°, findet sich in den meisten Fetten, namentlich im Palmöl; aus dem Olivenöl kann es durch starkes Abkühlen ausgeschieden werden.

**Tristearin** oder **Stearin**  $C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$  findet sich namentlich in den festen Fetten (den Talgen) und kann durch Erhitzen von Glycerin mit Stearinsäure auf 280—300° erhalten werden. Es krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 71,5°; sein Schmelzpunkt wird durch häufiges Umschmelzen erniedrigt.

**Triolein** oder **Olein**  $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$ , findet sich in den flüssigen Oelen, wie im Olivenöl. Es bildet ein bei -6° erstarrendes Oel, das sich an der Luft durch Oxydation verändert. Durch salpetrige Säure wird es in das isomere feste Elaëdin verwandelt, das bei 36° schmilzt (S. 282).

**Lecithine** sind im Thierorganismus sehr verbreitet und finden sich namentlich im Gehirn, in den Nerven, den Blutkörperchen und im Eigelb (*λέκιθος* Eidotter), aus welchem das Stearin-palmitinsäurelecithin am leichtesten gewonnen wird. Es bildet eine in Alkohol und Aether leicht lösliche, wachsähnliche krystallinische Masse. Mit Wasser quillt es auf und gibt eine opalisirende Lösung, aus der es durch verschiedene Salze wieder gefällt wird. Mit Basen und Säuren bildet es Salze, mit  $PtCl_4$  ein schwerlösliches Doppelsalz  $(C_{42}H_{84}NPO_8.HCl)_2PtCl_4$ . Durch Kochen mit Säuren oder Barytwasser zerfällt das Lecithin in Cholin, Glycerinphosphorsäure (S. 463), Stearinsäure und Palmitinsäure. Es ist daher als eine esterartige Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure aufzufassen, welche mit Stearinsäure und Palmitinsäure zu einem Glyceride verbunden ist:



Ausser dem Stearinpalmitinsäurelecithin kommt auch die Distearin- und Dioleinverbindung vor. Lecithine sind ferner in Pflanzenfasern gefunden worden (B. 24, 71). Mit den Lecithinen scheint das **Protagon** nahe verwandt zu sein, eine aus Gehirn darstellbare Substanz.

### Aether des Glycerins: 1. Alkyläther.

Gemischte Aether des Glycerins mit Alkoholen entstehen beim Erhitzen von Mono- und Dichlorhydrin mit Natriumalkoholaten:



**Monoäthylin**  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ , Sdep. 230°, ist in Wasser löslich.

**Diaethylin**  $\text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ , Sdep. 191°, ist in Wasser wenig löslich und riecht pfeffermünzartig. **Triäthylin**  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Sdep. 185°, ist in Wasser unlöslich.

**Allylin**  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_5$ , Sdep. 225–240°, findet sich im Rifezustand von der Bereitung des Allylalkohols durch Erhitzen von Glycerin und Oxalsäure (B. 14, 1946, 2270). **Diallylin**  $\text{HO} \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$ , Sdep. 225–227°, entsteht durch Einwirkung von Natriumallylat auf Epichlorhydrin (B. 25, R. 506).

### 2. Cyclische Aether.

**Glycerinäther**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \end{array}$ , Sdep. 169–172°, findet sich neben Allylin (s. o.).

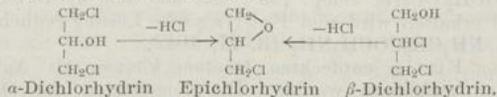
### Glycidverbindungen: Glycid, Epihydrinalkohol $\begin{array}{c} \text{O} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ ,

Sdep. 162°, spec. Gew. 1.165 (0°) ist isomer mit Acetylcarbinol. Dieser Körper zeigt sowohl die Eigenschaften des Äthylenoxyds als des Äthylalkohols. Er entsteht aus seinem Acetat durch Aetzatron oder Barythydrat. Glycid und sein Acetat reduciren ammoniak. Silberlösung bei gew. Temperatur.

Wie vom Glycol (S. 291), so leiten sich vom Glycerin Polyglycerine ab. Aus Glycerin entsteht **Diglycerin**  $(\text{HO})_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$  beim Behandeln mit Chlorhydrin oder wässriger Salzsäure bei 130°. Das polymere des Glycids, das **Diglycid**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_2 \end{array}$  (?) entsteht bei der Einwirkung von Natriumacetat auf Epichlorhydrin in absolutem Alkohol und Verseifen des Diglycidacetates mit Natronlauge.

### Epichlorhydrin $\begin{array}{c} \text{O} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , Sdep. 117°, spec. Gew. 1.203 (0°),

ist isomer mit Monochloraceton und bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Glycidverbindungen. Wie das Äthylenoxyd (S. 294) aus Glycolchlorhydrin, so wird das Epichlorhydrin aus den beiden Dichlorhydrinen mit Aetzkali oder Aetzatron erhalten:



Es ist eine in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit, riecht nach Chloroform und besitzt einen brennend süsslichen Geschmack. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit conc. Salzsäure verbindet

es sich zu  $\alpha$ -Dichlorhydrin. Durch  $\text{PCl}_5$  wird es in Trichlorhydrin verwandelt. Bei andauerndem Erhitzen mit Wasser auf  $180^\circ$  geht es in  $\alpha$ -Monochlorhydrin über. Durch conc. Salpetersäure wird es zu  $\beta$ -Chlormilchsäure oxydirt. Mit Natrium geht das Epichlorhydrin in Natriumallylat  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{ONa}$  und  $\text{NaCl}$  über. Gegen Blausäure verhält es sich wie Aethylenoxyd und bildet ein dem Aethyleneyanhydrin entsprechendes Additionsproduct.

**Epibromhydrin**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ , Sdep.  $130-140^\circ$ , aus den Dibromhydrinen.  
**Epilodhydrin**, Sdep.  $160^\circ$ , aus Epichlorhydrin mit KJ.

**Epiäthylin**, *Aethylglycidäther*  $\text{o} \begin{array}{l} \text{CH}.\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , Sdep.  $126-130^\circ$  und  
**Amylgycidäther**, Sdep.  $188^\circ$ , entstehen aus den entsprechenden Aethern des Chlorhydrins durch Destillation mit Kalihydrat.

**Glycid-acetat**  $\text{o} \begin{array}{l} \text{CH}.\text{CH}_2\text{OCO}.\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , Sdep.  $168-169^\circ$ , entsteht aus Epichlorhydrin mit wasserfreiem Kaliumacetat.

**Homologe Glycerine**. **1,2,3-Butylglycerin**  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{OH}$  Sdep.  $172-175^\circ$  (27 mm) aus Crotonylalkoholdibromid (S. 135).

[1,2,3-Pentantriol]  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{OH}$ , Sdep.  $192^\circ$  (63 mm);  
[2,3,4-Pentantriol]  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$ , Sdep.  $180^\circ$  (27 mm);  
 $\beta$ -**Aethylglycerin**  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , Sdep.  $186-189^\circ$  (68 mm). Diese und andere Glycerine entstehen durch Oxydation ungesättigter Alkohole mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (B. 21, 3349; 27, R. 165). **Pentaglycerin**  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ , Schmp.  $199^\circ$ , aus Propylaldehyd und Formaldehyd mit Kalk (A. 276, 76).

[1,4,5-Hexantriol]  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OH}$ , Sdep.  $181^\circ$  (10 mm) und einige andere Isomere und höhere Homologe wurden aus den Additionsproducten von Brom oder  $\text{ClOH}$  an die entsprechenden Olefinalkohole bereitet.

## 2. Dioxyaldehyde.

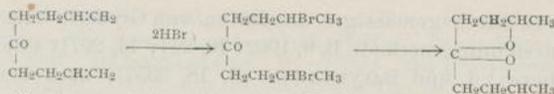
**Glycerinaldehyd** [*Propandiotal*]  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CHO}$  und **Glycerinketon** [*Propandiolon*]  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{OH}$  sind in reinem Zustand nicht bekannt. Ein Gemenge dieser Körper entsteht bei der Oxydation von Glycerin mit verdünnter Salpetersäure oder Brom, wird Glycerose genannt und condensirt sich mit Aetzkalk zu *inactiver Acrose* (S. 530), einer dem Traubenzucker verwandten Verbindung.

**Chloralaldol**  $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CHO}).\text{CHOH}.\text{CH}_3$  und **Butylchloralaldol**  $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CCl}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CHO}).\text{CHOH}.\text{CH}_3$  sind dicke Oele, die durch Condensation aus Chloral oder Butylchloral mit Paraldehyd und Eisessig entstehen (B. 25, 798).

## 3. Dioxyketone (Oxetone).

Abkömmlinge des einfachst denkbaren Dioxyketons, des in reinem Zustand nicht bekannten Dioxyacetons sind das sym. **Diaethoxyaceton**  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}.\text{CH}_2\text{COCH}_2.\text{OC}_2\text{H}_5$ , Sdep.  $195^\circ$ , das aus dem  $\alpha$ -Aethoxy-acetessigester (S. 501) erhalten wird und Fehling'sche Lösung reducirt, sowie das **Diamidoaceton**  $\text{NH}_2.\text{CH}_2\text{COCH}_2.\text{NH}_2$  (B. 27, 1042).

Die von Fittig entdeckten Oxetone können als Anhydride von  $\gamma$ -Dioxyketonen aufgefasst werden. Die Constitution der Oxetone folgt aus der Bildung des Dimethyloxetons bei der Behandlung des Dibromwasserstoffadditionsproductes von Diallylaceton (S. 218) mit Potaschelösung (Volhard, A. 267, 90):



Die Oxetone entstehen aus den Condensationsproducten von  $\gamma$ -Lactonen mit Natriumäthylat durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  s. S. 340.

Oxeton  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ , Sdep. 159,4°. Dimethyloxeton  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ , Sdep. 169,5°, spec. Gew. 0,978 (0°). Diaethyloxeton  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , Sdep. 209°. Diese Oxetone sind leicht flüssig und besitzen einen angenehmen Geruch. Sie sind wenig in Wasser löslich, reduciren ammoniakalische Silberlösung, und verbinden sich mit 2HBr zu  $\gamma$ -Dibromketonen.

Als Anhydrid eines ungesättigten Dioxyketons ist das Pyron  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{O}$  aufzufassen (s. d.).

#### 4. Oxydiketone.

Oxymethylen-acetylaceton  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}=\text{CHOH}$ , Schmp. 47°, Sdep. 100° (20mm) ist eine starke Säure, die mit Wasser aus dem Aethoxymethylen-acetylaceton  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$  entsteht, dem Einwirkungsproduct von Orthoameisenester auf Acetylaceton beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (B. 26, 2731).

#### 5. Aldehyddiketone.

Abkömmlinge des der Mesoxalsäure (S. 482) entsprechenden Dialdehydes sind: 1) das Diisonitrosoaceton  $\text{CH}(\text{N.OH}).\text{CO}.\text{CH}(\text{N.OH})$ , schmilzt bei 144° unt. Zers., das aus Acetondicarbonsäure und salpetriger Säure entsteht; 2) das Trioximido-propan  $\text{CH}(\text{N.OH}).\text{C}(\text{N.OH}).\text{CH}(\text{N.OH})$ , Schmp. 171°, das Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf Diisonitrosoaceton (B. 21, 2989); 3) das Propanondiphenylhydrazon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}:\text{N.NHC}_6\text{H}_5$ , das bei 175° unter Zers. schmilzt und aus Acetondicarbonsäure mit Diazobenzol entsteht; 4) das Propanontriphenylhydrazon, Schmp. 166°, gelbe Blättchen, das aus der vorhergehenden Verbindung mit Phenylhydrazin bei 120° erhalten wird (B. 24, 3259; 27, 219).

#### 6. Triketone.

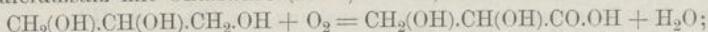
Diacetylaceton [2,4,6-Heptantrion], 2,4,6-Trioxoheptan  $\text{CO}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_2$ , Schmp. 49°, entsteht aus 2,6-Dimethylpyron  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{O}$  mit conc. Barytwasser. Es wird aus dem Baryumsalz mit Salzsäure abgetrennt. Es zerfällt freiwillig in Wasser und Dimethylpyron (A. 257, 276). Durch Eisenchlorid wird es tief dunkelroth gefärbt (B. 21, 1141).

#### 7. Dioxymonocarbonsäuren.

Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Glycerinen in ähnlicher Beziehung, wie die Säuren der Milchsäurereihe zu den Glycerinen; man kann dieselben auch als Dioxyderivate der Fettsäuren bezeichnen (S. 323). Künstlich können sie nach den allgemeinen Methoden der Bildung der Oxy Säuren (S. 323), ferner durch Oxydation von ungesättigten Säuren mit Chamäleonlösung gebildet werden (S. 275) (B. 21, R. 660).

Glycerinsäure, Dioxypropionsäure [Propandiolsäure]  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$ ,

entsteht: 1) durch gemässigte Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure (Darstellungsmethode B. 9, 1902; 10, 267; 14, 2071) oder mittelst Quecksilberoxyd und Barytwasser (B. 18, 3357); man zerlegt das Calciumsalz mit Oxalsäure (B. 24, R. 653):



2) durch Einwirkung von Silberoxyd auf  $\beta$ -Chlormilchsäure  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  (S. 334) und  $\alpha$ -Chlorhydracrylsäure  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CHCl}.\text{CO}_2\text{H}$  (S. 335). 3) Durch Erwärmen von Glycidsäure mit Wasser (S. 469).

Die Glycerinsäure bildet einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen Syrup, der nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Sie ist optisch inactiv, kann aber, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält (S. 35) durch Gährung ihres Ammoniumsalzes mit *Penicillium glaucum* in active linksdrehende Glycerinsäure umgewandelt werden (S. 61). Der *Bacillus ethaceticus* zerlegt dagegen die inactive Glycerinsäure so, dass die linksdrehende Glycerinsäure zerstört wird und die rechtsdrehende Glycerinsäure übrig bleibt (B. 24, R. 635, 673).

Umwandlungen. Beim Erhitzen der Glycerinsäure über  $140^\circ$  zersetzt sie sich in Wasser, Pyrotraubensäure und Pyroweinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure; beim Kochen mit Kalilauge entstehen Oxalsäure und Milchsäure. Durch Einwirkung von Jodphosphor wird sie zu  $\beta$ -Jodpropionsäure reducirt. Beim Erhitzen mit HCl Säure entstehen  $\alpha$ -Chlorhydracrylsäure (S. 335) und  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure.

Ein vielleicht dem Lactid entsprechendes, krystallisirbares, in Wasser sehr schwer lösliches Anhydrid entsteht aus der Glycerinsäure beim Aufbewahren.

*Salze und Ester:* Calciumsalz  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$  ist in Wasser leicht löslich. Bleisalz  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Pb}$  ist in kaltem Wasser schwer löslich.

*Aethylester* entsteht aus Glycerinsäure und Alkohol beim Erhitzen. Das Drehungsvermögen der optisch activen Glycerinsäureester nimmt mit dem Moleculargewicht zu (B. 26, R. 540) und erreicht bei n-Butylester ein Maximum (B. 27, R. 137, 138).

Die homologen Glycerinsäuren wurden 1) aus den entsprechenden Dibromfettsäuren und 2) aus entsprechenden Glycidsäuren durch Erhitzen mit Wasser erhalten (A. 234, 197); 3) durch Oxydation der entsprechenden Olefincarbonsäuren (S. 278) mit Kaliumpermanganat (A. 268, 8, B. 22, R. 743).

Man kennt drei Dioxybuttersäuren: 1)  $\alpha\beta$ -Dioxybuttersäure,  $\beta$ -Methylglycerinsäure  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $74-75^\circ$ . 2)  $\beta\gamma$ -Dioxybuttersäure, *Butylglycerinsäure*  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , dickes Oel. 3) Dioxyisobuttersäure,  $\alpha$ -Methylglycerinsäure  $\text{CH}_2.\text{OH}.\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $100^\circ$ .

$\gamma\delta$ -Dioxyvaleriansäure  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  zerfällt rasch in Wasser und ein Oxy lacton.  $\alpha\beta$ -Dimethylglycerinsäure  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH}).\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $107^\circ$ .

**Dioxyundecylsäure**  $C_{11}H_{20}(OH)_2O_2$ , aus Undecylensäure  $C_{11}H_{20}O_2$ , schmilzt bei 84–86°. **Dioxystearinsäure**  $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$ , aus Oelsäure  $C_{18}H_{34}O_2$ , schmilzt bei 136°. **Dioxybehensäure**  $C_{22}H_{42}(OH)_2O_2$ , aus Erucasäure  $C_{22}H_{42}O_2$ , schmilzt bei 127°.

**Glycidsäuren** entstehen aus den Additionsproducten von unterchloriger Säure ClOH an Olefincarbonsäuren durch alkoholisches Kali (A. 266, 204). Sie addiren wie Aethylenoxyd: Halogenwasserstoffsäuren, Wasser und Ammoniak, wobei die Chloroxyfettsäuren bzw. Dioxyfettsäuren und Amidooxyfettsäuren entstehen.

**Glycidsäure, Epiphydrinsäure**  $\text{o} \begin{array}{l} \text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \end{array}$  ist isomer mit Brenztraubensäure, entsteht ähnlich dem Epichlorhydrin (S. 465) aus  $\alpha$ -Chlorhydracrylsäure und aus  $\beta$ -Chlormilchsäure durch alkoholisches Kali. Aus ihren Salzen mittelst Schwefelsäure abgeschieden, bildet die Glycidsäure eine bewegliche, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die leicht flüchtig ist und sehr stechend riecht. Durch Eisensulfatlösung werden die freie Säure und ihre Salze nicht roth gefärbt (Unterschied von der isomeren Brenztraubensäure). Mit den Halogenwasserstoffsäuren vereinigt sich die Glycidsäure zu  $\beta$ -Halogenmilchsäuren, mit Wasser beim Erwärmen oder beim Stehen zu Glycerinsäure. Ihr Aethylester, Sdep. 162°, aus dem Silbersalz mit Aethyljodid erhalten, ist eine nach Malonsäureester riechende Flüssigkeit (B. 21, 2053).

**$\beta$ -Methylglycidsäure**  $\text{o} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$  ist in zwei Modificationen bekannt, die eine schmilzt bei 84° und liefert mit Wasser die  $\alpha\beta$ -Dioxybuttersäure, die andere ist flüssig. **Epiphydrincarbonsäure**  $\text{o} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , Schmp. 225°, entsteht aus ihrem Nitril, dem Einwirkungsproduct von KCN auf Epichlorhydrin (S. 465).  **$\alpha$ -Methylglycidsäure**  $\text{o} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , glänzende Blättchen. Aethylester, Sdep. 162–164° (B. 21, 2054).  **$\alpha\beta$ -Dimethylglycidsäure**  $\text{o} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CHCH}_3 \end{array}$  Schmp. 62° (A. 257, 128).

**Oxylactone** entstehen aus einigen Dioxysäuren, welche eine Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe in  $\gamma$ -Stellung enthalten:

**Oxyvalerolacton**  $\begin{array}{c} \text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH} \text{---} \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{array}$ , Sdep. 300–301°, aus Allylessigsäure mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (A. 268, 61). **Oxycaprolacton** und **Oxyisocaprolacton**  $C_6H_{10}O_3$ , farblose Flüssigkeiten, in welche die Oxydationsproducte der Hydrosorbinsäure mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  beim Abscheiden aus den Ba-Salzen rasch übergehen (A. 268, 34).

**Monamido-oxysäuren: Serin,  $\alpha$ -Amidohydracrylsäure**  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHNH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  ist durch Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden. Sie bildet harte Krystalle, die in 24 Th. Wasser von 20°, nicht aber in Alkohol und Aether löslich sind. Als Amidosäure reagirt sie neutral, bildet aber mit Basen und Säuren Salze. Durch salpetrige Säure wird sie in Glycerinsäure übergeführt.

Die isomere  **$\beta$ -Amidomilchsäure**  $\text{CH}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entsteht aus  $\beta$ -Chlormilchsäure und aus Glycidsäure durch Einwirkung von Ammoniak (B. 13, 1077) und ist in Wasser schwerer löslich als das Serin.

Homologe Monamidooxysäuren wurden durch Vereinigung homologer Glycidsäuren mit Ammoniak gewonnen.

**Diamidomonocarbonsäuren.** **Diamidopropionsäure**  $\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{CHNH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , ist aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure mittelst Ammoniaklösung erhalten

worden. Andere Diamidomonocarbonsäuren wurden bei der Spaltung der Eiweisskörper gefunden (B. 26, 2264).

### 8. Oxyketoncarbonsäuren.

**Oxybrenztraubensäure** [*Propanolonsäure*]  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , entsteht aus Colloidumwolle mit Natronlauge (B. 24, 401).

**Aethoxyacetessigester**  $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  oder  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdep.  $105^\circ$  (14 mm) aus Aethoxychloracetessigester, dem Condensationsproduct von Chloressigester und Na durch Reduction (A. 269, 15).

**$\alpha$ -Hydroxy-laevulinsäure**  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $103-104^\circ$  und  **$\beta$ -Hydroxy-laevulinsäure**  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Oel, entstehen aus den entsprechenden Bromlaevulinsäuren (A. 264, 259).

**Oxymethylenacetessigester**  $\text{HO}\cdot\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{COCH}_3 \end{matrix}$ , Sdep.  $95^\circ$  (21 mm), entsteht mit Wasser aus Aethoxymethylenacetessigester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{COCH}_3 \end{matrix}$  Sdep.  $149-150^\circ$  (15 mm), dem Einwirkungsproduct von Orthoameisenester auf Acetessigester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (B. 26, 2730).

### 9. Aldehydketoncarbonsäuren.

**Glyoxylcrabonsäure**  $\text{CHO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  ist nicht bekannt. Als Diureid dieses Halbaldehyds der Mesoxalsäure kann man die *Harnsäure* (S. 493) auffassen. Das Dioxim der Glyoxylcarbonsäure: die **Disonitrosopropionsäure**  $\text{HO}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus Dibrombrenztraubensäure erhalten, ist in zwei Modificationen bekannt, die eine schmilzt bei  $143^\circ$ , die andere bei  $172^\circ$  (B. 25, 909). Das Anhydrid dieser Dioxime, die **Furazancarbonsäure**  $\text{O}\begin{matrix} \text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{N}\cdot\text{CH} \end{matrix}$  Schmp.  $107^\circ$ , entsteht durch Oxydation der Furazanpropionsäure (s. w. u.) mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Mit Natronlauge lagert sie sich in Cyanoximidoessigsäure (S. 484) um (A. 260, 79; B. 24, 1167).

Abkömmlinge einer Aldehydketoncarbonsäure  $\text{CHO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  oder einer ungesättigten Oxyaldehydsäure  $\text{CHO}\cdot\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , sind wahrscheinlich die **Mucooxychlorsäure** und die **Mucooxybromsäure** (Am. 9, 148, 160).

**Glyoxylpropionsäure**  $\text{HCO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  entsteht aus  $\beta\delta$ -Dibromlaevulinsäure beim Kochen mit Wasser neben Diacetyl und bildet einen gelben Firniss. Sie liefert bei der Oxydation Bernsteinsäure. Ihr Oxim ist die  $\gamma\delta$ -**Dioximidovaleriansäure**  $\text{HC}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{C}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $136^\circ$ , die durch conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  in ihr Anhydrid, die **Furazanpropionsäure**  $\text{O}\begin{matrix} \text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{N}\cdot\text{CH} \end{matrix}$ , Schmp.  $86^\circ$ , übergeht. Die Furazanpropionsäure verwandelt sich mit Natronlauge in **Cyanoximidobuttersäure** (S. 486), mit Kaliumpermanganat in **Furazancarbonsäure** (s. o.).

### 10. Diketoncarbonsäuren.

**$\beta\beta$ -Diketo-** oder  **$\beta\beta$ -Dioxobuttersäure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Von dieser in freiem Zustand nicht bekannten Säure leiten sich 2 Oxime ab: **Isonitrosoacetessigester**  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{N}(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $53^\circ$ , entsteht aus Acetessigester und Acetmalonsäureester mit salpetriger Säure (B. 20, 1327).  **$\alpha\beta$ -Disonitrosobuttersäureester**  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{C}\cdot\text{N}(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , zersetzt sich bei  $152^\circ$ , entsteht aus dem Isonitrosoacetessigester mit  $\text{NH}_3\text{OH}$  (B. 25, 2552). Die freie Säure, in 2 Modificationen bekannt, bildet mit Salzsäure

ein lactonartiges Anhydrid das Oximidomethyl-isoxazol  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}(\text{OH})\text{CO})_2$ , zer-  
setzt sich bei 132—133°.  $\beta\gamma$ -Diketo- oder  $\beta\gamma$ -Dioxovaleriansäure  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Auf diese ebenfalls nicht in freiem Zustand bekannte Säure  
ist die  $\beta$ -Isonitrosolaevulinsäure  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}(\text{OH})\text{CO})\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  zurückzuführen,  
die aus Acetbernsteinsäureester (S. 485) entsteht und bei 119° unt. Zers. in  
 $\text{CO}_2$  in Methyl- $\beta$ -oximidoethylketon schmilzt (S. 320).

Diketoncarbonsäuren sind wahrscheinlich die durch Behandlung der  
Stearolsäure und der Behenolsäure (S. 284) mit rauchender Salpetersäure  
erhaltenen Säuren: Stearoxylsäure  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_{17}\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 86°  
und Behenoxylsäure  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_{21}\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 96°.

Acetylbrenztraubensäure-, Acetonoxalsäure-,  $\alpha\gamma$ -Diketo- oder  $\alpha\gamma$ -Dioxo-  
valeriansäureester  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , entsteht aus Aceton und  
Oxalester mit Natriumäthylatlösung. Er wird durch Eisenchlorid dunkel-  
roth gefärbt. Die aus dem Ester abgeschiedene freie Säure geht durch  
Condensation in symm. Oxytoluylsäure  $\text{CO}_2\text{H}[\text{C}_6\text{H}_3[\text{3,5}](\text{OH})\text{CH}_3]$  über (B.  
21, 3271). Der Acetonoxalester liefert mit Phenylhydrazin den entspre-  
chenden bei 133° schmelzenden Phenylpyrazolcarbonsäureester (A. 278, 278).

In gleicher Weise wie durch Alkyle kann der Wasserstoff in den  
Acetessigestern auch durch Säureradicale ersetzt werden, indem man  
auf die trockenen Na Verbindungen (in Aether suspendirt) Säurechloride  
einwirken lässt; es entstehen so Diketon-monocarbonsäureester.  
Mit Acetylchlorid (B. 17, R. 604) entsteht:

Acetylacetessigester, Diacetylssigester  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdep.  
122—124° (50 mm). Der Ester bildet sich auch durch Einwirkung von  
Alkohol auf das Reactionsproduct von  $\text{AlCl}_3$  und Acetylchlorid:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2$   
 $\text{CH}\cdot\text{CCl}_2\text{OAlCl}_2$  (S. 317) (Gustavson, B. 21, R. 252); er wird durch Wasser  
schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Essigsäure und Acetessig-  
ester zerlegt. Durch Natriumäthylat wird aus ihm die Acetylgruppe verdrängt  
unter Bildung von Essigester und Natriumacetessigester. Methyl-diacetessig-  
ester, Aethyl-diacetessigester sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt  
flüchtig.

Acetonyl-acetessigester  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , entsteht durch Ein-  
wirkung von Chloraceton  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  auf Natriumacetessigester; mit  
rauchender Salzsäure bildet er Pyrotrifarsäureester (B. 17, 2759). Durch  
Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht aus dem Ester Acetonylaceton  
(S. 317).

## 11. Monoxydicarbonsäuren.

### A. Monoxyparaffindicarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$

Es sind zahlreiche gesättigte Monoxydicarbonsäuren bekannt:  
der Malonsäuregruppe entspricht die Oxymalonsregruppe, der Aethyl-  
lenbernsteinsäuregruppe entspricht die Oxybernsteinsäuregruppe,  
der Glutarsäuregruppe entspricht die Oxyglutarsäuregruppe u. s. w.

Schon an dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass unter  
diesen Säuren sich zahlreiche Vertreter befinden, bei denen die al-  
koholische Hydroxylgruppe sich in  $\gamma$ -Stellung zu einer Carboxyl-  
gruppe befindet. Diese Säuren haben die Eigenschaft, bei der Ab-

scheidung aus ihren Salzen leicht Wasser abzuspalten und in Lactonsäuren überzugehen. Man führt im Allgemeinen die alkoholische Hydroxylgruppe geradeso in zweibasische Säuren ein, als in einbasische. Bemerkenswerth ist die Reaction, die zu den sog. alkylirten Paraconsäuren (S. 478) führt, eine Condensationsreaction zwischen Aldehyden und Bernsteinsäure oder Monalkylbernsteinsäuren (S. 436).

#### Oxymalonsäuregruppe.

**Tartronsäure, Oxymalonsäure** [*Propanoldisäure*]  $\text{CH(OH)(COOH)}_2$  entsteht: 1. Durch Oxydation von Glycerin mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (in geringer Menge); 2. aus Chlor- und Brommalonsäure mittelst Silberoxyd, oder beim Verseifen der Ester derselben mittelst Alkalien; 3. aus Trichlormilchsäure (S. 335) mit Alkalien (Darst. B. 18, 754, 2852); 4. aus Dibrombrenztraubensäure (S. 364) mit Barytwasser; 5. aus Mesoxalsäure (S. 482) mittelst Natriumamalgam; 6. kernsynthetisch: aus Glyoxylsäure (S. 358) durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure (B. 14, 729); 7. durch freiwillige Spaltung aus Nitroweinsäure (S. 506) und aus Dioxyweinsäure (S. 508).

Von der Bildung der Säure aus Nitroweinsäure, welchen Vorgang Dessaignes 1854 entdeckte, ist der Name Tartronsäure abgeleitet.

Die Tartronsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer löslich in Aether, und krystallisirt in grossen Prismen. In reinem Zustande schmilzt sie erst bei  $184^\circ$ , indem sie in  $\text{CO}_2$  und Polyglycolid  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2)_x$  zerfällt (S. 334) (B. 18, 756).

Das Calciumsalz  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5\text{Ca}$  und das Baryumsalz  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$  sind in Wasser sehr schwer löslich und werden als krystallinische Niederschläge gefällt. Der Aethylester  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (s. o.) ist eine bei  $222-225^\circ$  siedende Flüssigkeit (B. 18, 2853). Acetat  $\text{CH}_3\text{CO.OCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $158-163^\circ$  (60 mm) (B. 24, 2997).

Nitromalonsäureester  $\text{NO}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Oel (B. 23, R. 62).

**Amidomalonsäure**  $\text{NH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , glänzende Prismen, entsteht durch Reduction von Oximidomalonsäure (S. 483). Sie zerfällt beim Erwärmen der wässerigen Lösung in  $\text{CO}_2$  und Glycin (S. 349). Ihr Amid  $\text{NH}_2.\text{CH}(\text{CONH}_2)_2$ , Krystallwarzen, entsteht aus Chlormalonsäureester mit alkoh.  $\text{NH}_3$  bei  $130^\circ$ ; daneben entsteht Imidomalonylamid  $\text{NH}[\text{CH}(\text{CONH}_2)_2]_2$  (B. 15, 607). Ihr Nitril  $\text{NH}_2.\text{CH}(\text{CN})_2$  ist ein Polymerisationsproduct der Blausäure (S. 226).

**Alkyltartronsäuren.** **Methyltartronsäure, Isoäpfelsäure,  $\alpha$ -Oxyisobernsteinsäure**  $\text{CH}_3\text{C(OH)(CO}_2\text{H)}_2$  entsteht 1) aus Bromisobernsteinsäure mit Silberoxyd; 2) aus Brenztraubensäure mittelst  $\text{CNH}$ ; 3) aus Diacetylcyanid (S. 365) mit rauchender Salzsäure (B. 26, R. 7). Sie zerfällt beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und Milchsäure. **Aethyltartronsäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C(OH)(CO}_2\text{H)}_2$  entsteht 1) aus Aethylchlormalonsäureester mit Barytwasser (S. 434); 2) aus Dipropionylcyanid (S. 365); 3) aus Natriumacettartronsäureester mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$

(B. 24, 2999). Sie schmilzt bei 98° und zerfällt höher erhitzt in CO<sub>2</sub> und α-Oxybuttersäure.

α-Amidoisobornsteinsäure CH<sub>3</sub>.C(NH<sub>2</sub>)(COOH)<sub>2</sub>, aus Brenztraubensäure (S. 363) mit CNH und alkoholischem NH<sub>3</sub> (B. 20, R. 507).

β-Oxyisobornsteinsäure CH<sub>2</sub>OH.CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. Ihr Aethyläther C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> ist aus Methylmalonsäureester (S. 447) mit alkoholischem Kali erhalten worden (B. 23, R. 194).

**γ-Oxymalonsäuren.** Die folgenden γ-Oxymalonsäuren sind nur in Form von Alkali- oder Erdalkalisalzen bekannt, die aus den entsprechenden γ-Lactoncarbonsäuren durch Behandeln mit Alkali- oder Erdalkalilösungen erhalten werden. Aus diesen Salzen entstehen leicht die γ-Lactoncarbonsäuren zurück; die Salze der letzteren entstehen beim Behandeln mit Carbonaten.

Butyrolacton-α-carbonsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{O} \end{array}$  entsteht aus Bromäthylmalonsäure BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, Schmp. 117°, dem Bromwasserstoffadditionsproduct von Vinaconsäure, der Trimethylen-1-dicarbonssäure (s. d.) beim Erhitzen mit Wasser, ferner aus der letzteren beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (A. 227, 13). Auf 120° erhitzt, zerfällt die Butyrolactoncarbonsäure in CO<sub>2</sub> und Butyrolacton (S. 340).

α-Carbovalerolactoncarbonsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{O} \end{array}$  entsteht aus Allylmalonsäure (S. 447) mit HBr und zerfällt bei 200° in CO<sub>2</sub> und γ-Valerolacton (S. 340).

### Oxybernsteinsäuregruppe.

**Aepfelsäure, Oxyäthylenbernsteinsäure** (*Acidum malicum*)

[*Butanoldisäure*]  $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  Da die Aepfelsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so kann sie in drei Modificationen auftreten; 1) in einer rechtsdrehenden, 2) in einer linksdrehenden, 3) in einer inactiven [d+1] Modification, der Verbindung gleicher Molecüle der rechts- und der linksdrehenden Modification (S. 38).

In vielen Pflanzensäften findet sich die linksdrehende Modification in freiem Zustand oder in Form von Salzen, sie wird daher häufig auch als *gewöhnliche* Aepfelsäure bezeichnet. Frei kommt sie in den unreifen Aepfeln, Weintrauben, Stachelbeeren u. a., sowie in den Vogelbeeren von *Sorbus aucuparia*, und in den Beeren des Sauerdorns von *Berberis vulgaris* vor. Aus den beiden letztgenannten Früchten wird die Aepfelsäure dargestellt mit Hilfe ihrer Calciumsalze (A. 38, 257, B. 3, 966). Saures äpfelsaures Calcium ist in den Blättern des Tabaks, saures äpfelsaures Kalium in den Blättern und Stengeln des Rhabarbers enthalten.

**Geschichte.** Die gewöhnliche Aepfelsäure wurde 1785 in den unreifen Stachelbeeren von Scheele entdeckt. Ihre Zusammensetzung ermittelte Liebig 1832. Die inactive Aepfelsäure erhielt Pasteur 1852 aus inactiver Asparaginsäure, 1861 Kekulé aus Brombernsteinsäure. Die

Rechts-Aepfelsäure gewann Bremer zuerst durch Reduction der Rechtsweinsäure.

*Bildungsweisen* der optisch inactiven oder  $[d+1]$  Aepfelsäure:

1. Aus links- und rechtsäpfelsaurem Monoammoniumsalz.
2. Aus Fumarsäure durch Erhitzen mit Wasser auf  $150-200^{\circ}$ .
3. Aus Fumarsäure oder Maleinsäure durch Erhitzen mit Natronlauge auf  $100^{\circ}$  (B. 18, 2713).
4. Aus Monobrombernsteinsäure mit Silberoxyd und Wasser, mit Wasser allein, verdünnter Salzsäure oder verdünnter Natronlauge bei  $100^{\circ}$  (B. 24, R. 970).
5. Aus inactiver Asparaginsäure mit  $N_2O_3$ .
6. Aus Traubensäure durch Reduction mit Jodwasserstoff.
7. Aus Oxalessigester durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung (B. 24, 3417; 25, 2448).
8. Durch Einwirkung von Alkalilauge auf das Umsetzungsproduct von CNK und  $\beta$ -Dichlorpropionsäureester.
9. Beim Verseifen von Chloraethantricarbonsäureester.

Die Identität der Säuren 1 bis 6 ist mittelst des gut krystallisirenden inactiven Monoammoniummalates  $C_4H_5O_5NH_4 + H_2O$  nachgewiesen (B. 18, 1949, 2170).

*Bildungsweisen* der Linksäpfelsäure und der Rechtsäpfelsäure: Beide Säuren wurden durch Spaltung der durch Reduction der Traubensäure dargestellten inactiven Aepfelsäure mit Hülfe der Cinchoninsalze erhalten (B. 13, 351; 18, R. 537). Die Rechtsäpfelsäure wurde ferner durch Reduction der gewöhnlichen oder Rechtsweinsäure mit Jodwasserstoff und aus Rechts-Asparaginsäure mit salpetriger Säure gewonnen.

*Eigenschaften.* Die gewöhnliche Aepfelsäure bildet zerfliessliche, aus feinen Nadeln bestehende Krystalldrusen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen und gegen  $100^{\circ}$  schmelzen.

*Verhalten.* Zu den nachfolgenden Reactionen hat stets die natürliche Aepfelsäure gedient. 1) Beim längeren Erhitzen der Aepfelsäure auf  $140-150^{\circ}$  entsteht vorzugsweise Fumarsäure, bei raschem Erhitzen auf  $180^{\circ}$  zersetzt sie sich in Wasser, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid (S. 448, 449). 2) Durch Reduction geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure über. Es geschieht das bei der Gährung des Kalksalzes durch Hefe und beim Erwärmen der Säure mit HJ Säure auf  $130^{\circ}$  (S. 434). 3) Beim Erwärmen mit HBr Säure entsteht Brombernsteinsäure. 4) Beim Erhitzen der Aepfelsäure für sich oder mit Schwefelsäure oder Zinkchlorid entsteht Cumalinsäure (S. 481). 5) Beim Erhitzen von Aepfelsäure mit Phenolen und Schwefelsäure entstehen Cumarine, indem wahrscheinlich aus der Aepfelsäure zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure  $CHO.CH_2.CO_2H$  gebildet wird, der sich mit den Phenolen condensirt (B. 17, 1646).

*Inactive äpfelsaure Salze:* Monoammoniummalat  $C_4H_5O_5NH_4 + H_2O$  (B. 18, 1949, 2170). Inact. Aepfelsäurediäthylester  $C_2H_5(OH)(CO_2C_2H_5)_2$ , Sdep.  $255^0$  (B. 25, 2448).

*l-Aepfelsaure Salze, Malate:* Monoammoniummalat  $C_4H_5O_5NH_4$  geht beim Erhitzen in das sog. Fumarimid über (A. 239, 159 Anm.). Neutrales Calciummalat  $C_4H_4O_5Ca + H_2O$ , krystallinisches schwer lösliches Pulver. Saures Salz  $(C_4H_5O_5)_2Ca + 6H_2O$ , in warmem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle (B. 19, R. 679).

*l-Aepfelsäureäther und Ester:* Die Dialkylester liefern bei langsamem Erhitzen Fumarsäureester (B. 18, 1952).

Von einigen l-Aepfelsäureestern ist das opt. Drehungsvermögen bestimmt worden. Die Ester sind linksdrehend (Anschütz und H. Reitter):  
 l-Aepfelsäuremethylester, Sdep.  $122^0$  (12 mm);  $\alpha_{(D)} = -6,883$ ,  $M_{(D)} = 11,15$   
 l-Aepfelsäureäthylester, „  $129^0$  (12 mm);  $\alpha_{(D)} = -10,645$ ,  $M_{(D)} = 20,22$   
 l-Aepfelsäure-n-propylester, „  $150^0$  (12 mm);  $\alpha_{(D)} = -11,601$ ,  $M_{(D)} = 25,29$   
 l-Aepfelsäure-n-butylester, „  $170^0$  (12 mm);  $\alpha_{(D)} = -10,722$ ,  $M_{(D)} = 26,38$

Triäthylester  $C_2H_5O.C_2H_5(CO_2C_2H_5)_2$ , Sdep.  $118-120^0$  (15 mm) (B. 13, 1394).

*Acetyläpfelsäure*  $CH_3CO.OC_2H_5(CO_2H)_2$ , Schmp.  $132^0$ . *Acetyläpfelsäure-dimethylester*  $CH_3CO.OC_2H_5(CO_2CH_3)_2$  liefert bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck Fumarsäuredimethylester. *Acetyläpfelsäureanhydrid*  $CH_3CO.OC_2H_5(C_2O_3)$ , Schmp.  $53-54^0$ , Sdep.  $160-162^0$  (14 mm), zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Maleinsäureanhydrid und Essigsäure (A. 254, 166).

Sdep.  
 Acetyl-l-äpfelsäuremethylester  $132^0$  (12 mm);  $\alpha_{(D)} = -22,864$ ,  $M_{(D)} = -46,64$   
 Acetyl-l-äpfelsäureäthylester  $141^0$  (12 mm);  $\alpha_{(D)} = -22,601$ ,  $M_{(D)} = -52,43$   
 Propionyl-l-äpfelsäuremethylester  $142^0$  (14 mm);  $\alpha_{(D)} = -23,08$ ,  $M_{(D)} = -50,31$

*Amide der Linksäpfelsäure: Malaminsäureäthylester*  $\begin{matrix} HO.CH.CO_2C_2H_5 \\ CH_2.CO.NH_2 \end{matrix}$  entsteht beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung von Aepfelsäureester und bildet blättrige Krystalle. *Malamid*  $HO.C_2H_3(CONH_2)_2$  entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf trockenen Aepfelsäureester. *Sulfobernsteinsäure*  $(SO_3H)C_2H_3(CO_2H)_2$ .

#### Amidobernsteinsäuren.

Die Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure steht zur Aepfelsäure und Bernsteinsäure in derselben Beziehung, wie das Glycocoll zur Glycolsäure und Essigsäure:

$NH_2.CH_2.CO_2H$	$HO.CH_2.CO_2H$	$CH_3.CO_2H$
Glycocoll	Glycolsäure	Essigsäure
$NH_2.CHCO_2H$	$HO.CHCO_2H$	$CH_2.CO_2H$
Amidobernsteinsäure	Aepfelsäure	Bernsteinsäure.

Die Amidobernsteinsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und kann wie die Aepfelsäure in drei Modificationen auftreten, von denen die Links-Amidobernsteinsäure oder Links-Asparaginsäure die wichtigste ist.

**Inactive** [d+1] **Asparaginsäure**, *Asparacemsäure*  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2$  entsteht 1) durch Vereinigung von Links- und Rechtsasparaginsäure; 2) durch Erhitzen von activer Asparaginsäure a) mit Wasser, b) mit alkoholischem Ammoniak auf 140–150°, oder c) mit Salzsäure auf 170 bis 180° (B. 19, 1694); 3) aus dem sog. Fumarimid (S. 475) beim Kochen mit Salzsäure; 4) durch Erhitzen von Fumar- und Maleinsäure mit Ammoniak (B. 20, R. 557; 21, R. 644); 5) durch Reduction von Oximidobernsteinsäureester mit Natriumamalgam (B. 21, R. 351). Aehnlich dem Glycocoll verbindet sich die Asparaginsäure mit Alkalien und Säuren zu Salzen. Sie geht mit salpetriger Säure behandelt in inactive Aepfelsäure über.

[d+1] **Asparaginsäure-diaethylester**  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_3(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep. 150 bis 154° (25 mm), bildet sich beim Erhitzen von Fumar- und Maleinsäureester mit alkoholischem Ammoniak (B. 21, R. 86).

**$\alpha$ -Asparaginsäure-monaethylester**  $\begin{matrix} \text{NH}_2\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , Schmp. 165° (Zersetzung), entsteht aus  $\alpha$ -Oximidobernsteinsäuremonaethylester und aus Oximidooxal-essigsäurediaethylester durch Reduction. Mit Ammoniak liefert er das inactive *a-Asparagin* (Constitution vgl. S. 478).

**$\beta$ -Asparaginsäure-monaethylester**  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{NH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$  schmilzt gegen 200° unter Zersetzung und wird ebenfalls aus dem Oxim des Oxal-essigesters durch Reduction mit Natriumamalgam unter theilweiser Verseifung erhalten. Mit Ammoniak liefert er die beiden optisch activen *Asparagine*, die daher  $\beta$ -Amidosuccinaminsäuren sind.

[d-1]  **$\alpha$ -Asparagin**  $\begin{matrix} \text{NH}_2\text{CHCONH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  zersetzt sich bei 213–215° ohne zu schmelzen und entsteht aus Asparagininimid, Asparaginsäurediaethylester und  $\alpha$ -Asparaginsäuremonaethylester mit conc. Ammoniak.

**Asparagininimid**  $\begin{matrix} \text{NH}_2\text{CH.CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} > \text{NH}$  (?), Nadeln, die sich gegen 250° schwärzen. Es entsteht aus Brombernsteinsäureester mit Ammoniak (B. 21, R. 87).

**Phenylasparaginsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 131–132°, aus Brombernsteinsäure und Anilin. **Phenylasparaginanil**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 210–211°, aus Maleinanil durch Addition von Anilin (A. 239, 137).

**Linksasparaginsäure**  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{NH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix}$  findet sich in der Runkelrübenmelasse und entsteht als Spaltungsproduct aus den Eiweisskörpern bei verschiedenen Reactionen. Man erhält sie aus dem l-Asparagin durch Kochen mit Alkalien oder Säuren (B. 17, 2929).

In verdünnter Lösung lenkt sie die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Sie krystallisirt in kleinen rhombischen Blättchen oder Prismen und ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Mit salpetriger Säure behandelt geht sie in gewöhnliche Linksäpfelsäure über.

**Rechtsasparaginsäure** entsteht beim Kochen von Rechtsasparagin mit verdünnter Salzsäure (B. 19, 1694).

**Links- und Rechtsasparagin**  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$  sind die mit dem Malamid isomeren Monamide der beiden optisch activen Asparaginsäuren.

**Geschichte.** Bereits 1805 entdeckten Vauquelin und Robiquet in den Spargeln das Linksasparagin, dessen richtige Zusammensetzung 1833 Liebig feststellte und welches Kolbe zuerst 1862 als Amid der Amidobornsteinsäure auffasste. Das Rechtsasparagin fand 1886 Piutti in Asparagin aus Wickenkeimlingen, in dem es neben viel Links-Asparagin vorkommt.

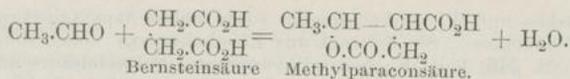
Das Links-Asparagin findet sich in sehr vielen Pflanzen, namentlich in den Keimen; so ausser in den Spargeln (*Asparagus officinalis*) in der Runkelrübe, in Erbsen, Bohnenpflanzen, in Wickenkeimlingen, aus denen es im Grossen gewonnen wird, und in den Getreidekeimen.

Links- und Rechts-Asparagin kommen nicht nur nebeneinander in den Wickenkeimlingen vor, sondern sie entstehen auch nebeneinander, wenn man Asparaginimid (S. 476), erhalten aus Monobrombornsteinsäure mit alkoholischem Ammoniak, mit wässrigem Ammoniak auf 100° erhitzt, sowie aus dem inactiven  $\beta$ -Asparaginsäureester (S. 476) mit alkoholischem Ammoniak (B. 20, R. 510; 22, R. 243).

Die beiden optisch activen Asparagine krystallisiren in glänzenden, rhombischen links- und rechtshemiédrischen Krystallen, die in heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether aber nicht leicht löslich sind. Sie vermögen sich in wässriger Lösung nicht zu einem optisch inactiven Asparagin zu vereinigen. Merkwürdiger Weise besitzt das Rechts-Asparagin einen süssen Geschmack, während das Links-Asparagin fade, widerlich und kühlend schmeckt. Pasteur nimmt an, dass die Geschmacksnervensubstanz sich wie ein optisch activer Körper zu den beiden Asparaginen verhält und daher mit beiden verschieden reagirt.

**Constitution der Asparagine.** Durch Reduction des Oxalessigesteroxims mit Natriumamalgam entsteht je nach den Reactionsbedingungen unter halbseitiger Verseifung entweder  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Amidobornsteinaethylestersäure. Die Constitution der bei 165° schmelzenden  $\alpha$ -Säure folgt aus ihrer Bildung durch Reduction der beiden wahrscheinlich raumisomeren Oximidobornsteinaethylestersäuren, welche beide unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$ :  $\alpha$ -Oximidopropionsäure (S. 365) liefern. Daraus folgt, dass die bei 200° unter Zersetzung schmelzende Säure die Amidogruppe in der  $\beta$ -Stellung zur Carboxaethylgruppe enthält (B. 22, R. 241). Aus den beiden Säuren entstehen mit Ammoniak die entsprechenden Aminsäuren; aus der  $\alpha$ -Säure das inactive  $\alpha$ -Asparagin, aus der  $\beta$ -Säure ein Gemenge der beiden optisch activen  $\beta$ -Asparagine:





**Paraconsäure**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH.CO}_2\text{H} \\ \text{O.CO.CH}_2 \end{array}$  Schmp. 57–58°, entsteht aus Itabrombrenzweinsäure (S. 442) durch Kochen mit Wasser und beim Ansäuern des Calciumsalzes der entsprechenden Oxybernsteinsäure; der Itamalsäure, erhalten aus Itachlorbrenzweinsäure durch Kochen mit Sodalösung. Durch Kochen mit Basen wird sie in Salze der Itamalsäure, durch Destillation in Citraconsäureanhydrid umgewandelt (A. 216, 77).

**Pseudoitaconanilsäure,  $\gamma$ -Anilidobrenzweinsäure**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N.CO.CH}_2 \end{array}$  Schmp. 190°, entsteht leicht durch Addition von Anilin und Lactambildung aus Itaconsäure (A. 254, 129).

**Methylparaconsäure**  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{O.CO.CH}_2 \end{array}$ , Schmp. 84,5°. Beim Destilliren der Methylparaconsäure entstehen Valerolacton, Aethylidenpropionsäure (S. 280), Methylitaconsäure und Methylcitraconsäure (s. S. 457 u. B. 23, R. 91).

**Trichlormethylparaconsäure**  $\begin{array}{c} \text{CCl}_3\text{CH}-\text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{O.CO.CH}_2 \end{array}$ , Schmp. 97°, geht schon durch kaltes Barytwasser in Isocitronensäure (S. 511) über. **Aethylparaconsäure**  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH.CO}_2\text{H} \\ \text{O.CO.CH}_2 \end{array}$  Schmp. 85°. Beim Destilliren spaltet sie sich größtentheils in CO<sub>2</sub> und Caprolacton (S. 340); zugleich entsteht Hydrosorbinsäure (S. 280) (B. 23, R. 93).

**Terebinsäure**  $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{O.CO.CH}_2 \end{array}$ , Schmp. 175°, entsteht durch Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure (A. 228, 179) neben Dimethylmaleinsäureanhydrid (S. 456) und aus Teraconsäure (S. 457) durch Erwärmen mit HBr, HCl Säure oder Schwefelsäure. Ihre Salze entstehen durch Behandlung mit Carbonaten. Durch Alkalien geht sie in Salze der Diaterebinsäure über. Beim Destilliren entstehen unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>: Brenzterebinsäure (S. 280) und Isocaprolacton. Mit Natrium geht ihr Aethyl-ester in Teraconsäureester über (A. 226, 363).

**Propylparaconsäure**  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH.CO}_2\text{H} \\ \text{O.CO.CH}_2 \end{array}$  Schmp. 73,5°. Durch Destillation entstehen  $\gamma$ -Heptolacton (S. 341), Heptylsäure C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> und Propylitaconsäure (S. 457) (B. 20, 3180). **Isopropylparaconsäure**, Schmp. 69°, liefert bei der Destillation  $\gamma$ -Isoheptolacton und Isoheptylsäure.

### Oxyglutarsäuregruppe.

**$\alpha$ -Oxyglutarsäure**  $\text{CH}_2 < \begin{array}{c} \text{CH(OH).CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , Schmp. 72°, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoglutarsäure und kommt in der Melasse vor. Sie krystallisirt nur schwierig (A. 208, 66; B. 15, 1157). Ihr Lacton, in das sie beim Erhitzen leicht übergeht, schmilzt bei 49 bis 50° (A. 260, 129) und wird durch HJ Säure zu Glutarsäure (S. 444) reducirt.

**Glutaminsäure,  $\alpha$ -Amidoglutarsäure**  $\text{CH}_2 < \begin{array}{c} \text{CH(NH}_2\text{).CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$  enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (S. 35) und vermag daher wie die Aepfelsäure (S. 473) in 3 Modificationen aufzutreten.

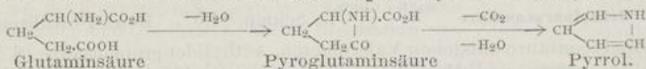
Die *rechtsdrehende* oder gewöhnliche Glutaminsäure findet sich

in den Kürbis- und Wickenkeimlingen, sowie neben Asparaginsäure in der Runkelrübenmelasse. Sie entsteht aus Eiweisskörpern neben den Amido-fettsäuren (S. 346) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. Glänzende Rhomboëder, in heissem Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt bei 202–202,5<sup>0</sup> unter Zersetzung.

Die *linksdrehende* Glutaminsäure wird aus der inactiven mit Penicillium glaucum erhalten (S. 61).

Die *inactive* [d+1] Glutaminsäure entsteht aus der gewöhnlichen Glutaminsäure durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150–160<sup>0</sup> und aus  $\alpha$ -Isonitrosoglutarsäure (A. 260, 119). Sie schmilzt bei 198<sup>0</sup> und spaltet sich beim öfteren Krystallisiren in d- und l-Glutaminsäurekrystalle (B. 27, R. 269).

[d+1] *Pyroglutaminsäure*, Schmp. 182–183<sup>0</sup>, ist das  $\gamma$ -Lactam der Glutaminsäuren, welches aus der gewöhnlichen Glutaminsäure bei 190<sup>0</sup> entsteht und bei weiterem Erhitzen in CO<sub>2</sub> und Pyrrol zerfällt (B. 15, 1342):



**Glutamin,  $\alpha$ -Amidoglutaraminsäure**  $\text{C}_5\text{H}_9(\text{NH}_2) \begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$  findet sich neben Asparagin in den Runkelrüben und den Kürbiskeimlingen. Es ist optisch inactiv (B. 23, 1700).

$\beta$ -Oxyglutarsäure  $\text{CH}(\text{OH}) \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$  Schmp. 95<sup>0</sup>, wird durch Reduction einer wässrigen Lösung von Acetondicarbonsäure erhalten (B. 24, 3250), sie liefert mit SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: Glutaconsäure (S. 457). Diäthylester, Sdep. 150<sup>0</sup> (11 mm) (B. 25, 1976); mit NH<sub>3</sub> liefert der Ester das Diamid, welches mit SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> behandelt in Glutaconimid übergeht.  $\beta$ -Chlorglutarsäure wird aus Glutaconsäure mit HCl erhalten, aus ihr und aus Glutaconsäure entsteht mit NH<sub>3</sub> die  $\beta$ -Amidoglutarsäure CO<sub>2</sub>H·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, die bei 247 bis 248<sup>0</sup> unter Zersetzung schmilzt.

$\gamma$ -Carbovalerolactonsäure  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{O})\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$ , Schmp. 68–70<sup>0</sup>, zerfliesslich, bildet sich 1) durch Oxydation von  $\gamma$ -Isocapro lacton (S. 341) mit Salpetersäure (A. 208, 62) und 2) aus Laevulinsäure (S. 373) mit CNK und Salzsäure.  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -oxy- $\alpha$ -dimethylglutarsäurelacton  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{O})\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO} \end{array}$ , Schmp. 103–104<sup>0</sup>, entsteht aus Bromtrimethylglutarsäure mit Kalilauge (B. 23, 307).

**Mesitylsäure,  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -amido- $\alpha$ -dimethylglutarsäurelactam**  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{NH})\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO} \end{array}$  schmilzt wasserfrei bei 174<sup>0</sup> und entsteht beim Kochen des Salzsäureadditionsproductes von Mesityloxyd mit Cyankalium und Alkohol (s. Mesitonsäure S. 375). Durch Oxydation mit MnO<sub>4</sub>K in saurer Lösung geht sie in uns. Dimethylsuccinimid über (B. 14, 1074).

**Terpenylsäure**  $\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  schmilzt wasserfrei bei 90<sup>0</sup>, entsteht aus Terpentinöl und verschiedenen Terpenen durch Oxydation mit Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (B. 18, 3207). Bei der Destillation zerfällt sie in Teracrylsäure (S. 280) und CO<sub>2</sub> (A. 208, 72; 256, 110; 259, 321).

### B. Oxyolefin-dicarbonsäuren.

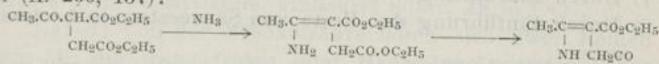
**Aethoxymethylenmalonsäureester** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH=C(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Sdep. 280<sup>0</sup>, (B. 26, 2731, vgl. S. 312, 356).

**Aconsäure**  $\begin{matrix} \text{CH}=\text{C.CO}_2\text{H} \\ \text{O.CO.CH}_2 \end{matrix}$ , Schmp. 164<sup>0</sup>, entsteht durch Kochen von Itadibrombrenzweinsäure mit Wasser (A. Spl. 1, 347; A. 216, 91).

**Mucolactonsäure**  $\begin{matrix} \text{CH}=\text{C.CO}_2\text{H} \\ \text{O.CO.CH}_2 \end{matrix}$ , Schmp. 122–125<sup>0</sup> entsteht aus Dibromadipinsäure  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{CHBr.CHBr.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , dem Additionsproduct von Brom an Hydromuconsäure (S. 458) beim Erwärmen mit Silberoxyd.

**$\beta$ -Amidogluconsäureester**  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdep. 157–158<sup>0</sup> (12 mm). **Glutazin**,  $\beta$ -Amidogluconsäureimid  $\text{NH}_2\text{C} \begin{matrix} \text{CH.CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{NH}$  schmilzt bei 300<sup>0</sup> unt. Zers. (vgl. Acetondicarbonsäureester S. 486).

Lactame von  $\gamma$ -Amidoolefindicarbonsäuren entstehen durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  und primären Aminen auf Acetbernsteinsäureester (A. 260, 137):



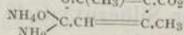
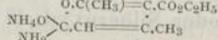
Lactame von  $\delta$ -Amidoolefindicarbonsäuren entstehen aus  $\alpha$ -Acetylglutarsäureester mit  $\text{NH}_3$  und prim. Aminen (B. 24, R. 661).

### C. Oxydiolefin-dicarbonensäuren.

**Cumalinsäure**  $\begin{matrix} \text{CH}=\text{C.CO}_2\text{H} \\ \text{O.CO.CH}=\text{CH} \end{matrix}$  schmilzt unter Zers. bei 206<sup>0</sup> und ist isomer mit der Komansäure (s. d.). Sie entsteht aus Aepfelsäure beim Erhitzen mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  oder  $\text{ZnCl}_2$ . Als Zwischenproduct entsteht Oxymethylenessigsäure  $\text{HO.CH}=\text{CH.CO}_2\text{H}$  (S. 356), durch deren Condensation die Cumalinsäure sich bildet (A. 264, 269), denn die Cumalinsäure entsteht auch aus Oxymethylenessigester mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (A. 264, 269). Mit überschüssigen Alkalien bildet sie gleich der Chelidonsäure und Mekonsäure gelb gefärbte Salze. Durch Kochen mit conc. Barytwasser zerfällt die Cumalinsäure in Glutaconsäure (S. 457) und Ameisensäure, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in  $\text{CO}_2$  und Crotonaldehyd (S. 205). Mit  $\text{NH}_3$  liefert sie das entsprechende  $\delta$ -Lactam, die sog.  $\beta$ -Oxynicotinsäure, mit einer verdünnten Hydrazinlösung liefert sie Pyrazolon  $\begin{matrix} \text{CH.CH}_2 \\ | \\ \text{N}-\text{NH} \end{matrix} > \text{CO}$  (S. 362)

(B. 27, 791). Oxymethylglutaconsäure  $\text{HO.CH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}=\text{CH.CO}_2\text{H}$  würde die Oxyssäure sein, als deren  $\delta$ -Lacton die Cumalinsäure zu betrachten ist. Die freie Säure ist nicht bekannt, aber der Oxymethylglutaconsäure-trimethylester  $\text{CH}_3\text{O.CH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3).\text{CH}=\text{CH.CO}_2\text{CH}_3$ , Schmp. 62<sup>0</sup>, entsteht, wenn man Cumalinsäure mit Methylalkohol und Salzsäure behandelt (A. 273, 164).

**Isodehydracetsäure, Dimethylcumalinsäure**  $\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CO}_2\text{H} \\ \text{O.COCH}=\text{C} \end{matrix}$  Schmp. 155<sup>0</sup>, ist mit der Dehydracetsäure (S. 501) isomer. Sie entsteht 1) durch Einwirkung von conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  auf Acetessigester. 2) Aus  $\beta$ -Chlorisocrotonsäureester und Natriumacetessigester (A. 259, 179). Sie zerfällt bei 200 bis 205<sup>0</sup> in  $\text{CO}_2$  und Mesitenlacton. Methylester, Schmp. 67–67,5<sup>0</sup>, Sdep. 167<sup>0</sup> (14mm). Aethylester, Sdep. 166<sup>0</sup> (12mm). Der Aethylester addirt  $\text{NH}_3$  und liefert ein Ammoniumsalz, das in gewisser Hinsicht dem carbin-sauren Ammonium  $\begin{matrix} \text{NH}_4\text{O} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{matrix} > \text{C}=\text{O}$  ähnlich constituirt ist:



Der Cumalinsäure und der Isodehydracetsäure entsprechen die bei Richter, Organ. Chemie. 7. Aufl.

den  $\delta$ -Lactame:  $\beta$ -Oxynicotinsäure und  $\beta$ -Oxy-dimethylnicotinsäure. Der Aethyl-ester der letzteren Verbindung, das sog. Carboxaethylpseudoluidostyryl, Schmp. 137°, entsteht durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Isodehydracetsäure-aethylester bei 100–140°. Dasselbe  $\delta$ -Lactam wird durch Condensation von  $\beta$ -Amidocrotonsäureester (S. 357) erhalten (A. 259, 172)

## 12. Ketondicarbonsäuren.

Zweibasische Carbonsäuren, die ausser den Carboxylgruppen noch eine Ketongruppe enthalten, werden synthetisch hauptsächlich nach folgenden Methoden gewonnen:

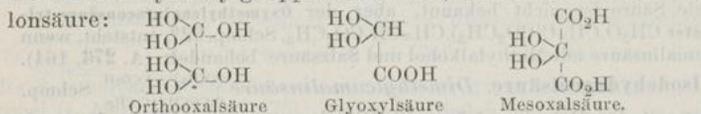
- 1) Durch Einführung von Säureradicalen in Malonsäureester.
- 2) Durch Einführung der Reste von Säureestern in Acetessigester.
- 3) Durch Condensation von Oxalsäureester mit Fettsäureestern.

Eingehender werden diese Bildungsweisen bei den einzelnen Gruppen der Monoketondicarbonsäuren besprochen. Für die Einteilung ist wiederum die Stellung beider Carboxylgruppen maassgebend: Ketomalonsäuregruppe, Ketobernsteinsäuregruppe, Ketoglutarsäuregruppe u. s. w.

### Ketomalonsäuregruppe.

Mesoxalsäure, *Dioxymalonsäure*, [*Propandioldisäure*]  $\begin{matrix} \text{HO} & \text{CO}_2\text{H} \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{C} \\ & / \quad \diagdown \\ \text{HO} & \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$

schmilzt bei 115° ohne Wasser zu verlieren. Man nimmt in ihr ähnlich wie in der *Glyoxylsäure* und der aus Wasser krystallisirten *Oxalsäure* an, dass sie das Wassermolecül nicht als Krystallwasser enthält, sondern, dass sich dasselbe unter Lösung der doppelten Kohlenstoffsauerstoffbindung an die CO Gruppe angelagert hat, wodurch 2 Hydroxylgruppen entstehen, daher der Name *Dioxymalonsäure*:



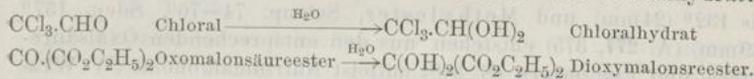
Man kennt übrigens die Ester der Mesoxalsäure, die sich von beiden Formen ableiten, also die *Oxo-* und die *Dioxymalonsäure-ester*.

Die Mesoxalsäure entsteht 1) aus Alloxan (S. 491) oder Mesoxalylharnstoff, einem Oxydationsproduct der Harnsäure (S. 494) durch Kochen mit Barytwasser; 2) aus Dibrommalonsäure beim Kochen mit Barytwasser oder Silberoxyd; 3) aus Amidomalonsäure durch Oxydation mit Jod in KJ Lösung.

Die Mesoxalsäure krystallisiert in zerfliesslichen Prismen, sie spaltet sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in  $\text{CO}_2$  und Glyoxylsäure (S. 359). In wässriger Lösung zerfällt sie schon beim Eindampfen in  $\text{CO}$  und Oxalsäure. Die Ketonnatur der Mesoxalsäure tritt in der Fähigkeit sich mit Alkalidisulfiten zu verbinden und im Uebergang in die Tartronsäure (S. 472) bei der Reduction ihrer wässrigen Lösung hervor, sowie in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Salze: Das Calciumsalz  $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2)_2\text{Ca}$  und das Baryumsalz  $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2)_2\text{Ba}$  sind schwer lösliche krystallinische Pulver. Ammoniumsalz  $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{NH}_4)_2$ , Silbersalz  $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{Ag})_2$  zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in freie Mesoxalsäure, oxalsaures Silber,  $\text{Ag}$  und  $\text{CO}_2$ .

Ester: Von der Mesoxalsäure leiten sich zwei Reihen von Estern ab: die wasserfreien oder Oxomalonsäureester  $\text{CO}(\text{CO}_2\text{R}')_2$  und die Dioxymalonsäureester  $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{R}')_2$ . Die wasserfreien Oxomalonsäureester entstehen durch Destillation des Einwirkungsproductes von Brom auf Acettartronsäureester und durch Destillation der Dioxymalonsäureester unter vermindertem Druck. Die Oxomalonsäureester ziehen begierig Wasser an, um in die entsprechenden Dioxymalonsäureester überzugehen. Die beiden Verbindungen verhalten sich zueinander wie Chloral und Chloralhydrat:



Oxomalonsäureäthylester  $\text{CO}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep. 100—101° (14 mm), spec. Gew. 1,1358 (16°) besitzt eine hellgrünlich gelbe Farbe und stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die schwach aber nicht unangenehm riecht (B. 25, 3614).

Dioxymalonsäureäthylester  $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Schmp. 57°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (B. 24, 3000). Diacetdioxymalonsäureester  $(\text{CH}_3\text{CO}.\text{O})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Schmp. 145°.

**Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Mesoxalsäure.** Isonitrosomalonsäure, Oximidomesoxalsäure  $\text{HO.N}=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , schmilzt bei 126° unter Zersetzung in  $\text{CNH}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , sie entsteht durch Einwirkung von  $\text{NH}_2\text{OH}$  auf Mesoxalsäure und aus Violursäure (S. 492) (B. 16, 608, 1621), sowie aus ihrem Aethylester  $\text{HO.N}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , dem Reactionsproduct von salpetriger Säure auf Natriummalonsäureester.

Phenylhydrazidomesoxalsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N}=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$  schmilzt bei 163 bis 164° unter Zersetzung. Sie entsteht 1) aus Mesoxalsäure und Phenylhydrazin, 2) aus ihrem Aethylester durch Verseifen. Phenylhydrazidomesoxaläthylestersäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N}=\text{C} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , Schmp. 115°. Phenylhydrazidomesoxaläthylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entsteht sowohl aus Mesoxalsäureester mit Phenylhydrazin als aus Natriummalonsäureester mit Diazobenzolchlorid (B. 24, 866, 1241; 25, 3183).

Cyanoximidoessigsäure  $\text{CN.C:N}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  schmilzt wasserfrei bei 129° unter Aufschäumen. Sie entsteht durch Natronlauge aus der iso-

meren *Furazancarbonsäure*  $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{N}=\text{CH} \end{matrix}$  (S. 470), sowie bei der Einwirkung von  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  auf Dioxyweinsäure (S. 508) in saurer Lösung neben  $\beta$ -Dioximidobernsteinsäure (B. 24, 1988). Cyanoximidoessigester  $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{N}(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Schmp. 127—128°, aus Natriumcyanessigester (S. 432) mit Amylnitrit (B. 24, R. 595).

Mesoxalsäureamidabkömmlinge sind durch Addition von  $\text{COCl}_2$  an Phenyl- und Toluylisocyanid erhalten worden, aus Phenylisocyanid: Mesoxanilidimidchlorid  $\text{CO}\cdot[\text{C}(\text{Cl})=\text{NC}_6\text{H}_5]_2$ , Sdep. 145—152° (15—20 mm) (A. 270, 286).

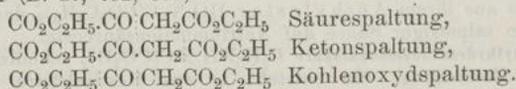
**Acetylmalonsäure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Ihr Aethylester entsteht aus Natriumacetessigester durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester (S. 381) (B. 22, 2617; 21, 3567) und bildet eine bewegliche Flüssigkeit, die bei 120° (17 mm) siedet. Zerfällt beim Verseifen mit Alkalien in  $\text{CO}_2$ , Aceton und Essigsäure.

Acetylcyanessigester  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp. 26°, Sdep. 119° (15—20 mm), aus Natriumcyanessigester mit Acetylchlorid. Propionyleyanessigester, Sdep. 155—165° (50 mm) (B. 21, R. 187, 354; 22, R. 407).

#### Ketobernsteinsäuregruppe.

**Oxalessigsäure, Oxobernsteinsäure [Butanondisäure]**  $\begin{matrix} \text{COCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$

Die freie Säure ist nicht beständig, ihr Aethylester, Sdep. 131 bis 132° (24 mm) und Methylester, Schmp. 74—76°, Sdep. 137° (39 mm) (A. 277, 375) entstehen aus den entsprechenden Oxalsäureestern und Essigestern (S. 368) mittelst Natriumalkoholat (W. Wislicenus), ferner aus Acetyldicarbonsäureester (S. 458) durch Addition von Wasser beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Mit Alkalien gekocht, erleidet der Aethylester die „Säurespaltung“ in Oxalsäure, Essigsäure und Alkohol; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet er die „Ketonspaltung“ in  $\text{CO}_2$  und Brenztraubensäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (S. 363). Durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck geht er unter Verlust von  $\text{CO}$  in Malonsäureester über: „Kohlenoxydspaltung“; als Nebenproduct entsteht Brenztraubensäureester (B. 27, 792, 801):



Durch Reduction geht er in den Ester der inactiven Aepfelsäure über (B. 24, 3416).

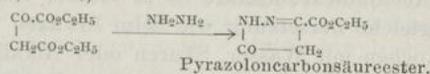
Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Esters tiefroth gefärbt. Ebenso wie mit Essigester condensirt sich Oxalester mit Acetonitril (B. 25, R. 175) und mit Acetanilid (B. 24, 1245). Der Oxal-essigester ist zugleich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ketonsäureester (S. 362).

**Methyloxalessigester**  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  entsteht aus Oxal-  
ester und Propionsäureester. **Methyloxalessigsäureanil**  $\begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{CO} \end{matrix} > \text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  
191—192°, entsteht aus Oxal- und Propionanilid (B. 24, 1256).

**Aethyloxalessigester**  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (B. 20, 3394).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxalessigsäure  
(B. 24, 1198). **Oxime**:  $\beta$ -**Oximidobernsteinaethylestersäure**, Schmp. 54°, aus  
dem Oxim des Oxalessigesters, und  $\alpha$ -**Oximidobernsteinaethylestersäure**, Schmp.  
107°, aus dem Diisonitrososuccinylbernsteinsäureester mit Wasser erhalten,  
liefern beim Erhitzen mit Wasser  $\text{CO}_2$  und  $\alpha$ -**Oximidopropionsäureester**  $\text{CH}_3$   
 $\text{C}:\text{N}(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Beiden Estersäuren gibt man daher die Strukturformel:  
 $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{C}:\text{N}(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  und nimmt an, dass sie stereoisomer sind  
(B. 24, 1204). **Oximidobernsteinsäureester**  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , farb-  
loses Öl (B. 21, R. 351). Vgl. *Asparaginsäure* und *Asparagine* S. 475, 478.

Die Einwirkungsproducte von Hydrazin und Phenylhydrazin auf  
Oxalessigester bilden leicht *Lactazame* (S. 357) oder Pyrazolonderivate  
(A. 246, 320; B. 25, 3442), z. B.:



Der Phenylhydrazon-Oxalessigester entsteht auch aus Acetylcen-  
tronsäureester mit Phenylhydrazin (B. 26, 1721). Die Pyrazoloncarbonsäure  
liefert beim Erhitzen ihres Calciumsalzes: Pyrazolon (S. 362).

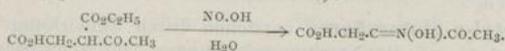
**Oximido-cyanbrenztraubensäureester**  $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}=\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp.  
104° (B. 26, R. 375).

**Acetbernsteinsäureester** und **Alkylacetbernstein-**  
**säureester** entstehen aus Natriumacetessigester und Monalkyl-  
acetessigester mit  $\alpha$ -Monohalogenfettsäureestern.

**Acetbernsteinsäureester**  $\begin{matrix} \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , Sdep. 254—260°, aus Acet-  
essigester und Chloressigester. Der Wasserstoff der CH Gruppe kann durch  
Alkyle ersetzt werden, z. B. durch Methyl:  $\alpha$ -**Methylacetbernsteinsäureester**  
 $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , Sdep. 263°, entsteht auch aus Natrium-methylacetessigester  
und Chloressigester;  $\beta$ -**Methylacetbernsteinsäureester**  $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , Sdep. 263°,  
entsteht aus Acetessigester und  $\alpha$ -Brompropionsäureester.

Durch Säurespaltung zerfallen die Acetbernsteinsäuren in Essigsäure  
und *Bernsteinsäure* oder *Alkylbernsteinsäuren* (S. 435, 436). Durch  
Ketonspaltung zerfallen die Acetbernsteinsäuren in  $\text{CO}_2$  und  $\gamma$ -*Ketonsäuren*  
(S. 373). Ammoniak und primäre Amine wandeln die Acetbernsteinsäure-  
ester in  $\gamma$ -Amidodicarbonsäuren um, die leicht unter Alkoholabspaltung in  
 $\gamma$ -Lactame übergehen (A. 260, 137).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht der Acetbernstein-  
säureester unter Alkohol- und Kohlensäureabspaltung in *Isonitrosolaevu-*  
*linsäure* über (vgl. Isonitrosoacetone S. 319):



## Ketoglutarsäuregruppe.

**Succinylameisenester,  $\alpha$ -Keto- oder  $\alpha$ -Oxoglutarsäureester**  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CO.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdep. 125—126° (16 mm), entsteht durch Condensation von Bernsteinsäureester und Ameisensäureester mit Natriumäthylat. Er wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Einwirkung von Hydrazin s. B. 26, 2061. **Cyan-oximidobuttersäure**  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{CH}_2\text{C=N(OH).CN}$ , Schmp. 87°, entsteht mit kalter Natronlauge aus **Furazanpropionsäure** (S. 470). Durch Kochen geht sie in die  $\alpha$ -Oximidoglutarsäure  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{CH}_2\text{C=N(OH).CO}_2\text{H}$ , Schmp. 152°, über (A. 260, 106).

**Acetondicarbonsäure,  $\beta$ -Keto- oder  $\beta$ -Oxoglutarsäure**  $\text{CO(CH}_2\text{CO}_2\text{H)}_2$ , schmilzt gegen 130° unter Zerfall in  $\text{CO}_2$  und Aceton. Sie wird durch Erwärmen von Citronensäure (S. 510) mit concentrirter Schwefelsäure erhalten (v. Pechmann, B. 17, 2542; 18, R. 468; A. 278, 63).

Die Acetondicarbonsäure ist in Wasser und Aether leicht löslich. Die gleiche Zersetzung wie beim Erhitzen für sich, erleidet sie beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien. Durch Eisenchlorid wird ihre Lösung violett gefärbt. Durch Wasserstoff wird sie zu  $\beta$ -Oxyglutarsäure S. 480 reducirt.

Mit  $\text{PCl}_5$  behandelt, geht die Acetondicarbonsäure in  $\beta$ -Chlorglutacensäure  $\text{CO}_2\text{H.CH.CCl.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  über. Mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  entsteht die **Oximidoacetondicarbonsäure**  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{C(NO}_2\text{H).CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ , Schmp. 53—54°, wasserfrei Schmp. 89° (B. 23, 3762). Salpetrige Säure wandelt die Acetondicarbonsäure in Diisonitrosoaceton (S. 467) und  $\text{CO}_2$  um (B. 19, 2466; 21, 2998). Durch Essigsäureanhydrid wird die Acetondicarbonsäure zu **Dehydracetarbonsäure**  $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO.CH.CO.CO}_2\text{H} \\ \text{CO.O.C.CH}_3 \end{matrix}$  (A. 273, 186) condensirt.

Die Salze zerfallen allmählich in Aceton und Carbonate.

**Ester: Dimethylester**, Sdep. 128° (12 mm). **Diaethylester**, Sdep. 138° (12 mm) (B. 23, 3762; 24, 4095). In den Estern können die vier Wasserstoffatome der beiden  $\text{CH}_2$  Gruppen schrittweise durch Alkyle ersetzt werden (B. 18, 2289). Der Aethylester verbindet sich mit wässrigem Ammoniak zu  $\beta$ -Oxyamidoglutaminsäureester  $\text{NH}_2\text{CO.CH}_2\text{C(OH)(NH}_2\text{).CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , der sich zu Glutazin (S. 481) condensirt. Durch alkoholisches Ammoniak entsteht der  $\beta$ -Amidoglutacensäureester (B. 23, 3762).  $\text{NO}_2\text{H}$  führt den Acetondicarbonsäureaethylester zunächst in die Oximidoverbindung  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{.C:N(OH).CO.CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  und diese in **Oxyisoxazoldicarbonsäureester**  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{.C=N(O)C(OH):C.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (B. 24, 857) über. Mit rother rauchender Salpetersäure entsteht das Superoxyd  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{.C:N(O).CH}_2\text{C:N(O).CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (B. 26, 997). Das Phenylhydrazon der Säure und des Esters bilden leicht das entsprechende **Lactazam**, einen **Pyrazolon**abkömmling  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} \text{N}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{matrix}$  (B. 24, 3253).

**Acetyl-n-glutarsäuren** entstehen durch Einwirkung von  $\beta$ -Jodpropionsäureester auf die Natriumverbindungen von Acetessigester und der Alkylacetessigester:  $\alpha$ -Acetylglutarsäureester  $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{CO.CH.CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , Sdep. 271

bis 272°.  $\alpha$ -Aethyl- $\alpha$ -acetglutarsäureester  $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  zersetzt sich bei der Destillation. Durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  gehen die freien Säuren in die entsprechenden  $\delta$ -Ketoncarbonsäuren (S. 376) über (A. 268, 113).

**Acetondiessigsäure, Hydrochelidonsäure**  $\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{cases}$  oder  
**Laevulinessigsäure**  $\text{HO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{cases}$  bildet durch Austritt von Wasser das

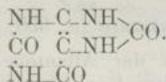
$\gamma$ -Dilacton  $\text{C} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO} \end{cases}$ . Dasselbe entsteht durch längeres Kochen

von Bernsteinsäure:  $2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; es schmilzt bei 75° und destillirt unter vermindertem Druck unzersetzt. Durch Kochen mit Wasser, schneller durch Einwirkung von Alkalien geht das Dilacton durch Aufnahme von Wasser in Acetondiessigsäure über, die mit der durch Reduction von Chelidonsäure entstehenden Hydrochelidonsäure und der durch Einwirkung von HCl auf Furfuraerylsäure (B. 24, 143) entstehenden sog. Propionondicarbonsäure identisch ist. Die Säure schmilzt bei 143° und wird durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid wieder in das  $\gamma$ -Dilacton verwandelt. Mit Hydroxylamin bildet sie das Oxim  $\text{C}(\text{N.OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2$ , das bei 129° unt. Zers. schmilzt; ihr Phenylhydrazon  $\text{C}(\text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2$  schmilzt bei 107° (A. 267, 48).

**Phoronsäure**  $\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H} \end{cases}$  (?) Schmp. 184°, entsteht aus dem Disalzsäureadditionsproduct des Phorons (S. 217) durch aufeinander folgende Behandlung mit Cyankalium und Salzsäure (B. 26, 1173). Das entsprechende  $\gamma$ -Dilacton schmilzt bei 134° (A. 247, 110).

### Die Harnsäuregruppe.

Die Harnsäure ist eine Verbindung von zwei cyclisch mit einem Kern von drei Kohlenstoffatomen vereinigten Harnstoffresten:

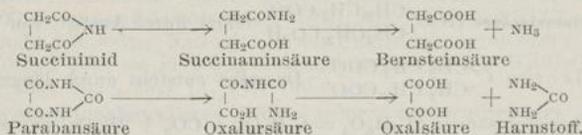


Durch Oxydation derselben ist man zuerst mit sog. Ureiden von zwei Dicarbonsäuren: der Oxalsäure und der Mesoxalsäure bekannt geworden. Unter dem Ureid (S. 392) einer Dicarbonsäure versteht man die Verbindung der Säureradiale mit dem

Reste:  $\text{NH.CO.NH}$ , z. B.  $\begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{array} \text{CO} = \text{Ureid der Oxalsäure, Oxalylharnstoff, Parabansäure.}$

Sie sind mit den Imiden zweibasischer Säuren, dem Succinimid (S. 440) und dem Phtalimid nahe verwandt und man kann z. B. die Parabansäure auffassen als gemischtes cyclisches Imid der Oxalsäure und der Kohlensäure. Wie die Imide, haben sie den Charakter einer Säure und bilden Salze, indem der Imidwasserstoff durch Metalle ersetzt wird. Wie die Imide zweibasischer Säuren

durch Alkalien und Erdalkalien in aminsäure Salze und diese unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  in dicarbonsäure Salze verwandelt werden, so wird unter denselben Bedingungen der Ureidring zunächst gesprengt, es entsteht eine sog. Ursäure, die schliesslich in die Generatoren in Harnstoff und die zweibasische Säure zerfällt:



Im Zusammenhang mit den Ureiden und Ursäuren von Dicarbonsäuren und ihren Umwandlungsproducten, sowie den entsprechenden Guaneiden (S. 403), sollen die Harnstoffabkömmlinge von Aldehyd- und Ketoncarbonsäuren, von der Glyoxalsäure und der Acetessigsäure besprochen werden: das Allantoïn und das Methyluracil. Das Allantoïn ist ebenfalls aus Harnsäure darstellbar und das Methyluracil bildet das Ausgangsmaterial zur Synthese der Harnsäure.

Mit der Harnsäure sind folgende Verbindungen verwandt: Xanthin, Theobromin, Theïn und Guanin, Hypoxanthin, Adenin und Carnin.

#### Ureide oder Carbamide der Aldehyd- und Ketonmonocarbonsäuren.

Diese Verbindungen schliessen sich an die früher abgehandelten Ureide der Oxyssäuren an, an das Hydantoïn und die Hydantoïnsäure (S. 392).

**Glyoxylharnstoff** und *Allantursäure*:  $\begin{array}{c} \text{HO.CH.NH} \\ | \\ \text{CO.NH} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} (?) \\ \diagdown \end{array}$  u.  $\begin{array}{c} \text{H.CO} \quad \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CO-NH} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} (?) \\ \diagdown \end{array}$ , sowie **Allantoïn**  $\begin{array}{c} \text{NH-CH-NH} \\ | \quad | \\ \text{CO} \quad \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array}$  sind Ureide der Glyoxylsäure (S. 358).

Das Allantoïn kommt im Harn saugender Kälber, in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe und im menschlichen Harn nach dem Genuss von Gerbsäure vor. Künstlich entsteht es beim Erhitzen von Glyoxalsäure wie auch von Mesoxalsäure  $\text{CO}(\text{CO}_2\text{H})_2$  mit Harnstoff auf  $100^\circ$ . Man gewinnt das Allantoïn durch Oxydation von Harnsäure (S. 494) mittelst  $\text{PbO}_2$  und  $\text{MnO}_2$ , rothem Blutlaugensalz oder mit alkalischer Chamäleonlösung (B. 7, 227). Das Allantoïn krystallisirt in glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Es reagirt neutral, löst sich aber in Alkalien zu Salzen. Bei der Reduction geht es in *Glycoluril* oder Acetylendiharnstoff über (S. 392).

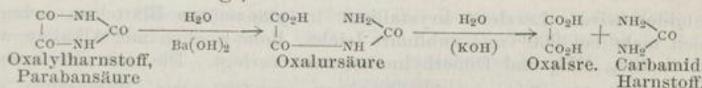
Die Allantursäure ist eine zerfliessliche, in Alkohol unlösliche, amorphe Masse, die aus Allantoïn beim Erwärmen mit Salpetersäure und durch Oxydation von *Hydantoïn* (S. 393) entsteht. Glyoxylharnstoff, dicke, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, ist ein Spaltungsproduct der *Oxonsäure*  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$ , welche bei der Oxydation von Harnsäure erhalten wird (A. 175, 234).

**Pyruvil**  $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{NH} \\ \text{CO} \quad \text{CO} \end{array}$  (?) entsteht durch Erhitzen von Brenztraubensäure und Harnstoff.

**Methyluracil**  $\text{CH} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)-\text{NH} \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array} \text{CO}$  entsteht durch Einwirkung von Harnstoff auf Acetessigester. Es ist das Ausgangsmaterial zur Synthese der Harnsäure. Um es in Harnsäure überzuführen, wird es zunächst in Abkömmlinge des hypothetischen Uracils  $\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}-\text{NH} \\ \text{CO}-\text{NH} \end{array} \text{CO}$  umgewandelt. Vgl. Aufbau der Harnsäure S. 495. (A. 251, 235.)

### Ureide oder Carbamide von Dicarbonsäuren.

Die wichtigsten hierher gehörigen Ureide sind, wie oben bereits erwähnt, die Parabansäure und das Alloxan, welche bei der Oxydation der Harnsäure mit Salpetersäure zuerst erhalten wurden. Durch gemässigte Einwirkung von Alkalien oder Erdalkalien werden diese cyclischen Ureide durch Hydrolyse in sog. Ursäuren und bei durchgreifender Behandlung mit Alkalien in Harnstoff und Dicarbonsäuren zerlegt, z. B.:



**Parabansäure, Oxalylharnstoff**  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHCO} \\ \text{NHCO} \end{array}$  entsteht aus Harn-

säure und Alloxan bei der Behandlung mit gewöhnlicher Salpetersäure (A. 172, 74), sowie synthetisch durch Einwirkung von  $\text{POCl}_3$  auf Harnstoff und Oxalsäure. Die Parabansäure ist in Aether unlöslich, aber löslich in Wasser und Alkohol.

Die Salze der Parabansäure werden durch Wasser leicht in oxalursäure Salze umgewandelt. Das Silbersalz  $\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}_2$  ist ein kristallinischer Niederschlag.

**Methylparabansäure**  $\text{C}_3\text{H}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O}_3$ , Schmp.  $149,5^\circ$ , wird aus Methylharnsäure, Methylalloxan und Theobromin durch Oxydation erhalten. Sie ist auch in Aether löslich.

**Dimethylparabansäure, Cholestrophan**  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}_3$ , Schmp.  $145^\circ$ , Sdep.  $276^\circ$ , wird aus Thein durch Oxydation und aus parabansaurem Silber durch Jodmethyl erhalten.

**Oxalursäure**  $\text{NH}_2\text{CO.NHCO.CO}_2\text{H}$ , wird durch Einwirkung von Brom auf Parabansäure erhalten. Sie bildet ein schwerlösliches kristallinisches Pulver. Beim Kochen mit Alkalien oder Wasser zerfällt sie in Harnstoff und Oxalsäure; beim Erhitzen mit  $\text{POCl}_3$  auf  $200^\circ$  wird sie wieder in Parabansäure übergeführt.

Abkömmlinge der Oxalursäure. Das Ammoniumsalz  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{NH}_4$  und das Silbersalz  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Ag}$  kristallisieren in glänzenden Nadeln. Der Aethylester  $\text{NH}_2\text{CO.NH.CO.CO.OC}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $177^\circ$ , wird aus dem Silbersalz mit  $\text{J}_2\text{C}_2\text{H}_5$  und synthetisch aus Harnstoff und Aethyloxalursäure-

chlorid erhalten. Oxaluramid, Oxalan  $\text{NH}_2\text{CO.NHCOCONH}_2$  entsteht aus Oxalursäureester mit  $\text{NH}_3$  und beim Schmelzen von Harnstoff mit Oxaminsäureester.

**Oxalylguanidin**  $\text{HN} \begin{array}{c} \text{NHCO} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NHCO} \end{array}$  aus Oxalester und Guanidin (B. 26, 2552; 27, R. 164).

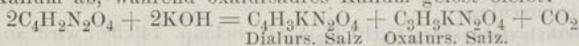
**Malonylharnstoff, Barbitursäure**  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHCO} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NHCO} \end{array} \text{CH}_2$  entsteht aus Alloxantin (S. 492) beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure und aus Dibrombarbitursäure durch Einwirkung von Natriumamalgam. Synthetisch wird er durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff mit  $\text{POCl}_3$  auf  $100^\circ$  gebildet. Er krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in grossen Prismen und wird beim Kochen mit Alkalien in Malonsäure und Harnstoff gespalten.

Im Malonylharnstoff kann ähnlich wie in der Malonsäure der Wasserstoff der Gruppe  $\text{CH}_2$  leicht durch Brom,  $\text{NO}_2$  und die Isonitrosogruppe ersetzt werden. Auch in seinen Salzen sind die Metalle an Kohlenstoff gebunden und können durch Alkyle vertreten werden (B. 14, 1643; 15, 2846).

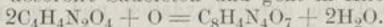
Fügt man zu der Lösung von Barbitursäure in Ammoniak Silbernitrat, so wird das Silbersalz  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_3$  als weisser Niederschlag gefällt, aus welchem mittelst Methyljodid  $\alpha$ -Dimethylbarbitursäure  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH.CO} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NH.CO} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$  gebildet wird. Letztere krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt noch nicht bei  $200^\circ$  und sublimirt leicht. Beim Kochen mit Alkalien wird sie in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Dimethylmalonsäure zerlegt. Die mit ihr isomere  $\beta$ -Dimethylbarbitursäure  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \text{CO} \text{CH}_2$  entsteht aus Malonsäure und Dimethylharnstoff mittelst  $\text{POCl}_3$  und schmilzt bei  $123^\circ$ .

**Malonylguanidin**  $\text{NH} \begin{array}{c} \text{NH.CO} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NH.CO} \end{array} \text{CH}_2$ , aus Malonsäureester und Guanidin (B. 26, 2553), liefert analoge Abkömmlinge wie der Malonylharnstoff.

**Tartronylharnstoff, Dialursäure**  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH.CO} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NH.CO} \end{array} \text{CHOH}$  entsteht durch Reduction von Mesoxalylharnstoff (Alloxan) mit Zink und Salzsäure, und von Dibrombarbitursäure mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Fügt man zu der wässrigen Lösung von Alloxan etwas  $\text{CNH}$  Säure und Kaliumcarbonat, so scheidet sich dialursäures Kalium ab, während oxalursäures Kalium gelöst bleibt:



Die Dialursäure krystallisirt in Nadeln oder Prismen, reagirt stark sauer und bildet Salze mit 1 oder 2 Aeq. der Metalle. An der Luft färbt sie sich roth, absorbirt Sauerstoff und geht in Alloxantin über:



**Nitrobarbitursäure, Dilürsäure**  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHCO} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NHCO} \end{array} \text{CH}_2\text{NO}_2$  entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Barbitursäure und durch Oxydation von Violursäure (B. 16, 1135). Sie krystallisirt mit  $3\text{H}_2\text{O}$  und vermag 3 Wasserstoffatome gegen Metalle auszutauschen.

**Amidobarbitursäure, Uramil, Dialuramid, Murexan**  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH.CO} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NH.CO} \end{array} \text{CHNH}_2$  entsteht durch Reduction von Nitro- und Isonitrosobarbitursäure mit  $\text{HJ}$  Säure, durch Kochen von Thionursäure mit Wasser, und wird aus Alloxantin beim Kochen mit Salmiaklösung gewonnen. Das Alloxan bleibt in Lösung, während Uramil sich abscheidet. Es löst sich wenig in heissem Wasser und krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln,

die sich an der Luft roth färben. Beim Kochen der Lösung mit Ammoniak entsteht Murexid (S. 493). Durch Salpetersäure wird Uramil in Alloxan verwandelt.

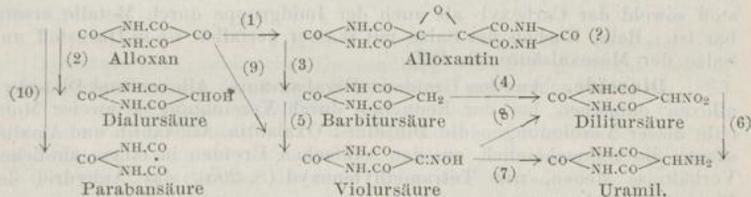
**Pseudoharnsäure**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{matrix} \text{C} \text{NHCONH}_2$ . Das Ammoniumsalz dieser mit der Harnsäure isomeren Verbindung entsteht aus Uramil und Harnstoff bei 180°, das Kaliumsalz aus Uramil oder aus Murexid mit Kaliumcyanat.

**Alloxan, Mesoxalylharnstoff**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch gemässigte Oxydation von Harnsäure oder Alloxantin mit Salpetersäure, Chlor oder Brom.

Das Alloxan krystallisirt aus warmem Wasser mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O in grossen glänzenden rhombischen Prismen, die an der Luft unter Abscheidung von 3H<sub>2</sub>O verwittern; das letzte Mol. Wasser ist, ähnlich wie in der Mesoxalsäure, fester gebunden (vgl. S. 482) und entweicht erst bei 150°.

Es ist in Wasser leicht löslich, reagirt stark sauer und besitzt einen unangenehmen Geschmack. Die Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth. Eisenoxydsalze färben die Lösung tief indigoblau. Fügt man zur wässrigen Lösung etwas CNH Säure und Ammoniak, so zerfällt das Alloxan in CO<sub>2</sub>, Dialursäure und Oxaluramid (S. 490), das sich als weisser Niederschlag abscheidet (Reaction auf Alloxan).

Das Alloxan bildet den Ausgangspunkt für die Gewinnung zahlreicher Umwandlungsproducte (Baeyer, A. 127, 1, 199; 130, 129), die theilweise vor dem Alloxan zu erwähnen waren, theilweise im Anschluss an dasselbe abzuhandeln sind. Diese genetischen Beziehungen werden durch das nachfolgende Schema zum Ausdruck gebracht:



(1) Durch Reductionsmittel, wie HJ Säure (SnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Zn und HCl Säure) wird das Alloxan in der Kälte in *Alloxantin* (S. 492), (2) beim Erwärmen in *Dialursäure* (S. 490) übergeführt. (3) Alloxantin geht beim Erwärmen mit conc. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> in *Barbitursäure* (S. 490), (4) diese mit rauchender Salpetersäure in *Dilitursäure* (S. 490), (5) mit Kaliumnitrit in *Violursäure* (S. 492) über. (6) (7) Durch Reduction von Dilitursäure und Violursäure entsteht *Uramil* (S. 490). (8) Durch Oxydation von Violursäure wird Dilitursäure erhalten. (9) Aus Alloxan bildet sich mit NH<sub>2</sub>OH sein Oxim, die Violursäure. (10) Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Alloxan zu *Parabansäure* (S. 489) und CO<sub>2</sub> oxydirt.

Mit den primären Alkalisulfiten vereinigt sich Alloxan, ähnlich der Mesoxalsäure, zu krystallinischen Verbindungen, wie C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SO<sub>3</sub>KH + H<sub>2</sub>O. Das reine Alloxan hält sich unverändert, bei Gegenwart von wenig

Salpetersäure aber wird es in Alloxantin verwandelt. Durch Alkalien, Kalk oder Barytwasser wird es schon in der Kälte in Alloxansäure übergeführt. Die wässrige Lösung zersetzt sich allmählich, schneller beim Kochen, in Alloxantin, Parabansäure und  $\text{CO}_2$ . Ueber die Einwirkung von *o*-Diaminen auf Alloxan vgl. B. 26, 540, von Pyrazolonderivaten s. A. 255, 230.

**Dibrombarbitursäure**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHCO} \\ \text{NHCO} \end{matrix} \text{CBr}_2$  entsteht durch Einwirkung von Brom auf Barbitursäure, auf Nitro-, Amido- und Isonitrosobarbitursäure.

**Isonitrosobarbitursäure, Violursäure**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHCO} \\ \text{NHCO} \end{matrix} \text{C}=\text{NOH}$ , das Oxim des Alloxans, das erste „Ketoxim“, das bekannt wurde, entsteht sowohl aus Barbitursäure mit Kaliumnitrit, als aus Alloxan mit Hydroxylamin. Die Violursäure bildet mit Metallen blau-, violett- und gelbgefärbte Salze. Sie zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Harnstoff und Isonitrosomalonsäure (S. 483).

**Alloxanphenylhydrazon** schmilzt unter Zers. bei  $295-300^0$  (B. 24, 4140).

**Thionursäure**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHCO} \\ \text{NHCO} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ , Sulfamidobarbitursäure, entsteht aus Isonitrosobarbitursäure und aus Alloxan beim Erwärmen mit Ammoniumsulfid.

**Methylalloxan**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{N(CH}_3\text{)} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CO} \text{CO}$  entsteht durch Oxydation von Methylharnsäure. **Dimethylalloxan**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{N(CH}_3\text{)} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{matrix} \text{CO} \text{CO}$  wird durch Einwirkung von  $\text{ClO}_3\text{K}$  und  $\text{HCl}$  Säure auf Thein und durch Oxydation von Tetramethylalloxantin erhalten. Durch Kochen mit Salpetersäure liefern sie Methyl- und Dimethylparabansäure.

**Alloxansäure**  $\text{NH}_2\text{CO.NH.CO.CO.CO}_2\text{H}$ . Das Baryumsalz  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung von warmem Barytwasser auf Alloxan. Durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewinnt man aus dem Baryumsalz die freie Alloxansäure, eine strahlig krystallinische, leicht lösliche Masse. Sie stellt eine zweibasische Säure dar, indem der Wasserstoff sowohl der Carboxyl- als auch der Imidgruppe durch Metalle ersetzbar ist. Beim Kochen der Salze mit Wasser zerfallen sie in Harnstoff und Salze der Mesoxalsäure (S. 482).

**Diureide.** Aus den Ureiden: Parabansäure, Alloxan und Dimethylalloxan entstehen bei der Reduction durch Vereinigung je zweier Moleküle dieser Verbindungen die Diureide: Oxalantin, Alloxantin und Amalinsäure, die wahrscheinlich zu den einfachen Ureiden in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie Tetramethylenoxyd (S. 295), das Anhydrid des Pinakons, zu Aceton.

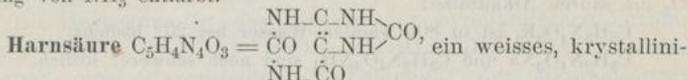
**Oxalantin, Leucotursäure**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$  entsteht aus Parabansäure durch Reduction.

**Alloxantin**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{CO.NH} \\ \text{CO.NH} \end{matrix} \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$  (?) entsteht 1) aus Alloxan durch Reduction mit  $\text{SnCl}_2$ , Zink und Salzsäure oder  $\text{H}_2\text{S}$ ; 2) durch Vereinigung von Alloxan mit Dialursäure; 3) aus Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure (A. 147, 367). Es krystallisirt aus heissem Wasser mit  $3\text{H}_2\text{O}$  in kleinen harten Prismen und färbt sich in ammoniakhaltiger Luft roth. Die Lösung reagirt sauer, wird durch Eisenchlorid und Ammoniak tief blau gefärbt und giebt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag, der beim Kochen in ein Gemenge der Baryumsalze von Alloxansäure und Dialursäure verwandelt wird. Kocht man Alloxantin mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es in das Ammoniumsalz der Hydurilsäure  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  über.

**Tetramethylalloxantin, Amalinsäure**  $C_8(CH_3)_4N_4O_7$  entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chlorwasser auf Thein, oder leichter durch Reduction von Dimethylalloxan (S. 492) mittelst Schwefelwasserstoff (A. 215, 258). Sein Verhalten gleicht dem des Alloxans.

**Purpursäure**  $C_8H_5N_5O_6$  ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen durch Mineralsäuren sogleich in Alloxan und Uramil zerfällt. Ihr Ammoniumsalz  $C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$  stellt das als Farbstoff angewandte Murexid dar. Dasselbe entsteht: 1) beim Erhitzen von Alloxantin auf  $100^\circ$  in Ammoniakgas; 2) beim Mengen ammoniakalischer Lösungen von Alloxan und Uramil; 3) beim Eindampfen von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure und Uebergiessen des Rückstandes mit Ammoniak (Murexidreaction).

Das Murexid krystallisirt mit 1 Mol.  $H_2O$  in vierseitigen Tafeln oder Prismen von goldgrüner Farbe und löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. In Kalilauge löst es sich mit dunkelblauer Farbe; beim Kochen wird die Lösung unter Entwicklung von  $NH_3$  entfärbt.



ein weisses, krystallinisches sandiges Pulver, wurde 1776 von Scheele in Harnsteinen entdeckt. Sie findet sich im Muskelsafte, Blut und Harn namentlich der Fleischfresser, während die pflanzenfressenden Thiere meist Hippursäure abcheiden; ferner in den Excrementen der Vögel, Schlangen und Insecten. Beim Stehen von Harn an der Luft scheidet sich Harnsäure aus; in krankhaften Zuständen geschieht das auch im Organismus (Bildung von Harnsteinen und Gelenkverdickungen).

**Geschichte.** 1826 zeigten Liebig und Wöhler, dass sich von der Harnsäure aus zahlreiche Umwandlungsproducte gewinnen lassen, deren Constitution und damit ihre Beziehungen zueinander Baeyer 1863 und 1864 grossentheils aufklärte. Im Anschluss an Versuche von A. Strecker stellte alsdann Medicus 1875 die oben mitgetheilte Structurformel für die Harnsäure auf. Gestützt wurde diese Formel 1882 durch E. Fischer's Untersuchung der methylirten Harnsäure.

Bestätigt wurden die auf analytischem Wege gewonnenen Ergebnisse durch den von R. Behrend und O. Roosen 1888 ausgeführten Aufbau der Harnsäure, bei dem sie vom Acetessigester und Harnstoff ausgingen (S. 495). Die vorher (1882—1887) von Horbaczewski bei hoher Temperatur mit sehr geringer Ausbeute bewirkten Synthesen der Harnsäure: nämlich durch Zusammenschmelzen von Glycocoll, Trichlormilchsäureamid u. a. m. mit Harnstoff, gestatteten keinen Rückschluss auf die Constitution.

**Darstellung.** Man stellt die Harnsäure aus Guano oder aus Schlangensexcrementen dar.

**Eigenschaften.** Die Harnsäure bildet kleine Krystall-

schuppen. Sie ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser; 1 Th. braucht zur Lösung 10000 Th. Wasser von 18,5°, 1800 Th. von 100°. Anwesenheit von Salzen, wie Natriumphosphat und Borax, erhöht sehr die Löslichkeit. Aus der Lösung in conc. Schwefelsäure wird sie durch Wasser wieder ausgefällt. Dampft man Harnsäure mit etwas Salpetersäure zur Trockne ein, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der durch Ammoniak purpurroth, durch Kali- und Natronlauge violett gefärbt wird (Murexidreaction, S. 493). Beim Erhitzen zerfällt die Harnsäure in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , Harnstoff und Cyanursäure.

Salze. Die Harnsäure ist eine schwache zweibasische Säure. Ihre sauren Alkalisalze entstehen durch Behandlung mit Alkalicarbonaten und sind schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden durch Auflösen der Harnsäure in Alkaliläugen erhalten. Aus diesen Lösungen fällt  $\text{CO}_2$  die sauren Alkalisalze:

$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{K}$ , ist in 800 Theilen Wasser bei 20° löslich;

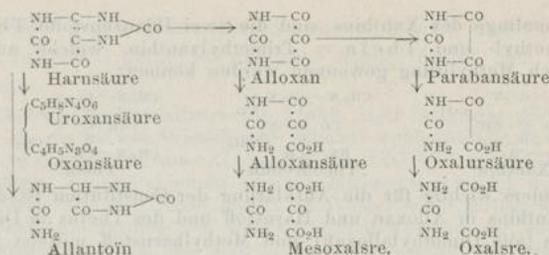
$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{Na}$  und  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{NH}_4$  sind noch schwerer löslich.

Leichter löslich ist das saure Lithionsalz (Lipowitz), nämlich in 368 Theilen Wasser von 19° (A. 122, 241), weshalb man lithionhaltige Mineralwasser bei Leiden anwendet, welche auf die Ablagerung von Harnsäure zurückzuführen sind. Weit übertroffen wird das Lithionsalz durch das Piperazinsalz der Harnsäure  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{NH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{NH}$  (Finzelberg), welches sich in 50 Theilen Wasser von 17° auflöst (B. 23, 3718).

Methylharnsäuren entstehen aus harnsauren Bleisalzen mit Jodmethyl und zwar lassen sich vier Methylgruppen in die Harnsäure einführen, von denen sich nachweisen lässt, dass sie sämmtlich an Stickstoff gebunden sind, woraus folgt, dass die Harnsäure 4 NH Gruppen enthält (E. Fischer, B. 17, 1784).

### Die Oxydation der Harnsäure.

Durch Oxydation der Harnsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure entstehen Mesoxalylharnstoff oder Alloxan und Oxalylharnstoff oder Parabansäure. Durch gemässigte Oxydation, bei der Einwirkung kalter Salpetersäure oder von Kaliumchlorat und Salzsäure, zerfällt die Harnsäure in Mesoxalylharnstoff und Harnstoff. Lässt man Kaliumpermanganat auf die Harnsäure einwirken, so entsteht Allantoin. Oxydirt man die Harnsäure durch Einwirkung von Luft auf ihre alkalische Lösung, so bilden sich Uroxansäure  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_6$  und Oxonsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$ , zwei Verbindungen, deren Constitution noch nicht mit voller Sicherheit aufgeklärt ist. Diese Reactionen stellt das folgende Schema dar, in welches auch die Aufspaltung des Alloxans und der Parabansäure aufgenommen ist:

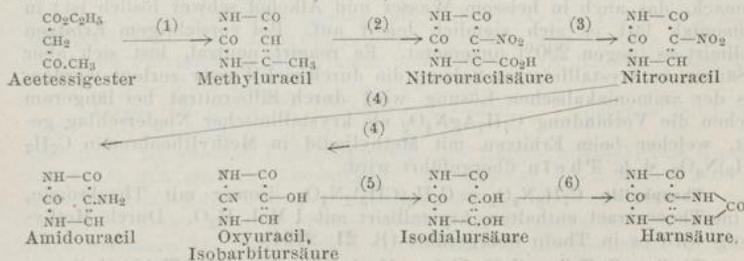


Von den beiden isomeren Monomethylharnsäuren liefert die eine bei der Oxydation: Monomethylalloxan und Harnstoff, die andere Alloxan und Monomethylharnstoff (E. Fischer) Reactionen, die leicht verständlich sind unter Annahme der obigen Constitutionformel der Harnsäure (E. Fischer, B. 17, 1785).

Die Harnsäure ist das Diureid der hypothetischen Verbindung:  $\text{CO}=\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{C}(\text{OH})_2=\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , der Pseudiform des noch nicht dargestellten Halbaldehyds der Mesoxalsäure:  $\text{CHO}\text{CO}_2\text{H}$ .

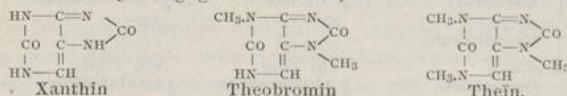
**Aufbau der Harnsäure aus Acetessigester.**

(1) Acetessigester und Harnstoff verbinden sich miteinander zu  $\beta$ -Uramidocrotonsäureester, der bei der Verseifung mit Kalilauge eine Säure liefert, welche in freiem Zustand unter Abspaltung von Wasser in ein cyclisches Ureid: das *Methyluracil* übergeht. (2) Aus diesem entsteht mit Salpetersäure die *Nitrouracilcarbonsäure*, (3) deren Kaliumsalz beim Kochen mit Wasser ein Molecül Kohlensäure abspaltet und sich in das Kaliumsalz des *Nitrouracils* verwandelt. (4) Daraus entstehen bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure theils *Amidouracil*, theils *Oxyuracil* oder *Isobarbitursäure*. (5) Letztere wird durch Bromwasser zu *Isodialursäure* oxydirt und diese bildet (6) beim Erhitzen mit Harnstoff und Schwefelsäure: Harnsäure (A. 251, 235).



Anhang. In naher Beziehung zur Harnsäure stehen Guanin, Xanthin, Hypoxanthin und Carnin, welche, gleich der Harnsäure, als Producte des rückschreitenden Stoffwechsels im thierischen Organismus vorkommen; Xanthin und Hypoxanthin finden sich auch im Theeextract.

Methylabkömmlinge des Xanthins sind die zwei Pflanzenstoffe Theobromin = Dimethyl- und Thein = Trimethylxanthin, welche auch aus Xanthin durch Methylierung gewonnen werden können:



Besonders wichtig für die Aufklärung der Constitution der Constitution ist die Spaltung des Xanthins in Alloxan und Harnstoff und des Theins in Dimethylparabansäure (aus Dimethylalloxan) und Methylharnstoff mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure.

Das Guanin wird durch salpetrige Säure in Xanthin übergeführt und gibt durch Spaltung Guanidin  $(\text{NH}_2)_2\text{C}:\text{NH}$  (S. 402); es ist daher als Xanthin aufzufassen, in welchem an Stelle eines Harnstoffrestes sich ein Guanidinrest befindet, d. h. der Sauerstoff einer CO Gruppe durch Imid NH vertreten ist.

Das Adenin steht zum Hypoxanthin in einem ähnlichen Verhältniss wie das Guanin zu dem Xanthin, indem es durch salpetrige Säure in Hypoxanthin übergeführt wird.

**Xanthin**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$  findet sich in geringer Menge in vielen thierischen Secreten, so im Harn, im Blut, in der Leber, in einigen Harnsteinen; ferner auch im Theeextract. Es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guanin (A. 215, 309). Es bildet eine weisse amorphe Masse, die in kochendem Wasser etwas löslich ist und mit Säuren und Basen Verbindungen eingeht. Es löst sich leicht in kochendem Ammoniak; aus der Lösung fällt Silbernitrat die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_2\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Die entsprechende Bleiverbindung wird beim Erhitzen mit Methyljodid auf  $100^\circ$  in Theobromin (Dimethylxanthin) übergeführt. Beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure wird Xanthin (analog dem Thein, s. u.) in Alloxan und Harnstoff gespalten.

**Theobromin, Dimethylxanthin**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$  findet sich in den Cacaobohnen von *Theobroma Cacao* und entsteht künstlich durch Methylierung von Xanthin (s. o.).

Das Theobromin bildet ein krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, das auch in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist; in Ammoniak löst es sich ziemlich leicht auf. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es (gegen  $290^\circ$ ) unzersetzt. Es reagirt neutral, löst sich aber in Säuren zu krystallinischen Salzen, die durch viel Wasser zerlegt werden. Aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Silbernitrat bei längerem Kochen die Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_7\text{AgN}_4\text{O}_2$  als krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher beim Erhitzen mit Methyljodid in Methyltheobromin  $\text{C}_7\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{N}_4\text{O}_2$ , d. h. Thein übergeführt wird.

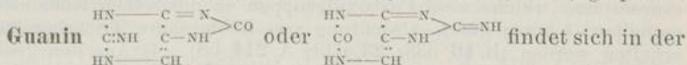
**Theophyllin**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$ , isomer mit Theobromin, ist im Theeextract enthalten, krystallisirt mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch Methylierung wird es in Thein übergeführt (B. 21, 2164).

**Thein, Caffein**,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ , Methyltheobromin, Trimethylxanthin (s. o.), findet sich in den Blättern und Bohnen des Caffeebaumes ( $\frac{1}{2}$  pct.), im Thee (2—4 pct.), im Paraguay-Thee (von *Ilex paraguayensis*), in der Guarana, einer aus den Früchten von *Paulli-*

nia sorbilis gewonnenen Masse (gegen 5 pct.) und in den Colanüssen (gegen 3 pct.). In geringer Menge findet sich Thein auch im Cacao.

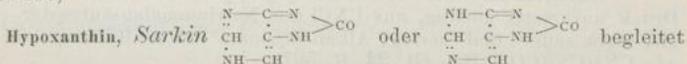
Das Thein krystallisirt mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O in langen seidenglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich sind. Bei 100° verliert es das Krystallwasser, schmilzt bei 225° und sublimirt bei höherer Temperatur. Es besitzt einen schwach bitteren Geschmack und bildet mit starken Mineralsäuren Salze, die durch Wasser leicht zerlegt werden. Verdampft man die Lösung von wenig Thein in Chlorwasser, so hinterbleibt ein rothbrauner Fleck, der sich in Ammoniakwasser mit schön violetter Farbe löst.

Durch Natronlauge wird das Thein in **Caffeidincarbonsäure** C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O. CO<sub>2</sub>H übergeführt, welche leicht in CO<sub>2</sub> und **Caffeidin** C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O zerfällt (B. 16, 2309). Ueber weitere Derivate des Theins (Apocaffein, Cafursäure, Caffolin) s. A. 215, 261; 228, 141. Durch Chlorwasser wird Thein in Dimethylalloxan (S. 492) und Methylharnstoff (S. 391) gespalten.

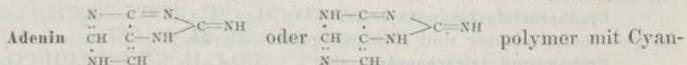


findet sich in der Pankreasdrüse einiger Thiere und besonders reichlich im Guano.

Das Guanin bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches amorphes Pulver. Es verbindet sich mit 1 und 2 Aeq. der Säuren zu krystallinischen Salzen, wie C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O.2HCl. Auch mit Basen bildet es krystallinische Verbindungen. Silbernitrat fällt aus der salpetersauren Lösung einen krystallinischen Niederschlag von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O.NO<sub>3</sub>Ag. Durch salpetrige Säure wird das Guanin in Xanthin übergeführt. Durch Kaliumchlorat und Salzsäure wird es in Parabansäure, Guanidin und CO<sub>2</sub> zerlegt (S. 496).



begleitet im thierischen Organismus fast stets das Xanthin, von welchem es sich besonders durch die Schwerlöslichkeit des HCl Salzes unterscheidet. Es bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln und löst sich in Alkalien und Säuren. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat die Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O + H<sub>2</sub>O. Das Dimethylhypoxanthin spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Methylamin und Sarkosin (S. 350) (B. 26, 1914).



polymer mit Cyanwasserstoff, ist aus den Pankreasdrüsen des Rindes abgeschieden worden und findet sich auch im Theeextract. Krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 54° durch Wasserverlust weiss werden. Durch salpetrige Säure wird es in Hypoxanthin übergeführt, durch Salzsäure bei 180–200° in Glyeocoll, NH<sub>3</sub>, Ameisensäure und CO<sub>2</sub> gespalten (B. 23, 225; 26, 1914).

**Carnin** C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O + H<sub>2</sub>O ist im Fleischextracte aufgefunden worden. Es ist ein in heissem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver und bildet mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung. Durch Bromwasser oder Salpetersäure entsteht aus ihm Sarkin.

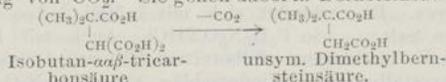
## 13. Tricarbonsäuren.

## A. Paraffintricarbonsäuren.

a) Tricarbonsäuren mit zwei oder drei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom.

Bildungsweisen. 1a) Aus den Natriumverbindungen der Malonsäureester  $\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{R}')_2$  und der Alkylmalonsäureester  $\text{R}'\text{.CNa}(\text{CO}_2\text{R}')_2$  durch Einwirkung von Halogenfettsäureestern, z. B. Chlorkohlensäureester, Chloressigester,  $\alpha$ -Brompropionsäureester,  $\alpha$ -Brombuttersäure-,  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester. 1b) Die aus dem Natriummalonsäureester so entstehenden Tricarbonsäureester, welche noch ein Wasserstoff der  $\text{CH}_2$  Gruppe des Malonsäureesters enthalten, können von Neuem mit Natrium und Jodalkylen behandelt werden. Sie liefern alsdann dieselben Ester, welche man von den Monalkylmalonsäureestern ausgehend gewinnt. 2) Durch Addition von Natriummalonsäureester an Olefincarbonsäureester, z. B. Crotonsäureester (B. 24, 2888). 3) Auch durch schrittweise Verseifung von Tetracarbonsäureestern, welche zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom enthalten, können durch Abspaltung von Kohlensäure Tricarbonsäureester erhalten werden (B. 16, 333; 23, 633; A. 214, 58). 4) Aus den geeigneten Ketontricarbonsäureester durch Erhitzen (B. 27, 797) unter  $\text{CO}$  Verlust.

Wie die Malonsäure, so zerfallen diese Tricarbonsäuren leicht unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$ . Sie gehen dabei in Bernsteinsäuren über, z. B.:



Formyl- oder Methantricarbonsäureester  $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , Schmp. 29<sup>0</sup>, Sdep. 253<sup>0</sup>, aus Natriummalonsäureester und  $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (B. 21, R. 531).

Cyanmalonsäureester  $\text{CH}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , unter stark vermindertem Druck unzerstört flüchtig, aus  $\text{CNCl}$  und Natriummalonsäureester. Er reagiert stark sauer und zerlegt Alkalicarbonat unter Bildung von Salzen wie  $\text{CNa}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (B. 22, R. 567).

Aethenyl- oder Aethantricarbonsäureester  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{.CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep. 278<sup>0</sup>. Durch Chlor entsteht aus ihm der Chloraethantricarbonsäureester  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , welcher gegen 290<sup>0</sup> siedet und beim Kochen mit Salzsäure in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ , Alkohol und Fumarsäure (S. 448) zerfällt; beim Verseifen mit Alkalien zerfällt er in  $\text{CO}_2$  und inactive Aepfelsäure (S. 474) (A. 214, 44).

Cyanbernsteinsäuremethylester  $(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{.CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{CH}_3$ , aus Cyanessigsäuremethylester und Chloressigester (B. 24, R. 557).

Propan- $\alpha\alpha\beta$ -tricarbonsäureester  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{.CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep. 270<sup>0</sup>. Die freie Säure, isomer mit Tricarballylsäure (S. 499), schmilzt bei 146<sup>0</sup> und zerfällt in  $\text{CO}_2$  und Brenzweinsäure (S. 436).

Propan- $\alpha\beta\beta$ -tricarbonsäureester  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{.C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep. 273<sup>0</sup>.

n-Butan- $\alpha\alpha\beta$ -tricarbonsäureester  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{.CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep. 278<sup>0</sup>.

n-Butan- $\alpha\beta\beta$ -tricarbonsäureester  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{.C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep. 281<sup>0</sup>.

Isobutan- $\alpha\alpha\beta$ -tricarbonsäureester  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{.CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep. 277<sup>0</sup> u. s. w. vgl. B. 23, 648.

b) Tricarbonsäuren mit Carboxylgruppen an drei Kohlenstoffatomen.

Es sind zahlreiche Vertreter dieser Körperklasse durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus Tetra- und Pentacarbonsäuren erhalten worden, welche ein oder zwei Paare von  $\text{CO}_2\text{H}$  Gruppen an demselben Kohlenstoffatom enthalten (B. 24, 307, 2889; 25, R. 746).

**Tricarballysäure**  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$ , Schmp. 162 bis  $164^\circ$ , in Wasser leicht lösliche Prismen, kommt in den unreifen Runkelrüben vor und findet sich im Absatz der Vacuumpfannen der Rübenzuckerfabrikation. Sie entsteht 1) durch Reduction von Aconitsäure (S. 500) und Citronensäure (S. 510). 2) Synthetisch aus Allyltribromid  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  mit CNK und Zersetzung des Tricyanides mit Kalilauge. Ferner aus einer Reihe synthetisch bereiteter Verbindungen durch Spaltungsreactionen: 3) Aus Diallylessigsäure (S. 285) durch Oxydation. 4) Aus Acetyltricarballysäureester (S. 511) durch Verseifung (B. 23, 3756). 5) Aus Propan- $\alpha\beta\gamma$ - und  $\alpha\beta\gamma$ -tetracarbonsäureester (S. 512) (B. 24, 307, 2889). 6) Aus Propan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -pentacarbonsäureester (S. 518) durch Abspaltung von  $2\text{CO}_2$  (B. 25, R. 746).

Silbersalz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{Ag}_3$ . Calciumsalz  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6)_2\text{Ca}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , schwer löslich. Trimethylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6(\text{CH}_3)_3$ , Sdep.  $150^\circ$  (13 mm). Trichlorid  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COCl})_3$ , Sdep.  $140^\circ$  (14 mm) (B. 22, 2921). Anhydridsäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5$ , Schmp.  $131-132^\circ$  (B. 24, 2890). Triamid  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CONH}_2)_3$ , Schmp.  $206^\circ$ . Amidimid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ , Schmp.  $173^\circ$  (B. 24, 600).

**Camphoronsäure**,  $\alpha\alpha$ -Trimethyltricarballysäure. 
$$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

schmilzt bei  $135^\circ$ , unter Umwandlung in die bei  $205^\circ$  (12 mm) siedende Anhydridsäure, wird neben Camphersäure (s. d.) durch Oxydation von Campher mit Salpetersäure erhalten und zersetzt sich durch Erhitzen in Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Isobuttersäure,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Kohle. Die Erkenntniss der Constitution der Camphoronsäure ist für die Aufklärung der Constitution des Camphers von grundlegender Bedeutung geworden (B. 26, 3047).

Baryumsalz  $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{Ba}_3$ , in heissem Wasser schwer löslich. Mono-, Di- und Triäthylester sind bekannt. Anhydridsäure  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ , Schmp. 134 bis  $136^\circ$ . Anhydridsäure-äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Homologe Tricarballysäuren:  $\alpha$ -Methyl-, zwei Modificationen, Schmp.  $180^\circ$  und  $134^\circ$ ;  $\beta$ -Methyl-, Schmp.  $164^\circ$ ;  $\alpha$ -Äthyl-, Schmp. 147 bis  $148^\circ$ ;  $\alpha$ -n-Propyl-, Schmp.  $151-152^\circ$ ;  $\alpha$ -Isopropyl-tricarballysäure, Schmp.  $161-162^\circ$  (B. 24, 2887).

$\alpha\beta\delta$ -Butantricarbonsäure, Schmp.  $116-120^\circ$ .  $\alpha\gamma\epsilon$ -Pentantricarbonsäure, Schmp.  $106-107^\circ$  (B. 24, 284).

## B. Olefintricarbonsäuren.

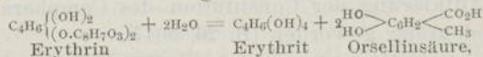
**Aconitsäure**  $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} \end{array}$  schmilzt bei 191° und zersetzt sich dabei in CO<sub>2</sub> und Itaconsäureanhydrid (S. 456). Die Aconitsäure ist isomer mit der Trimethyltricarbonsäure, sie findet sich in verschiedenen Pflanzen, so im Eisenhut (*Aconitum Napellus*), in *Equisetum fluviatile*, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe. Sie entsteht aus der Citronensäure (S. 510) beim raschen Erhitzen für sich oder mit conc. HCl Säure oder Schwefelsäure (B. 20, R. 254). Synthetisch wurde die Aconitsäure durch Spaltung des synthetisch gewonnenen Condensationsproductes von 2 Mol. Oxalester und 2 Mol. Essigester  $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{R}' \quad \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{R}' \quad \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{CH} = \text{C} - \text{CH} - \text{CO} \end{array}$  mit Alkali erhalten (B. 24, 120), sowie durch Spaltung des Additionsproductes von Natriummalonsäureester an Acetylendicarbonsäureester (J. pr. Ch. [2], 49, 20). Sie ist in Wasser leicht löslich und wird durch nascirenden Wasserstoff in Tricarbaldehydsäure umgewandelt.

**Calciumsalz** (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O, schwer löslich. **Trimethylester** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sdep. 161° (14mm) aus Acetylcitronensäuretrimethylester (B. 18, 1954) durch Destillation, aus Aconitsäure, Methylalkohol und HCl (B. 21, 669). **Triamid** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(CONH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, wird durch Säuren in Citrazinsäure (S. 510) umgewandelt (B. 22, 1078, 3054; 23, 831).

## VI. Vierwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

## 1. Vierwerthige Alkohole.

**Erythrit**, *Erythroglucin*, *Phycit* CH<sub>2</sub>OH[CHOH]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, Schmp. 126°, Sdep. 330°, kommt im freien Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris* vor. Als Erythrin oder Orsellinsäure-erythritester findet er sich in vielen Flechten und einigen Algen, namentlich in *Rocella Montagnèi*, und wird aus dem Ester durch Verseifen mit Natronlauge oder Kalkmilch gewonnen:



Vom *Divinyl* CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH<sub>2</sub> (S. 93) ausgehend, das aus Aethylen und Acetylen bei dunkler Rothglut entsteht, wurde der Erythrit synthetisch dargestellt durch schrittweise Umwandlung der Bromadditionsproducte des Divinyls in den Tetraacetylerythrit (B. 26, R. 314).

**Eigenschaften und Umwandlungen.** Der Erythrit bildet grosse quadratische Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind; in Alkohol ist er schwer löslich, in Aether unlöslich. Gleich allen mehrwerthigen Alkoholen besitzt er einen süssen Geschmack. Beim Erwärmen mit HJ

Säur  
gemä  
durch  
über.

Tetra  
(OH)<sub>2</sub>  
/ O  
CH<sub>2</sub>-CH  
dem D  
die sic  
er sich  
zu der

hyd u  
penta  
rite w  
erhalte

wahr  
(vgl. C  
dünn  
Schmp  
tionsp

Natriu  
R. 885

Oxale  
nylhy

säure,  
fiessli  
(B. 14  
(CH<sub>2</sub>O

CH<sub>2</sub>(O  
acetess

acetop  
Acetes  
säure  
chlorid  
Die Co  
261).

keto-  
benzol  
(A. 27