

B. Olefintricarbonsäuren.

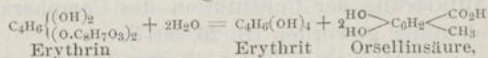
Aconitsäure $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} \end{array}$ schmilzt bei 191° und zersetzt sich dabei in CO₂ und Itaconsäureanhydrid (S. 456). Die Aconitsäure ist isomer mit der Trimethyltricarbonsäure, 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 Tricarbaldehylsäure umgewandelt.

Calciumsalz (C₆H₅O₃)₂Ca₃ + 6H₂O, schwer löslich. **Trimethylester** C₃H₅(CO₂CH₃)₃, Sdep. 161° (14mm) aus Acetylcitronensäuretrimethylester (B. 18, 1954) durch Destillation, aus Aconitsäure, Methylalkohol und HCl (B. 21, 669). **Triamid** C₃H₅(CONH₂)₃, 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* CH₂OH[CHOH]₂CH₂OH, 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 *Roccella Montagnèi*, und wird aus dem Ester durch Verseifen mit Natronlauge oder Kalkmilch gewonnen:



Vom *Divinyl* CH₂=CH-CH=CH₂ (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

Säure wird er zu secundärem Butyljodid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHJCH}_3$ reducirt. Durch gemässigte Oxydation mit Salpetersäure geht er in Erythrose (s. u.), durch stärkere Oxydation in Erythritsäure und Mesoweinsäure (S. 507) über.

Nitroerythrit $\text{C}_4\text{H}_6(\text{ONO}_2)_4$, Schmp. 61° , explodirt durch Stoss heftig. **Tetraacetylerythrit** $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OCOCH}_3)_4$, Schmp. 85° . **Erythritdichlorhydrin** $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, Schmp. 125° , entsteht aus Erythrit mit conc. HCl. **Erythritäther** $\begin{matrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{matrix}$, Sdep. 138° , spec. Gew. 1,113 (18°) wird mit Aetzkali aus dem Dichlorhydrin erhalten und bildet eine stechend riechende Flüssigkeit, die sich dem Aethylenoxyd (S. 294) ähnlich verhält. Mit Wasser verbindet er sich allmählich zu Erythrit, mit 2HCl zu dem Dichlorhydrin, mit 2CNH zu dem Nitril der Dioxydipinsäure u. s. w. (B. 17, 1091).

Pentaerythrit $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, Schmp. $250-255^\circ$, wurde aus Formaldehyd und Acetaldehyd durch Condensation mit Kalk erhalten. **Tetraacetylpentaerythrit** $\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_4$, Schmp. 84° (A. 276, 58). Zwei Hexylerythrite wurden durch Oxydation von Diallyl $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (S. 93) erhalten.

2. Trioxyaldehyde und 3. Trioxyketone: Erythrose, Tetrose, wahrscheinlich ein Gemisch eines Trioxyaldehydes und eines Trioxyketons (vgl. *Glycerose* S. 466) entsteht aus Erythrit durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und liefert das **Phenylerythrosazon** $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 167° (B. 20, 1090), das wahrscheinlich auch aus dem Condensationsproduct des Glycolylaldehydes entsteht (B. 25, 2553).

4. Tetraketone: Tetraacetylaethan $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$, aus Natriumacetylaceton durch Jod (B. 26, R. 887) oder Electrolyse (B. 26, R. 885).

Oxalyldiaceton $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCOCH}_2\cdot\text{COCH}_3$, Schmp. $120-121^\circ$, aus Oxalester und Aceton mit Natriumaethylat (B. 21, 1142), liefert mit Phenylhydrazin ein Dipyrazolderivat (A. 278, 294).

5. Trioxymonocarbonsäuren: Erythroglucinsäure, Trioxybuttersäure $\text{CH}_2\text{OH}\cdot[\text{CHOH}]_2\text{CO}_2\text{H}$, krystallinische zerfliessliche Masse, die aus Erythrit, Mannit (B. 19, 468) und Laevulose (B. 19, 390) durch Oxydation erhalten wurde. **Trioxysisobuttersäure** $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 116° , aus Glycerose mit CNH (B. 22, 106).

6. Dioxyketonmonocarbonsäuren: $\alpha\gamma$ -Aethoxyacetessigester $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. $131-132^\circ$ (14 mm), aus Oxaethylacetessigester (S. 470) mit Natriumaethylat (A. 269, 28) (S. 466).

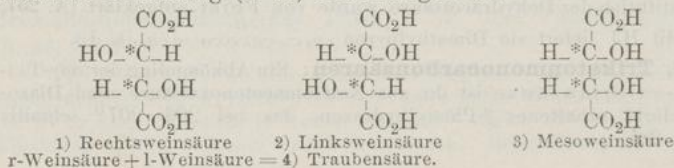
7. Oxydiketonmonocarbonsäuren: Dehydracetsäure, (s) Methyl-(3)-acetylpyronon $\begin{matrix} \text{CO}-\text{O}-\text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH} \end{matrix}$ Schmp. 108° , Sdep. 269° , entsteht aus Acetessigester beim Kochen am Rückflusskühler, aus Dehydracetarbonsäure (A. 273, 186) durch Eindampfen mit Natronlauge und aus Acetylchlorid mit Pyridin. Sie ist isomer mit der Isodehydracetsäure (S. 481). Die Constitution der Dehydracetsäure wurde von Feist aufgeklärt (A. 257, 261). Mit HJ liefert sie Dimethylpyron $\text{CH}_3\cdot\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{C}\cdot\text{CH}_3$ (s. d.).

8. Triketonmonocarbonsäuren: Ein Abkömmling der $\alpha\beta\gamma$ -Triketon-n-valeriansäure ist ihr aus Natriumacetonoxalsäure und Diazobenzolchlorid erhaltenes β -Phenylhydrazon, das bei $206-207^\circ$ schmilzt (A. 278, 285).

9. Dioxydicarbonsäuren.

Weinsäuren oder **Dioxyäthylenbernsteinsäuren**. Man kennt vier Modificationen der Weinsäure, die alle dieselbe Structur besitzen und in einander umgewandelt werden können: 1) Die *gewöhnliche* oder *Rechtsweinsäure* oder *r-Weinsäure*. 2) Die *Linksweinsäure* oder *l-Weinsäure*, die sich durch gleichgrosses, aber entgegengesetztes moleculares Drehungsvermögen unterscheiden. 3) Die *Traubensäure* oder *Paraweinsäure* oder $[d+1]$ *Weinsäure* optisch inactiv, spaltbar in Rechts- und Linksweinsäure, aus denen sie durch Vereinigung auch entsteht; und 4) die optisch inactive nicht spaltbare *Mesoweinsäure* oder *Antiweinsäure* oder *i-Weinsäure*. Bereits in der Einleitung (S. 38) wurde die Isomerie dieser vier Säuren eingehend erörtert. Sie beruht nach der Theorie von van t'Hoff und Le Bel auf dem Vorhandensein von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in der Dioxyäthylenbernsteinsäure. Eine Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom vermag in drei Modificationen aufzutreten, in einer Rechts-Modification, einer Links-Modification und der Vereinigung beider einer spaltbaren inactiven oder $[d+1]$ Modification. Sind mit den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen dieselben Atome oder Atomgruppen in Bindung, ist also die Verbindung symmetrisch gebaut, wie die Dioxyäthylenbernsteinsäure, so kommt zu den drei Modificationen, die eine Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom zu bilden vermag, eine vierte Möglichkeit. Zeigen nämlich die mit dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen — von der Verbindungslinie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aus betrachtet — die entgegengesetzte Reihenfolge wie die mit dem anderen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen, so entsteht eine durch intramolecularen Ausgleich inactive Verbindung. Die von dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom herrührende Wirkung auf das polarisirte Licht wird aufgehoben durch eine gleichgrosse, aber entgegengesetzt gerichtete Wirkung, die das zweite asymmetrische Kohlenstoffatom ausübt.

Die vier asymmetrischen Dioxybernsteinsäuren können demnach durch die folgenden Formeln dargestellt werden, denen eine räumliche Bedeutung (S. 39) unterzulegen ist:

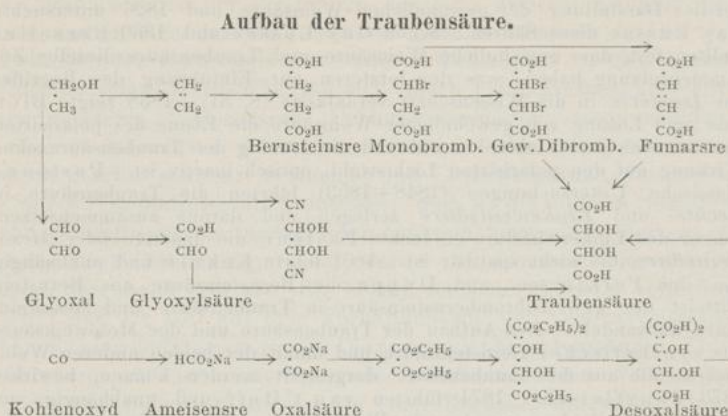


Geschichte. 1769 lehrte Scheele die *gewöhnliche Weinsäure* aus dem Weinstein darstellen. 1822 entdeckte Kestner, ein Weinsäurefabrikant in Thann in den Vogesen, die *Traubensäure* als Nebenproduct bei der Darstellung der gewöhnlichen Weinsäure und 1826 untersuchte Gay Lussac diese Säuren. Schon Gay Lussac und 1830 Berzelius stellten fest, dass gewöhnliche Weinsäure und Traubensäure dieselbe Zusammensetzung haben, was den letzteren zur Einführung des Begriffes der *Isomerie* in die Wissenschaft veranlasste (S. 31). 1838 zeigte Biot, dass eine Lösung von gewöhnlicher Weinsäure die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenkt, während die Lösung der Traubensäure ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, optisch inactiv ist. Pasteur's klassische Untersuchungen (1848—1853) lehrten die Traubensäure in *Rechts-* und *Linksweinsäure* zerlegen und daraus zusammensetzen. Ausser der Linksweinsäure entdeckte Pasteur die inactive oder *Meso-weinsäure*, die nicht spaltbar ist. 1861 lehrte Kekulé und unabhängig von ihm Perkin sen. und Duppa die Bernsteinsäure aus Bernstein mittelst der gew. Dibrombernsteinsäure in Traubensäure und Mesoweinsäure umwandeln. Den Aufbau der Traubensäure und der Mesoweinsäure aus synthetischer Bernsteinsäure und damit der beiden anderen Weinsäuren, die aus der Traubensäure dargestellt werden können, bewirkte 1873 Jungfleisch. 1874 führten van t'Hoff und unabhängig von ihm Le Bel die Isomerie der vier Weinsäuren auf das Vorhandensein von zwei sog. asymmetrischen Kohlenstoffatomen in der symmetrischen Dioxoäthylbernsteinsäure zurück. 1880 und 1881 fanden Kekulé und Anschütz, dass die Traubensäure durch Oxydation der *Fumarsäure* und die inactive oder Mesoweinsäure durch Oxydation der *Maleinsäure* mit Kaliumpermanganat erhalten werden können, wodurch die Isomerie der Weinsäuren mit der Isomerie der beiden ungesättigten Säuren Fumar- und Maleinsäure unmittelbar verknüpft wurde.

1) **Traubensäure**, *Paraweinsäure* $C_4H_6O_4 + H_2O$ findet sich zuweilen neben der gew. Weinsäure im Traubensaft und wird bei der Darstellung der gewöhnlichen Weinsäure gebildet, wenn man die Weinsteinlösungen über freiem Feuer besonders bei Anwesenheit von Thonerde eindampft.

Sie entsteht 1) durch Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mittelst Salpetersäure, sowie von Fumarsäure (B. 13, 2150), Sorbinsäure und Piperinsäure mit Kaliumpermanganat (B. 23, 2772). Synthetisch wird sie ausser durch Oxydation der Fumarsäure auch 2) aus isodibrombernsteinsaurem und dibrombernsteinsaurem Silber beim Kochen mit Wasser, aus dem letzteren Silbersalz neben Mesoweinsäure erhalten (S. 443, 507). Ferner 3) aus Glyoxal mittelst Blausäure und Salzsäure, sowie 4) aus Glyoxylsäure durch Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub neben Glycolsäure (vgl. Pinakonbildung S. 290). 5) Entsteht Traubensäure aus Desoxalsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 100° unter Abspaltung von CO_2 . Für die vier ersten Synthesen bildet demnach der Aethylalkohol, der sich auf verschiedene Weise synthetisch bereiten lässt (S. 121), das

Ausgangsmaterial, für die fünfte das Kohlenoxyd, wie dies das folgende Schema darstellt.



Ausserdem bildet sich Traubensäure beim Vermischen der concentrirten Lösungen gleicher Mengen Rechts- und Linkswensäure (B. 25, 1566) und durch Erhitzen von gewöhnlicher Weinsäure mit Wasser auf 175° neben Mesowensäure.

Eigenschaften. Die Traubensäure krystallisirt in rhombischen Prismen, die in trockener Luft schon bei gew. Temperatur langsam verwitern. Sie ist in Wasser schwerer löslich (1 Th. in 5,8 Th. bei 15°) als die gew. Weinsäure und wirkt in Lösung nicht auf polarisirtes Licht. Beim Erhitzen auf 110° verliert sie das Krystallwasser und schmilzt dann wasserfrei bei 205—206° unter Schäumen. Bei der Oxydation mit MnO_4K liefert die Traubensäure Oxalsäure, bei der Reduction mit HJ inactive Aepfelsäure und Aethylenbernsteinsäure.

Die Salze der Traubensäure oder Racemate sind denen der Weinsäure sehr ähnlich, zeigen aber keine hemiëdrischen Flächen. Das **Monokaliumracemat** ist bedeutend löslicher als der Weinstein (S. 506). **Calciumsalz** $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ ist schwerer löslich als die Calciumsalze der drei anderen Weinsäuren. Durch Salmiak und verdünnte Essigsäure wird es nicht gelöst. Es entsteht beim Vermischen der Lösungen von rechts- und linkswensaurem Calcium.

Spaltung der Traubensäure. Die Methoden der Spaltung optisch inactiver Verbindungen in ihre optisch activen Componenten ermittelte Pasteur bei der Untersuchung der Traubensäure; sie wurden bereits in der Einleitung kurz zusammengestellt (S. 61): 1) *Penicillium glaucum* zerstört, in einer Traubensäurelösung wachsend, die Rechtsweinsäure und Linkswensäure beib übrig. 2a) Aus einer Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium scheidet sich

über $+28^{\circ}$ unverändertes Salz ohne hemiëdrische Flächen aus. Findet eine Krystallisation erst unterhalb $+28^{\circ}$ statt, so scheiden sich grosse rhombische Krystalle mit rechts- und linkshemiëdrischen Flächen aus. Sondert man diese Krystalle durch Aussuchen oder durch Prüfung der Lösung eines kleinen Splitters mit der Lösung von rechtswinsäurem Calcium (A. 226, 197), so findet man, dass die mit rechtshemiëdrischen Flächen versehene Krystalle die Polarisationsebene nach rechts drehen und gewöhnliche Rechtswinsäure ergeben, während aus den anderen Linkswinsäure erhalten wird.

2b) Aus einer Lösung von traubensaurem Cinchonin krystallisiert zuerst das schwerer lösliche linkswinsäure Cinchonin, aus einer Lösung von traubensaurem Chinicin zuerst rechtswinsäures Chinicin.

Traubensäureester: Dimethylester, Schmp. 85° , Sdep. 282° , entsteht aus Traubensäure, Methylalkohol und HCl und wird durch Destillation unter vermindertem Druck rein erhalten. Er bildet sich auch beim Zusammenschmelzen gleich grosser Mengen Rechts- und Linkswinsäureester. Beim Uebergang in Dampfform dissociirt der Traubensäuredimethylester in Rechts- und Linkswinsäuredimethylester (B. 18, 1397; 21, R. 643). Diacetyltraubensäureanhydrid $(C_2H_3O_2)_2C_4H_3O_3$, Schmp. $122-123^{\circ}$ (B. 13, 1178). Diacetyltraubensäuredimethylester $(C_2H_3O_2)_2C_4H_2O_1(CH_3)_2$, Schmp. 86° , entsteht aus dem Dimethylester mit Acetylchlorid und beim Verdunsten der Benzollösung von Rechts- und Linksdiaacetylweinsäuredimethylester (A. 247, 115).

2) **Rechtswinsäure, gewöhnliche Weinsäure, Acidum tartaricum** ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich namentlich im Traubensaft, aus welchem sie sich bei der Gährung als saures weinsaures Kalium (Weinstein) absetzt. Sie entsteht durch Oxydation von Zuckersäure und Milchzucker mittelst Salpetersäure.

Die gew. Weinsäure krystallisiert in grossen monoklinen Prismen, die in Wasser (1 Th. in 0,76 Th. bei 15°) und Alkohol leicht löslich sind, nicht aber in Aether. Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Sie schmilzt rasch erhitzt bei 167 bis 170° (B. 22, 1814). Beim Erhitzen mit Wasser auf 165° geht sie hauptsächlich in Mesowinsäure über; bei 175° entsteht mehr Traubensäure. Mit Linkswinsäure in concentrirter Lösung zusammengebracht, verbindet sie sich zu Traubensäure. Bei der trockenen Destillation entstehen Brenztraubensäure (S. 363) und Brenzweinsäure (S. 436).

Bei gemässiger Oxydation geht die Weinsäure in Oxymalonsäure (S. 472) über; durch starke Oxydationsmittel zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure. Bei der Reduction mit HJ Säure geht die Rechts-Weinsäure in Rechts-Aepfelsäure und in Aethylenbernsteinsäure über.

Die Rechtsweinsäure findet in der Färberei und als Bestandtheil der Brausepulver, sowie als Medicament, sammt einigen ihrer Salze eine ausgedehnte Verwendung.

Salze, *Tartrate*: Das neutrale Kaliumsalz $C_4H_4K_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ ist in Wasser leicht löslich; durch Säuren wird aus ihm das saure Salz $C_4H_5KO_6$ gefällt, das in Wasser schwer löslich ist und den natürlichen **Weinstein** — *Cremor tartari* — bildet. Das Kalium-Natriumsalz $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$, *Seignettesalz* genannt, krystallisirt in grossen rhombischen Säulen mit hemiëdrischen Flächen. Das Natrium-Ammoniumsalz $C_4H_4Na(NH_4)O_6 + 4H_2O$ entsteht aus traubensaurem Natrium-Ammonium (S. 505). Das Calciumsalz $C_4H_4CaO_6 + H_2O$ wird aus neutralen weinsauren Salzen durch Calciumchlorid als ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver gefällt. Es löst sich in Säuren und Alkalien; aus der alkalischen Lösung wird es beim Kochen wieder als Gallerte gefällt — eine Reaction, die zur Unterscheidung der Weinsäure von anderen Säuren dient. Vgl. auch traubensaures Calcium. Bleisalz $C_4H_4O_6Pb$.

Brechweinstein, *Tartarus emeticus*, *Tartarus stibiatus*, *weinsaures Antimonylkalium* $CO_2K.CHOH.CHOH.COOSbO + \frac{1}{2}H_2O$ oder $C_4H_4O_6.SbOK + \frac{1}{2}H_2O$ oder $CO_2K.[CHOH]_2COOSbO$

$CO_2K + H_2O$ (vgl. B. 16, 2386), wird durch Kochen einer Weinsteinlösung mit ~~Wasser~~ dargestellt. Er krystallisirt in rhombischen Octaëdern, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser verlieren und zu einem Pulver zerfallen. Er löst sich in 14 Th. Wasser von 10°. Die Lösung schmeckt unangenehm metallisch und bewirkt Erbrechen.

Rechtsweinsäureester (vgl. Traubensäureester). Die Ester der Weinsäure $R'OCO.CH(OH)CH(OH)COOR'$ werden durch Einleiten von HCl in die alkoholische Weinsäurelösung und Destillation unter vermindertem Druck dargestellt. Diese Ester bilden die erste homologe Reihe optisch activer Substanzen, deren Drehungsvermögen untersucht wurde (Anschütz und Pictet, B. 13, 1177; vgl. Ch. C. 65, 996).

Dimethylester	Schmp. 48°	Sdep. 280° (760 mm)	$[a]_D = + 2,142$ (20°),
Diäthylester	flüssig	„ 280° (760 mm)	$[a]_D = + 7,659$ (20°),
Di-n-propylester	flüssig	„ 303° (760 mm)	$[a]_D = + 12,442$ (20°).

Diacetyl-r-weinsäureanhydrid $(C_2H_3O_2)_2C_4H_2O_3$, Schmp. 125—129°. **Diacetyldimethylester**, Schmp. 103°.

Nitroweinsäure $(NO_2O)_2C_2H_2(CO_2H)_2$, aus Weinsäure mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten, zerfällt in wässriger Lösung unter Bildung von Dioxyweinsäure (S. 508) $CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2CO_2H$, die sich weiter in CO_2 und Tartronsäure zersetzt.

3) **Linkswinsäure** ist der gew. Rechtsweinsäure ganz ähnlich, schmilzt ebenfalls bei 167—170° und unterscheidet sich nur dadurch, dass sie die Polarisationsebene um ebensoviel nach links ablenkt. Auch die Salze sind sehr ähnlich und meist isomorph, zeigen aber entgegengesetzt hemiëdrische Flächen, vgl. Spaltung der Traubensäure. Der Dimethylester hat denselben Schmelzpunkt und Siedepunkt wie der Dimethylester der Rechtsweinsäure (s. o.); vgl. auch Traubensäureester (S. 505). Wie die Linkswinsäure aus

St₂O₃

Traub
spr
Rech

1) du
ferne
Trau
Chan
hitze
etwa

111°.

stehen
(S. 50
(s. o.)
in die

dem
alkoh

beim
duct
die β-

Zers.,
397) r

156°.

Dioxy
(S. 51)

Schmp
Die zu
über,
Die Sä

steht a
157° (

aus D

Traubensäure gewonnen wird, ist bei der letzteren eingehend besprochen worden. In concentrirter Lösung verbindet sie sich mit Rechtsweinsäure zu Traubensäure.

4) **Inactive Weinsäure**, *Meso-* oder *Antiweinsäure*, entsteht 1) durch^rOxydation von Sorbin und Erythrit^r mittelst Salpetersäure, ferner 2) aus gew. Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd neben Traubensäure (S. 503), 3) aus Maleinsäure und 4) aus Phenol mittelst Chamäleon (B. 24, 1753). Am leichtesten erhält man sie durch Erhitzen von gew. Weinsäure mit etwas Wasser auf 165° während etwa 2 Tagen. Sie enthält ein Molecül Krystallwasser.

Calciumsalz $C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$ (A. 226, 198). Dimethylester, Schmp. 111°. Diäthylester, Schmp. 54°, Sdep. 156° (14mm) (B. 21, 517).

Diamidobbernsteinsäuren $CO_2H.CH(NH_2).CH(NH_2).CO_2H$ entstehen^r bei der Reduction des Di-phenylhydrazons der Dioxobbernsteinsäure (S. 508) mit Natriumamalgam. Die eine entspricht der Mesoweinsäure (s. o.), die andere der Traubensäure (S. 502), wie es durch Umwandlung in diese Säuren bewiesen wurde (B. 26, 1980).

Imidobbernsteinaethylestersäure $NH \begin{matrix} \text{CHCO}_2C_2H_5 \\ \text{CHCO}_2H \end{matrix}$ Schmp. 98°, entsteht aus dem Imidobbernsteinaminsäureester, einem Product der Einwirkung von alkoh. NH_3 auf Brombernsteinsäureester, mit HCl Säure (B. 25, 646).

Oxycitraconsäure $o \begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3).CO_2H \\ \text{CH}.CO_2H \end{matrix}$ zersetzt sich bei 162°. Sie entsteht beim Behandeln von α -Chloreitramalsäure, Schmp. 139°, dem Additionsproduct von ClOH an Citraconsäure, mit Alkalilauge und geht mit HCl in die β -Chloreitramalsäure, schmilzt bei 162° unt. Zers., über (A. 253, 87).

Dimethyltraubensäure $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H} \end{matrix} + H_2O$, schmilzt bei 177—178° unter Zers., bildet sich 1) aus Brenztraubensäure (S. 363) durch Reduction (B. 25, 397) und 2) aus Diacetyl (S. 316) mit CNH und Salzsäure (B. 22, R. 137). $\alpha\beta$ -Dioxyglutarsäure $CO_2H.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$, Schmp. 155 bis 156°, aus dem Bromadditionsproduct der Glutaconsäure (B. 18, 2517).

$\alpha\gamma$ -Dioxyglutarsäure $CO_2H.CH(OH).CH_2.CH(OH).CO_2H$ entsteht aus Dioxypropenyltricarbonsäure, dem Oxydationsproduct des Isosaccharins (S. 516) durch Abspaltung von CO_2 (B. 18, 2516).

$\alpha\gamma$ -Dioxy-dimethylglutarsäuren $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}(\text{OH}).CH_2\text{C}(\text{OH}) \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$. Die Säure vom Schmp. 98° ist aus Aether in enantiomorphen Krystallen erhalten worden. Die zweite Säure geht leicht in eine bei 189—190° schmelzende Lactonsäure über, die beim Erhitzen ein Dilacton, Schmp. 104—105°, Sdep. 235°, liefert. Die Säuren entstehen aus Acetylaceton mit CNH (B. 24, 4006; vgl. B. 25, 3221).

Cineolsäure $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{CH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} > \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ schmilzt bei 196—197° unt. Zers., entsteht aus Cineol durch Oxydation mit MnO_4K . Anhydrid, Schmp. 77—78°, Sdep. 157° (13mm), geht beim Erhitzen in β -Isopropylallyl-methylketon (S. 218) über.

Di- ω -oxypropylmalonsäurelacton $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{O} \text{---} \text{CO} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CO} \text{---} \text{O} \end{matrix}$ Schmp. 106°, aus Diallylmalonsäure (S. 458) mit BrH Säure (A. 216, 67).

10. Oxyketondicarbonsäuren. Aethoxyloxalessigester $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. $\text{CO.CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 155° (17 mm), aus Oxalester und Aethylglycolsäureester (B. **24**, 4210).

Nitriobernsteinsäurediaethylester $\begin{matrix} \diagup \text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C} \\ \diagup \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ Sdep. 154° (40 mm), entsteht aus dem Silbersalz des γ -Oximidobernsteinsäureesters mit Jodaethyl und nachheriger Destillation (B. **23**, R. 561; **24**, 2289).

11. Diketondicarbonsäuren.

Dioxyweinsäure $\begin{matrix} (\text{HO})_2\text{CCO}_2\text{H} \\ (\text{HO})_2\text{CCO}_2\text{H} \end{matrix}$, schmilzt bei 98° unter Zersetzung (B. **22**, 2015). Sie wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Protocatechusäure (s. d.), Brenzcatechin und Guajacol erhalten.

Früher für Carboxytartronsäure $\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$ angesehen, bildete ihre Entstehung aus den genannten Benzolderivaten einen Beweisgrund für die Annahme, dass im Benzol ein Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden sei. Allein Kekulé entzog dieser Beweisführung die Unterlage, indem er zeigte, dass die für Carboxytartronsäure gehaltene Verbindung auch aus Nitroweinsäure durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure dargestellt und durch Reduction in Traubensäure und Mesoweinsäure umgewandelt werden kann. Daher nannte er sie Dioxyweinsäure, denn sie steht zu der Weinsäure in derselben Beziehung wie die Glyoxylsäure (S. 359) zur Glycolsäure, und die Mesoxalsäure (S. 482) zur Tartronsäure (A. **221**, 230).

Mit Natriumbisulfit liefert dioxyweinsaures Natron: Glyoxal (S. 314). Natriumsalz $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, schwer lösliches Krystallpulver, dient zur Abscheidung der Säure. Die Dioxyweinsäureester sind nicht bekannt, wohl aber der **Dioxyobernsteinsäurediaethylester** $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}(\text{OH})_2\text{CO}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. $116-118^\circ$, farblose Krystalle, die durch Addition von Wasser aus dem **Dioxobernsteinsäurediaethylester** $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{CO}.\text{CO}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. $232-233^\circ$ (760 mm), $115-117^\circ$ (13 mm), spec. Gew. 1,1896 (20°) entstehen und bei der Destillation unter vermindertem Druck in den letzteren Ester übergehen. Der Dioxobernsteinsäurediaethylester wird durch Einwirkung von HCl auf das in Alkohol suspendierte Natriumsalz erhalten. Er ist eine dickliche Flüssigkeit von orangegelber Farbe (B. **25**, 1975) (vgl. α -Diketone S. 315), die am Rückflusskühler gekocht CO abspaltet und Oxomalonsäureester (S. 483) und Oxalester liefert (B. **27**, 1304).

Von der Dioxobernsteinsäure sind 2 isomere Dioxime bekannt (B. **24**, 1215), ein Monophenylhydrazon und ein Phenylsazon, letzteres ist der Grundkörper eines gelben Farbstoffes, des

Tartrazins $\text{CO}_2\text{H.C}(\text{=N}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}).\text{C}(\text{=N}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})\text{CO}_2\text{H}$, welcher aus dioxyweinsaurem Natrium und phenylhydrazin-p-sulfosaurem Natrium erhalten wird (B. **20**, 834).

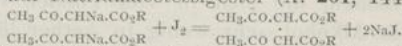
Von dem Dioxobernsteinsäurediaethylester sind drei isomere Osazone: α - vom Schmp. 121° , β - vom Schmp. $136-137^\circ$ und γ - vom Schmp. 175° bekannt, von denen der α -Körper in Lösung allmählich von selbst, rascher mit Jod oder SO_2 in den β -Körper übergeht. Sämtliche Osazone unterliegen leicht der Pyrazolonbildung.

Oxaldiessigsäure, Ketipinsäure $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ wird durch conc. Salzsäure aus dem Ester als weisses, unlösliches Pulver abgetrennt, das durch Erhitzen in 2CO_2 und Diacetyl (S. 316) zerfällt.

Oxaldiessigsäureester. *Ketipinsäureester* $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{COCO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, entsteht ähnlich dem Oxaleessigester (S. 484) aus einem Gemenge von Oxalsäureester mit 2 Mol. Essigsäureester durch Einwirkung von Natrium (B. 20, 591); ferner aus Oxalsäureester und Chloressigsäureester mittelst Zink (B. 20, 202). Er bildet eine blättrige Krystallmasse, die bei 77° schmilzt; wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lösung intensiv roth gefärbt. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf den Ester entstehen Tetrachlor- und Tetrabrom-oxaldiessigsäureester. Ersterer, Tetrachlor-diketoadipinsäureester genannt, ist auch durch Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureester erhalten worden (B. 20, 3183).

Oxallaevulinsäureester (B. 21, 2583).

Diacetylbernsteinsäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$. Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Jod auf Natriumacetessigester (A. 201, 144):



Krystallisirt in dünnen Tafeln und schmilzt bei 78° . Er ist sehr unbeständig und erleidet verschiedene Umsetzungen, die seiner γ -Diketonnatur (mit der Atomgruppe $\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}$) entsprechen (S. 318). So entsteht durch Erhitzen oder Einwirkung von Säuren Carbopyrotritrarsäureester (ein Derivat des Furfurans), mit Ammoniak und den Aminen entstehen Pyrrollderivate, — eine Reaction, die zum Nachweis des Diacetbernsteinsäureesters dienen kann (B. 19, 46). Mit Phenylhydrazin entstehen (analog wie aus Acetessigester) Dipyrazolonderivate (A. 238, 168).

Beim Kochen mit Natronlauge erleidet Diacetylbernsteinsäureester die Ketonspaltung in 2CO_2 und Acetylacetone (S. 317).

$\alpha\beta$ -Diacetylglutarsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{array}$. Ihr Diaethylester entsteht aus Acetessigester mit β -Bromlaevulinsäureester (S. 375) und bildet als γ -Diketoverbindung mit Ammoniak ein Pyrrolderivat (B. 19, 47).

$\alpha\gamma$ -Diacetylglutarsäureester $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COCH} \\ \text{CH}_3\text{COCH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ entsteht aus Formaldehyd und Acetessigester (B. 26, 1087). Bei dem Versuch, daraus 1,3-Diacetylpropan darzustellen, entsteht ein Tetrahydrobenzolderivat (S. 319).

$\alpha\delta$ -Diacetyladipinsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{array}$. Ihr Diaethylester wird durch Einwirkung von Aethylenbromid auf 2 Mol. Natriumacetessigester gebildet, mit Phenylhydrazin entsteht aus ihm (als dem Ester einer Di- β -ketonsäure) ein Dipyrazolonderivat (B. 19, 2045).

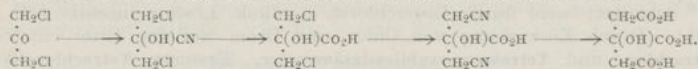
Diacetyl-dimethylpimelinsäure (B. 24, R. 729).

Durch Einwirkung von Jod auf Dinatrium-diacetylbernsteinsäureester entsteht **Diacetylfumarsäureester** $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{R} \\ \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{R}' \end{array}$ der bei 96° schmilzt.

12. Oxytricarbonsäuren.

Citronensäure, Oxytricarballoylsäure, Acidum citricum $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, schmilzt wasserfrei bei 153° (B. 25, 1159), findet sich in freiem Zustande in den Citronen, Johannisbeeren, Preiselbeeren, in der Runkelrübe und in einigen anderen sauren Früchten. Man gewinnt sie im Grossen aus dem Citronensaft und durch Gährung der Glucose, bewirkt durch gewisse Pilze: *Citromyces pfefferianus* und *glaber* (B. 26, R. 696, 27, R. 78).

Synthetisch entsteht die Citronensäure aus β -Dichloraceton, indem die zunächst durch Einwirkung von CNH und Salzsäure gebildete Dichloracetonensäure mittelst Cyankalium in das Cyanid übergeführt und letzteres dann durch Salzsäure verseift wird:

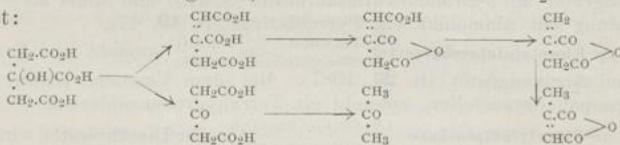


Ferner entsteht die Citronensäure aus Acetondicarbonensäure $\text{CO}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (S. 486) durch Einwirkung von CNH und Salzsäure.

Eigenschaften. Die Citronensäure krystallisiert in grossen rhombischen Prismen, die sich in vier Theilen Wasser von 20° , ziemlich leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether lösen.

Die wässrige Lösung wird durch Kalkmilch in der Kälte nicht gefällt; beim Kochen scheidet sich das Tricalciumsalz aus, das auch in Kalilauge unlöslich ist (vgl. r-Weinsäure).

Umwandlungen. Die Citronensäure geht bei 175° in *Aconitsäure* (S. 500) über. Bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur zerfällt die Aconitsäure in Wasser und ihre Anhydridsäure, die sich in CO_2 und *Itaconsäureanhydrid* (S. 456) und dieses theilweise in *Citraconsäureanhydrid* (S. 455) umwandelt (B. 13, 1541). Ein anderer Theil der Citronensäure verliert Wasser und CO , um in Acetondicarbonensäure überzugehen, die sich sofort in 2CO_2 und *Aceton* spaltet:



Beim Schmelzen mit Kalihydrat und durch Oxydation mit Salpetersäure zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht Acetondicarbonensäure (S. 486).

Salze. Als dreibasische Säure bildet die Citronensäure drei Reihen von Salzen und ausserdem zwei verschiedene Mono- und zwei verschiedene Dialkalisalze (B. 26, R. 687). Calciumsalz $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Ca}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich beim Kochen aus (s. o.).

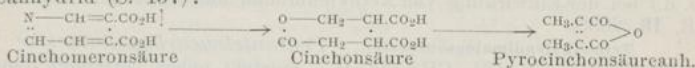
Ester. Trimethylester, Schmp. 79° , Sdep. 176° (16 mm). Acetylcitronensäuretrimethylester, Sdep. 171° (15 mm), zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Essigsäure und Aconitsäureester (B. 18, 1954). Acetylcitronensäureanhydrid, Schmp. 121° (B. 22, 984), zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in CO_2 , Essigsäure und Itaconsäureanhydrid.

Citramid $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CONH}_2)_3$ wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure beim Erwärmen zu *Citrazinsäure* (Dioxyppyridincarbonsäure) condensirt (B. 17, 2687; 23; 831; 27, R. 83).

Isocitronensäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ wird durch Barythydrat aus Trichlorparaconsäure erhalten, sie bildet leicht eine γ -Lactondicarbonensäure (A. 255, 48).

α -Methyl-isocitronensäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ entsteht aus Acetbernsteinsäureester mit Blausäure und Salzsäure und geht aus ihren Salzen abgeschieden sofort in eine γ -Lactondicarbonensäure über (A. 234, 38).

Cinchonsäure, $\alpha\beta$ -Butenyl- δ -oxy-tricarbonsäurelacton (A. 234, 85; B. 25, R. 904) entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchomeronsäure oder $\beta\gamma$ -Pyridindicarbonensäure (s. d.). Sie schmilzt bei 168–169° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in CO_2 und Pyrocinchonsäureanhydrid (S. 457):



13. Ketontricarbonsäuren.

Oxalbernsteinsäureester $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \text{ Sdep. } 155-156^\circ (16-18 \text{ mm})$, wird aus Oxalester und Bernsteinsäureester mit Natriumäthylat erhalten und spaltet sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in CO und Aethenyltricarbonsäureester (S. 498) (B. 27, 797). Als β -Keton säureester bildet er mit Phenylhydrazin ein Pyrazolonderivat (B. 22, 885).

α -Acettricarballylsäureester $\text{CH}_3.\text{COCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, Sdep. 175° (9 mm), aus Chlorbernsteinsäureester und Natriumacetessigester (B. 23, 3756).

14. Tetracarbonsäuren.

A. Paraffintetracarbonsäuren.

Bildungsweisen. 1) Aus Natriummalonsäureester und Jod. 2a) Aus Natriumverbindungen von Malonsäureestern und Alkylendihalogeniden oder Halogenmalonsäureestern. 2b) Aus Natriumverbindungen von Tricarbonsäureestern und Halogenessigestern. 3) Durch Addition von Natriummalonsäureester an Ester ungesättigter Dicarbonsäuren u. s. w. Sie sind meist nur in Form ihrer Ester bekannt.

Syn. Aethantetracarbonsäure, Dimalonsäure $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ schmilzt bei 167–169° und geht bei höherem Erhitzen in Aethylenbernsteinsäure über, sie wird aus dem Ester durch Natronlauge erhalten (B. 25, 1158). Aethylester, Schmp. 76°, siedet bei 305° unt. Zers., entsteht durch Einwirkung von Chlormalonsäureester und von Jod auf Natriummalonsäureester. Durch wässrige Kalilauge wird er unter Abspaltung von CO_2 zu Aethantricarbonsäure verseift (S. 498).

Mit Natriumäthylat giebt Aethantetracarbonsäureester eine Dinatriumverbindung, welche mit *o*-Xylylenbromid $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Br})_2$ Tetrahydro-naphthalin-tetracarbonsäureester bildet (B. 17, 449).

Ueber Aethylaethantetracarbonsäureester s. B. 17, 2785.

Ueber Dimethyl-aethantetracarbonsäureester s. B. 18, 1202.

Ueber Diäthyl-aethantetracarbonsäureester s. B. 21, 2085.

Alkylendimalonsäuren. Die folgenden Säuren fasst man zweckmässig als Alkylendimalonsäuren auf: Methylen-, Aethylen-, Trimethylen-dimalonsäuren. Ihre Aethylester entstehen bei der Einwir-

kung von Methylenjodid, Aethylenbromid, Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester.

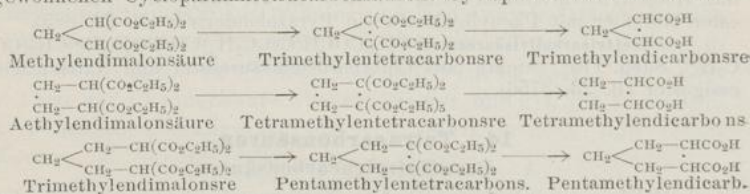
Methylendimalonsäureester, Dicarboxylglutarsäureester, β -Propan-tetracarbonsäureester $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, Sdep. 240⁰ (100 mm), entsteht 1) aus Formaldehyd oder Methylenjodid (B. 22, 3294) und Malonsäureester, 2) aus β -Propylentetracarbonsäureester durch Reduction (B. 23, R. 240).

Aethylidendimalonsäureester $\text{CH}_3\text{CH}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ entsteht durch Vereinigung von Aethylidenmalonsäureester (S. 447) mit Natriummalonsäureester.

Aethylendimalonsäureester, Butantetracarbonsäureester $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht neben α -Trimethylendicarbonsäureester (s. d.) bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureester (B. 19, 2038).

Trimethylendimalonsäureester, Pentantetracarbonsäureester $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht neben Tetramethylendicarbonsäureester (s. d.) aus Trimethylenbromid und Natriummalonsäureester.

Wichtig ist, dass die Dinatriumverbindungen der Alkylendimalonsäureester durch Einwirkung von Brom oder Jod in Cycloparaffintetracarbonsäureester übergehen. Wie die Alkylendimalonsäuren durch Abspaltung von 2 CO_2 Gruppen Alkyldiessigsäuren liefern, so die aus den ersteren gewonnenen Cycloparaffintetracarbonsäuren: Cycloparaffindicarbonsäuren:



Propan- $\alpha\beta\gamma$ -tetracarbonsäure, Malonsäure-diessigsäure $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ schmilzt bei 151⁰ unter Zersetzung in CO_2 und Tricarballysäure (S. 499). Ihr Aethylester, Sdep. 295⁰ (20 mm), entsteht aus Natriumaethantricarbonsäureester und Chloroessigester.

Durch Addition von Natriummalonsäure- und Natriumalkylmalonsäureester an Olefindicarbonsäureester entstehen Tetracarbonsäureester, aus denen Tetracarbonsäuren erhalten werden, die durch Abspaltung von CO_2 in Tricarballysäuren (S. 499) übergehen (J. pr. Ch. [2], 35, 349 B. 24, 311; 24, 2889; 26, 364).

Propan- $\alpha\alpha\beta\gamma$ -tetracarbonsäureester $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 203–204⁰, entsteht 1) aus Fumarsäureester und Natriummalonsäureester (vgl. Aethylidendimalonsäureester), 2) aus Monochlorberneinstinsäureester und Natriummalonsäureester (B. 23, 3756; 24, 596). Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Tricarballysäure.

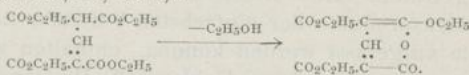
Butan- $\alpha\beta\gamma\delta$ -tetracarbonsäure $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$, Schmp. 244⁰, aus α -Malon-tricarballysäure. Dianhydrid, Schmp. 173⁰ (B. 26, 364; 27, 1114).

B. Olefintetracarbonsäuren.

Aethylen- oder Dicarbin-tetracarbonsäureester $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 58⁰, Sdep. 325⁰, entsteht 1) aus Dinatriummalonsäureester und Jod, 3) aus Chlormalonsäureester mit Natriumaethylat.

Propylen-*ααβγ*-tetracarbonsäure $\text{CO}_2\text{HCH}=\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{matrix} + 2\text{H}_2\text{O}$ schmilzt wasserfrei bei 191° unter Zers. in CO_2 und Pseudoaconitsäure, Schmp. 145 bis 150° . Ihr Aethylester entsteht aus Brommaleinsäureester und Natriummalonsäureester.

Dicarboxylglutaconsäure-, Propylen-*αγγγ*-tetracarbonsäureester $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{CH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht aus Natriummalonsäureester und CHCl_3 . Er wird durch Natriumamalgam in Dicarboxylglutarsäureester (S. 512) und durch Verseifen in Glutaconsäure (S. 457) übergeführt. Beim Erhitzen verwandelt er sich in ein δ -Lacton, Schmp. $93-94^\circ$, unter Abspaltung von Alkohol (B. **22**, 1419; **26**, R. 9):



VII. Die fünfwerthigen Alkohole oder Pentite und ihre Oxydationsproducte.

1. Fünferthige Alkohole, Pentite.

Ausser einem in der Natur vorkommenden Pentit sind die übrigen sämmtlich durch Reduction der entsprechenden Aldopentosen mit Natriumamalgam erhalten worden. Die Constitution der Pentite folgt aus der Constitution der Aldopentosen, aus denen sie entstehen (S. 534). Von den einfachsten Pentiten $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5 = \text{CH}_2\text{OH} \cdot \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) \cdot \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) \cdot \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ lässt die Theorie fünf Modificationen voraussehen (vgl. S. 533), da die Formel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, die durch ein nicht asymmetrisches Kohlenstoffatom getrennt sind: Zwei optisch active Modificationen, deren eine als l-Arabit bekannt ist, dann die Verbindung dieser beiden zu einer spaltbaren inactiven Modification, und zwei durch intramoleculare Ausgleich optisch inactive, nicht spaltbare Modificationen: Xylit und Adonit. Ueber die stereochemische Constitution der Pentite, vgl. S. 540.

1. l-Arabit $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$, Schmp. 102° , dreht auf Zusatz von Borax zu seiner wässrigen Lösung links, entsteht durch Reduction der gewöhnlichen oder l-Arabinose (S. 515) und schmeckt süß (B. **24**, 538, 1839 Anm.)

2. Xylit $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$, syrupartig, optisch inactiv, entsteht durch Reduction von Xylose (S. 515, B. **24**, 538; 1839 Anm.; R. 567).

3. Adonit $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$, Schmp. 102° , optisch inactiv, findet sich in *Adonis vernalis* und entsteht durch Reduction von Ribose (S. 515, B. **26**, 633).

4. Rhamnit $\text{CH}_3.\text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_5$, Schmp. 121° , rechts drehend, entsteht aus Rhamnose durch Reduction (S. 515, B. **23**, 3103).