

Im Anschluss an die Halogenacetylene sei das *Perchlormesol* C_4Cl_6 erwähnt, welches häufig bei Perchlorirungsreactionen auftritt. Es schmilzt bei 39° und siedet bei 284° (B. 10, 804).

Die sauerstoffhaltigen Abkömmlinge der Methankohlenwasserstoffe.

Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Halogensubstitutionsproducten lernten wir die einfachsten Arten der Verkettung der Kohlenstoffatome kennen. Nach den Halogensubstitutionsproducten leiten wir zunächst die sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche die weitere Grundlage für die Eintheilung der Kohlenstoffverbindungen abgeben, von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ab, indem wir uns vorstellen, dass Wasserstoff durch den einwerthigen Wasserrest oder die Hydroxylgruppe: $-O.H$ ersetzt wird.

Entweder verbindet sich mit je einem Kohlenstoffatom nur je ein Hydroxyl, oder es verbinden sich mit demselben Kohlenstoffatom mehrere Hydroxylgruppen.

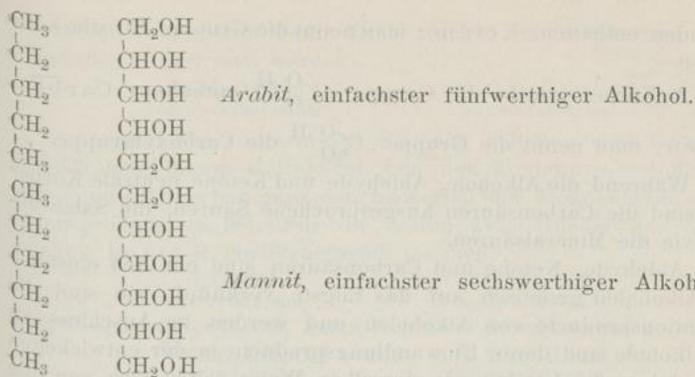
Im ersteren Falle entstehen die Alkohole, neutrale dem Wasser in mancher Hinsicht nahestehende Verbindungen. Nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Hydroxylgruppen theilt man die Alkohole in ein-, zwei-, drei- und mehrwerthige Alkohole ein, weil in den Alkoholen mit einem Hydroxyl ein einwerthiges Radical, in den Alkoholen mit zwei Hydroxylen ein zweiwerthiges Radical u. s. w. mit den Wasserresten verbunden ist. Der einfachste einwerthige Alkohol enthält demnach ein Kohlenstoffatom, der einfachste zweiwerthige Alkohol zwei Kohlenstoffatome u. s. w., wie es die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

CH_4	$CH_3.OH$	<i>Methylalkohol</i> , einfachster einwerthiger Alkohol.
CH_3	$CH_2.OH$	<i>Aethylenglycol</i> , einfachster zweiwerthiger Alkohol.
CH_3	$CH_2.OH$	
CH_3	$CH_2.OH$	<i>Glycerin</i> , einfachster dreierwerthiger Alkohol.
CH_2	$CHOH$	
CH_3	$CH_2.OH$	
CH_3	$CH_2.OH$	<i>Erythrit</i> , einfachster vierwerthiger Alkohol.
CH_2	$CHOH$	
CH_2	$CHOH$	
CH_3	$CH_2.OH$	

Sauer
 CH_3
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 CH_3
 CH_3
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 CH_3

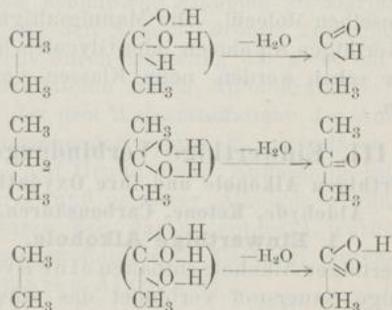
Od
 die an d
 setzt. Da
 nahmen
 sich dopp
 Da
 gruppen
 CH_3 -Grup
 droxylgru
 CH_3 -Grup

Es
 dungen:
 1) F
 nennt die
 2) F



Oder es werden in Kohlenwasserstoffen Wasserstoffatome, die an demselben Kohlenstoffatom stehen durch -OH Gruppen ersetzt. Dann tritt, wie die Erfahrung gezeigt hat, mit seltenen Ausnahmen eine Abspaltung von Wasser ein und Sauerstoff bindet sich doppelt mit Kohlenstoff.

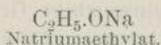
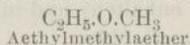
Dabei sind folgende Möglichkeiten gegeben. Zwei Hydroxylgruppen ersetzen zwei Wasserstoffatome an einer endständigen CH₃-Gruppe, oder an einer mittelständigen CH₂-Gruppe; drei Hydroxylgruppen ersetzen drei Wasserstoffatome einer endständigen CH₃-Gruppe; stets findet Abspaltung von Wasser statt z. B.:



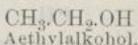
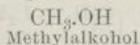
Es entstehen drei neue Klassen sauerstoffhaltiger Verbindungen:

- 1) Körper, welche die Gruppe $\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ enthalten: Aldehyde; man nennt die Gruppe $\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ die Aldehydgruppe.
- 2) Körper, welche die Gruppe $\text{C}=\text{O}$ an zwei Kohlenstoffatome

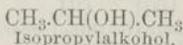
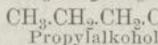
Der Alkoholwasserstoff kann ferner auch durch Alkyle und durch Alkalimetalle vertreten werden:



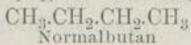
Structur der einwerthigen Alkohole. Die möglichen Isomerien der Alkohole lassen sich leicht von den Kohlenwasserstoffen ableiten und entsprechen ganz den Isomerien der Monohalogen-substitutionsproducte (S. 98). Für die ersten zwei Glieder der Grenzalkohole ist nur je ein Structurfall möglich:



Vom Propan $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ leiten sich zwei Isomere ab:



Der Formel C_4H_{10} (S. 32) entsprechen zwei Isomere:

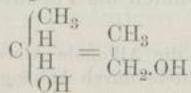


von jedem leiten sich zwei isomere Alkohole ab:

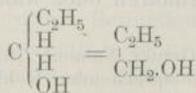


Prim. Butylalkoh. Secund. Butylalkoh. Prim. Isobutylalkoh. Tert. Isobutylalkoh.

Eine sehr anschauliche Art der Formulirung der Alkohole hat Kolbe 1860 in die Wissenschaft eingeführt (A. 113, 307; 132, 102). Kolbe betrachtete sämtliche Alkohole als Derivate des Methylalkohols, für den er den Namen *Carbinol* vorschlug und verglich die Alkohole, welche durch Ersetzung der nicht mit Sauerstoff verbundenen Wasserstoffatome durch Alkoholradicale entstehen, mit den durch Ersatz der drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkoholradicale entstehenden primären, secundären und tertiären Aminen (s. diese). Auf Grund dieser Auffassung sagte Kolbe die Existenz secundärer und tertiärer Alkohole voraus, deren erste Vertreter auch kurze Zeit darauf entdeckt wurden. Durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms im Carbinol durch Alkyle (S. 72) entstehen die primären Alkohole:



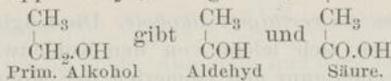
Methylcarbinol oder Aethylalkohol



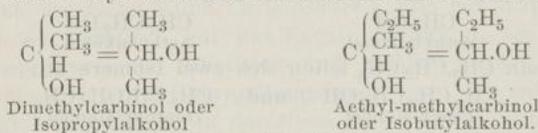
Aethylcarbinol oder Propylalkohol.

Wenn die ersetzende Gruppe normale Structur (S. 32) besitzt, so heissen die primären Alkohole normale. In den primären Alkoholen ist das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoff-

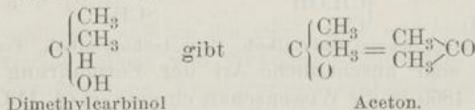
atom noch mit 2 Wasserstoffatomen verbunden, sie enthalten die Gruppe $-\text{CH}_2\text{OH}$. Sie können daher durch Oxydation in Aldehyde (welche die einwerthige Gruppe $-\text{CHO}$ enthalten) und in Säuren (mit der Carboxylgruppe $-\text{CO}_2\text{H}$) übergehen (S. 110):



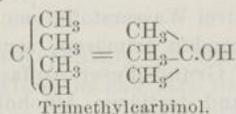
Durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen im Carbinol CH_3OH durch Alkyle entstehen die secundären Alkohole:



In den secundären Alkoholen ist das an Hydroxyl gebundene Kohlenstoffatom nur noch mit einem Wasserstoffatom verbunden, sie enthalten die Gruppe >CH.OH . Sie können daher keine entsprechenden Aldehyde und Säuren bilden. Bei der Oxydation gehen sie in Ketone über (S. 110):

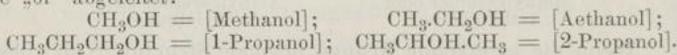


Werden schliesslich alle drei Wasserstoffatome im Carbinol durch Alkyle ersetzt, so entstehen die tertiären Alkohole, sie enthalten die Gruppe >C.OH .



Die tertiären Alkohole zerfallen bei der Oxydation. Die secundären und tertiären Alkohole werden auch zum Unterschiede von den primären oder wahren Alkoholen als Pseudoalkohole bezeichnet.

Die „Genfer Namen“ (S. 48) für die Alkohole werden von den Namen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe durch Anhängung der Endsilbe „ol“ abgeleitet:



Die Parallele in den Formeln der drei Klassen von Alkoholen und der drei Klassen von Aminen (s. diese) ist bei Betrachtung der

nachfolgende
Alkohole

Das
grösste V
treffende
fassen es
Ein

Aldehyd
mit gleich
Alkohol li
stoffatome
Verbindung

Die
bilden, wi
Die einw
1a) Prim. A

↓
2) Aldehyd

↓
4) Carbonsäure

Man
bindungen
bindungen
dungen a

Bio

Aus Körper

1) A

2) A

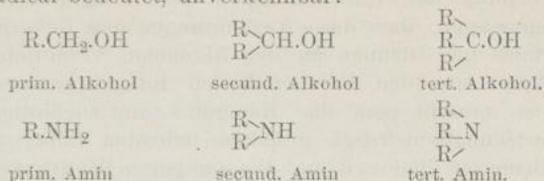
3) A

4) A

Durch Ke
5) D

u
s
Richte

nachfolgenden allgemeinen Formeln, in denen R ein einwerthiges Alkoholaradical bedeutet, unverkennbar:



Das Verhalten der Alkohole bei der Oxydation ist also von grösster Wichtigkeit für die Entscheidung der Frage, ob der betreffende Alkohol ein primärer, secundärer oder tertiärer ist. Wir fassen es noch einmal zusammen.

Ein primärer Alkohol liefert bei der Oxydation einen Aldehyd, und dieser bei weiterer Oxydation eine Carbonsäure mit gleichviel Kohlenstoffatomen im Molecül. Ein secundärer Alkohol liefert bei der Oxydation ein Keton mit gleichviel Kohlenstoffatomen im Molecül. Ein tertiärer zerfällt bei der Oxydation in Verbindungen von geringerem Kohlenstoffgehalt.

Die Grundlage für die Eintheilung des nächsten Abschnittes bilden, wie oben bereits hervorgehoben:

Die einwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte:

1a) Prim. Alkohole ($-CH_2OH$) 1b) Sec. Alkohole ($=CHOH$) 1c) Tert. Alkohole ($\equiv C \cdot OH$)

2) Aldehyde ($-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$) 3) Ketone ($=CO$)

4) Carbonsäuren ($-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \cdot H \end{array}$).

Man hat also zunächst vier Klassen sauerstoffhaltiger Verbindungen zu unterscheiden. An die gesättigten oder Grenzverbindungen jeder Klasse schliessen sich die ungesättigten Verbindungen an.

Bildungsweisen der Alkohole. Uebersicht der Reactionen.

Aus Körpern mit gleich viel Kohlenstoffatomen:

- 1) Aus Säureestern durch Verseifung.
- 2) Aus mehrsäurigen Alkoholen durch Reduction.
- 3) Aus primären Aminen durch salpetrige Säure.
- 4) Aus ihren Oxydationsproducten durch Reduction.

Durch Kernsynthesen (S. 78):

- 5) Durch Einwirkung von Zinkalkylen beziehungsweise Zink und Jodalkylen auf Aldehyde, Säurechloride, Ketone, Ameisensäureester, Essigsäureester und chlorirte Aether.

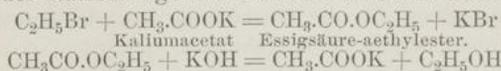
1a) *Aus Halogenwasserstoffsäureestern oder Halogenalkylen.*
Bei Besprechung der Umwandlungen der Halogenalkyle wurde darauf hingewiesen, dass diese Verbindungen den Uebergang von den Paraffinen und Olefinen zu den Alkoholen vermitteln (S. 98). Da Alkalilauge aus den Halogenalkylen Halogenwasserstoffsäure abspaltet, so tauscht man das Halogen — am leichtesten Jod — durch Einwirkung von frisch gefälltem feuchtem Silberoxyd oder durch Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser gegen Hydroxyl aus:



Feuchtes Silberoxyd wirkt also wie ein Metallhydroxyd.

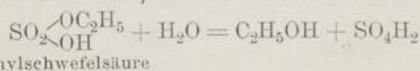
Auch durch Wasser allein werden die reactionsfähigeren tertiären Alkyljodide schon bei gewöhnlicher Temperatur, die anderen Halogenalkyle im Allgemeinen erst durch Erhitzen auf 100° in Alkohole umgewandelt (A. 186, 390). Tertiäre Alkyljodide mit Methylalkohol auf 100° erhitzt, setzen sich in Alkohole und Methyljodid um (A. 220, 158).

1b) *Aus ihren Essigestern durch Verseifung.* Häufig ist es zweckmässiger, die Halogenalkyle zunächst mit Kalium- oder Silberacetat in Essigsäureester überzuführen und aus diesen durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge die Alkohole abzuschneiden:



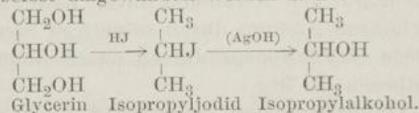
Diese letztere Reaction nennt man eine *Verseifung*, weil mit ihrer Hilfe aus den Glycerinestern der höheren Fettsäuren, den Fetten (s. d.), die Seifen, d. h. die Alkalisalze der Fettsäuren neben Glycerin (s. d.) gewonnen werden.

1c) *Aus Aetherschwefelsäuren durch kochendes Wasser:*

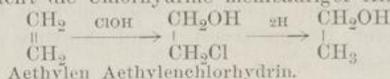


Diese Reaction vermittelt den Uebergang von den Olefinen zu den Alkoholen, da die Aetherschwefelsäuren durch Vereinigung von Olefinen und Schwefelsäure gewonnen werden können.

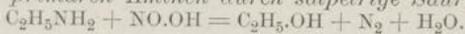
Anm. Manche Alkylene (wie Iso- und Pseudobutylen) nehmen in verdünnter Salpetersäure Wasser auf und gehen in Alkohole über (A. 180, 245).
2) *Durch Reduction mehrsauriger Alkohole* mit Jodwasserstoff entstehen Jodide secundärer Alkohole, die nach den Methoden 1a und 1b in die Alkohole selbst umgewandelt werden z. B.:



Oder man reducirt die Chlorhydrine mehrsauriger Alkohole z. B.:

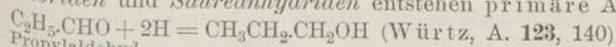


3) Aus primären Aminen durch salpetrige Säure:



Bei den höheren Alkylaminen finden hierbei häufig Umlagerungen statt, indem anstatt primärer Alkohole secundäre gebildet werden (B. 16, 744).

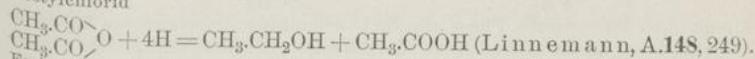
4a) Durch Reduction von Aldehyden beziehungsweise Säurechloriden und Säureanhydriden entstehen primäre Alkohole.



Propylaldehyd



Acetylchlorid



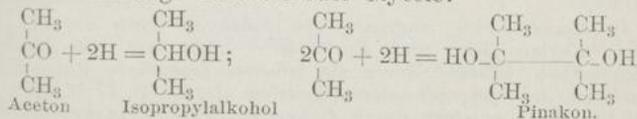
Essigsäureanhydrid.

Bei der Reduction der Säurechloride und Säureanhydride entstehen zunächst Aldehyde, die dann zu den Alkoholen reducirt werden. Als Reductionsmittel dienen verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure mit Natriumamalgam, Natrium, Eisenfeile, Zinkstaub (B. 9, 1312, 16, 1715)

Diese Reaction bildet das Schlussglied der Reactionen, durch welche man einen Alkohol in einen anderen, der ein Kohlenstoffatom mehr enthält, verwandeln kann. Man führt den Alkohol durch das Jodid in das Cyanid, dieses in die Säure über und durch Reduction des Chlorids der Säure oder des aus der Säure darstellbaren Aldehyds erhält man den neuen Alkohol:



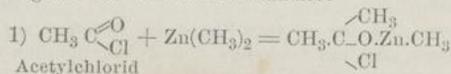
4b) Durch Reduction von Ketonen entstehen secundäre Alkohole (Friedel, A. 124, 324), daneben Pinakone (s. d.), das sind ditertiäre zweisäurige Alkohole oder Glycole:



Kernsynthetische Bildungsweisen.

5a) Säurechloride und Zinkalkyle; Ketone, Zink und Halogenalkyle. Eine sehr bemerkenswerthe synthetische Methode, welche Butlerow 1864 zur Entdeckung der tertiären Alkohole geführt hat, beruht in der Einwirkung der Zinkverbindungen auf die Chloride der Säureradicale. (Z. f. Ch. (1864) 385; (1865) 614.)

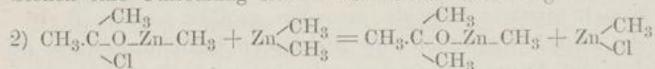
Die Reaction verläuft in 3 Phasen. Zunächst wirkt 1 Mol. des Zinkalkyles ein, indem es sich unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung an das Säurechlorid addirt:



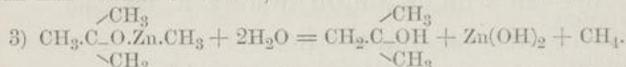
Acetylchlorid

Würde man nunmehr das Reactionsproduct mit Wasser zersetzen,

so würde sich Aceton (s. d.) bilden. Lässt man jedoch auf das Additionsproduct ein zweites Molecul Zinkalkyl einwirken, so findet bei mehrtägigem Stehen eine Umsetzung statt im Sinne der Gleichung:



Lässt man nun Wasser einwirken, so entsteht ein tertiärer Alkohol:

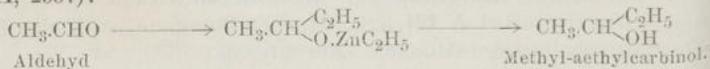


Nimmt man zur zweiten Phase die Zinkverbindung eines anderen Radicals, so gelingt es, dieses einzuführen und tertiäre Alkohole mit 2 oder 3 verschiedenen Alkylen zu erhalten. (A. 175, 374; 188, 110, 122.)

Bemerkenswerth ist, dass nur Zinkmethyl und Zinkaethyl vorzugsweise tertiäre Alkohole bilden, während mit Zinkpropyl nur secundäre Alkohole entstehen unter Abspaltung von Propylen (B. 16, 2284; 24, R. 667).

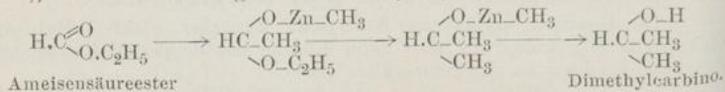
Die Ketone reagiren nicht mit Zinkalkylen. Dagegen geben Ketone, welche keine CH_2 -Gruppe mit der CO -Gruppe verbunden enthalten, wie Diaethylketon $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$, Dipropylketon $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$, Aethylpropylketon $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO.C}_3\text{H}_7$ mittelst Zink und Methyl- oder Aethyljodid Zinkalkylverbindungen, die mit Wasser tertiäre Alkohole bilden (B. 19, 60; 21, R. 55). Zink und Allyljodid dagegen wirken auf alle Ketone unter Bildung ungesättigter tertiärer Alkohole (A. 196, 113).

5b) Lässt man Zinkalkyle auf Aldehyde einwirken, so tritt nur eine Alkylgruppe ein, und das Reactionsproduct der ersten Phase bildet mit Wasser einen secundären Alkohol (A. 213, 369; B. 14, 2557):



In dieser Weise reagiren alle Aldehyde (auch die mit ungesättigten Alkylen, wie auch Furfurol) — aber nur mit Zinkmethyl und Zinkaethyl, während durch die höheren Zinkalkyle Reduction der Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen eintritt (B. 17, R. 318). Aus Chloral CCl_3CHO entsteht durch Zinkmethyl *Trichlorisopropylalkohol* $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, während durch Zinkaethyl Reduction zu *Trichlor-aethylalkohol* stattfindet (A. 223, 162).

5c) In ganz analoger Weise wie aus den Säurechloriden tertiäre Alkohole, entstehen aus Ameisensäureestern bei der Einwirkung von Zinkalkylen (oder einfacher von Alkyljodiden und Zink), durch Einführung von zwei Alkylen, secundäre Alkohole:

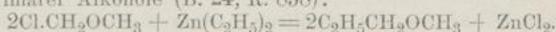


Wendet man bei der zweiten Phase der Reaction ein anderes Zinkalkyl an, oder lässt man ein Gemenge von 2 Alkyljodiden und Zink einwirken, so kann man zwei verschiedene Alkyle einführen (A. 175, 362, 374).

In ähnlicher Weise wirken Zink und Allyljodid (nicht aber Aethyl-

Jodid) auf Essigsäureester, wobei zwei Allylgruppen eingeführt und ungesättigte tertiäre Alkohole gebildet werden (A. 185, 175).

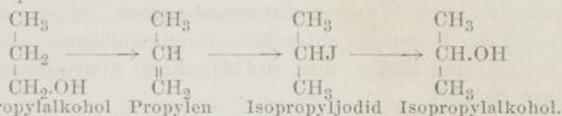
Aus chlorirten Aethern, wie $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ und Zinkalkylen entstehen Aether primärer Alkohole (B. 24, R. 858):



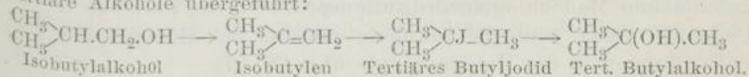
Ausser nach diesen allgemeinen Methoden bilden sich Alkohole noch bei verschiedenen anderen Processen. Technisch sehr wichtig ist die Bildung von Aethylalkohol bei der geistigen Gährung der Zuckerarten unter dem Einfluss der Hefe. Der Methylalkohol entsteht in ansehnlicher Menge bei der trockenen Destillation von Holz. Sodann finden sich viele Alkohole in Form verschiedener Verbindungen, namentlich als zusammengesetzte Aether organischer Säuren, als Naturproducte vor.

Umwandlung der primären Alkohole in secundäre und tertiäre.

Durch Wasserabspaltung gehen die primären Alkohole in ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} über (S. 86). Behandelt man diese mit concentrirter HJ-Säure, so entstehen Jodide der secundären Alkoholradicale, indem sich Jod nicht an das endständige, sondern an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom bindet (S. 88). Durch Behandlung dieser Jodide mit Silberoxyd entstehen dann secundäre Alkohole. Die successive Umwandlung entspricht den Formeln:



Ganz in derselben Weise werden die primären Alkohole, in denen die Gruppe $\text{CH}_2\text{.OH}$ mit einem secundären Radical verbunden ist, in tertiäre Alkohole übergeführt:



Bequemer geschieht die Umwandlung mittelst Schwefelsäure. Die aus den Alkylenen C_nH_{2n} entstehenden Aetherschwefelsäuren (S. 88) enthalten den Schwefelsäurerest gebunden an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom.

Physikalische Eigenschaften. In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Alkohole eine ähnliche Steigerung mit Zunahme des Moleculargewichtes, wie die Glieder anderer homologer Reihen. Die niederen Alkohole sind leicht bewegliche, in Wasser lösliche Flüssigkeiten von charakteristischem Alkoholgeruch und brennendem Geschmack. Mit wachsendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Löslichkeit in Wasser rasch ab. Die normalen Alkohole von ein bis sechzehn Kohlenstoffatomen sind bei gewöhnlicher Temperatur Oele, die höheren feste, krystallinische Körper ohne Geruch und Geschmack, die den Fetten ähnlich sind. Die Siedepunkte steigen

regelmässig bei gleicher Structur mit Erhöhung des Moleculargewichts, und zwar um etwa 19° für die Differenz von CH_2 . Die primären Alkohole sieden höher als die isomeren secundären, die secundären höher als die tertiären; auch hier zeigt es sich, dass mit Anhäufung von Methylgruppen die Siedepunkte erniedrigt werden (S. 79).

Sehr annähernd können die Siedepunkte aus den Alkylen berechnet werden (B. 20, 1948). Die höheren Glieder sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig.

Chemische Eigenschaften, Umwandlungen. Die Alkohole sind neutral reagirende Körper. Die ersten Glieder der Reihe sind in vieler Hinsicht dem Wasser ähnlich und vermögen mit manchen Salzen Verbindungen zu bilden, in denen sie die Rolle des Krystallwassers spielen (S. 120).

Von ihren Umwandlungen sind die folgenden besonders wichtig:

1) Der Hydroxylwasserstoff kann durch Na und K ersetzt werden, wodurch die sog. *Metallalkoholate* entstehen (S. 120).

2) Beim Zusammenwirken mit starken Säuren vermögen sie unter Austritt von Wasser *zusammengesetzte Aether* oder *Ester* zu bilden. Diese Reaction entspricht der Salzbildung aus basischem Oxyhydrat und Säure und die Alkohole übernehmen die Stelle der Base (S. 141).

3) So entstehen aus den Alkoholen beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren die *Halogenester der Alkohole*, die früher abgehandelten Monohalogensubstitutionsproducte der Paraffine (S. 96). Bequemer führt man die Alkohole mittelst der Halogenphosphorverbindungen in die Halogenalkyle über (S. 97).

Indem man die so erhaltenen Haloïdverbindungen mit nasirendem Wasserstoff behandelt, erreicht man die Rückverwandlung der Alkohole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (S. 95).

4) Mit energisch wasserentziehenden Mitteln behandelt, gehen die Alkohole, besonders leicht die tertiären, in Olefine über (S. 86).

5) Mit Phenol verbinden sie sich beim Erhitzen mit ZnCl_2 zu homologen Phenolen (s. d.).

Reactionen zur Unterscheidung primärer, secundärer und tertiärer Alkohole.

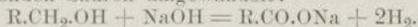
1) In der Einleitung zu den Alkoholen wurde bereits auseinandergesetzt, dass die primären Alkohole bei der Oxydation: Aldehyde und Carbonsäuren, die secundären: Ketone mit gleichem Kohlenstoffgehalt liefern (S. 112), während die tertiären zerfallen.

2) Führt man die Alkohole mit Jodphosphor in Alkyljodide (S. 97)

und diese mit Silbernitrit in Nitroalkyle (S. 155) über, so zeigen diese Nitroverbindungen charakteristische Farbenreactionen, je nachdem sie ein primäres, secundäres oder tertiäres Alkoholradical enthalten.

3) Die primären und secundären Alkohole geben mit Essigsäure auf 155° erhitzt Essigsäureester, die tertiären Alkohole hingegen spalten hierbei Wasser ab und bilden Alkyene (A. 190, 343; 197, 193; 220, 165).

4) Beim Erhitzen mit Natronkalk werden die primären Alkohole in die entsprechenden Säuren umgewandelt:



A. Grenzalkohole, Paraffinalkohole $C_nH_{2n+1}.OH$.

Die wichtigsten Alkohole dieser Reihe und der einsäurigen Alkohole überhaupt sind der Methylalkohol oder Holzgeist: $CH_3.OH$ und der Aethylalkohol oder Weingeist: $CH_3CH_2.OH$.

1) **Methylalkohol, Holzgeist, Carbinol** [*Methanol*] $CH_3.OH$, entsteht in grosser Menge bei der trocknen Destillation des Holzes. Der Name Methyl, gebildet aus *μέθυ* Wein und *έλη*, Holz (Stoff), ist eine Uebersetzung von Holzgeist.

Geschichte. Unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes wurde der Holzgeist 1661 von Boyle aufgefunden, aber erst 1812 von Taylor als eine dem Weingeist ähnliche, jedoch von ihm verschiedene Verbindung erkannt. Genau untersucht wurde der Holzgeist 1831 von Dumas und Péligot (A. 15, 1).

Der Methylalkohol entsteht auch bei der trocknen Destillation der Melasseschlempe. In der Natur findet sich der Methylalkohol als Salicylsäuremethylester $C_6H_4 \begin{matrix} [1]COOCH_3 \\ [2]OH \end{matrix}$ in dem aus *Gaultheria procumbens* gewonnenen Wintergrünöl.

Die völlige Synthese des Methylalkohols lässt sich vom Schwefelkohlenstoff aus durch Methan und Methylchlorid bewirken (Berthelot):



Physikalische Eigenschaften. Der Methylalkohol ist eine bewegliche Flüssigkeit von geistigem Geruch und brennendem Geschmack. Er siedet unter 760 mm bei 66–67° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 0,796. Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether.

Zur Gewinnung von Methylalkohol wird das durch Erhitzen von Holz in eisernen Retorten auf 500° gewonnene wässrige Destillat, der rohe Holzessig, welches Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Essigsäuremethylester und andere Körper enthält, durch Kalk oder Soda von der Essigsäure befreit und von den essigsäuren Salzen abdestillirt. Zur weiteren Reinigung wird er mit wasserfreiem Chlorcalcium gemengt, mit welchem er eine krystallinische Verbindung bildet, die durch Filtration und Trocknen vom Aceton und anderen Verunreinigungen befreit wird. Durch Destillation mit Wasser zersetzt, geht reiner wässriger Methylalkohol über, der durch Kalk oder Potasche entwässert werden kann. In ganz reinem

Zustande erhält man den Methylalkohol durch Zersetzen des schön krystallisirenden *Oxalsäure-methylesters*, oder des hochsiedenden *Benzöisäure-methylesters*, oder des *Ameisensäuremethylesters* mit Kalilauge.

Um im Methylalkohol eine Beimengung von Aethylalkohol zu erkennen, erhitzt man ihn mit conc. Schwefelsäure, wobei aus letzterem Aethylen entsteht, während aus dem Methylalkohol Methylaether gebildet wird. Zur quantitativen Bestimmung von Methylalkohol im Holzgeist führt man ihn durch Einwirkung von Jodphosphor in Methyljodid CH_3J über (B. 9, 1928); der Acetongehalt lässt sich mittelst der Jodoformreaction bestimmen (B. 13, 1000).

Verwendung. Der Holzgeist wird zum Brennen und zum Destilliren des Aethylalkohols verwendet. Ferner dient er zur Bereitung von Firnissen, Dimethylanilin und zum Methylieren vieler Kohlenstoffverbindungen, besonders von Farbstoffen. Er ist ein gutes Lösungsmittel für viele Kohlenstoffverbindungen.

Chemische Eigenschaften. 1) Er vereinigt sich direct mit Calciumchlorid zu der Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$, die in glänzenden sechseckigen Tafeln krystallisirt. Baryumoxyd löst sich in Methylalkohol zu einer krystallinischen Verbindung $\text{BaO} \cdot 2\text{CH}_4\text{O}$. In diesen Verbindungen spielt der Methylalkohol die Rolle von „*Krystallalkohol*“. 2) Kalium und Natrium lösen sich in wasserfreiem Methylalkohol zu Alkoholaten: CH_3OK und CH_3ONa . 3) Durch Oxydationsmittel, wie z. B. durch Luft bei Gegenwart von Platinmohr, wird der Methylalkohol zu Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlenensäure oxydirt.

4) Chlor und Brom wirken auf Methylalkohol weit weniger leicht ein als auf Aethylalkohol. Zunächst entsteht Formaldehyd (B. 26, 268).

5) Mit Natronkalk geglüht, bildet der Methylalkohol Natriumformiat unter Entwicklung von Wasserstoff:



6) Ueber erhitztem Zinkstaub destillirt, zerfällt er glatt in Kohlenoxyd und Wasserstoff.

2. Aethylalkohol, Weingeist [Aethanol] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. In Folge der Entstehung des Aethylalkohols durch freiwillige geistige Gährung zuckerhaltiger Pflanzensäfte war der Aethylalkohol in unreinem Zustande schon im Alterthum bekannt, aber erst Ende des vorigen Jahrhunderts lernte man ihn wasserfrei darstellen und 1808 stellte Saussure seine Zusammensetzung fest.

Vorkommen: Der Aethylalkohol kommt nur selten im Pflanzenreich vor, so zusammen mit Aethylbutyrat in den unreifen Früchten von *Heracleum giganteum* und *Heracleum sphondylium*. Er tritt ferner im Harn der Diabetiker auf und im Harn der gesunden Menschen nach reichlichem Alkoholgenusse.

Bildungsweisen. Der Aethylalkohol kann nach den allgemeinen Bildungsreactionen primärer Alkohole (S. 114) aus 1. Aethylchlorid, 2. Aethylschwefelsäure, 3. Aethylenchlorhydrin, 4. Aethyl-

amin, 5.
Wegen
durch d
Acetylen
der aus
verknüp
Schema
20

↓
C
C
C
Acet

C
Methy
D
lich durc
bewirkt.

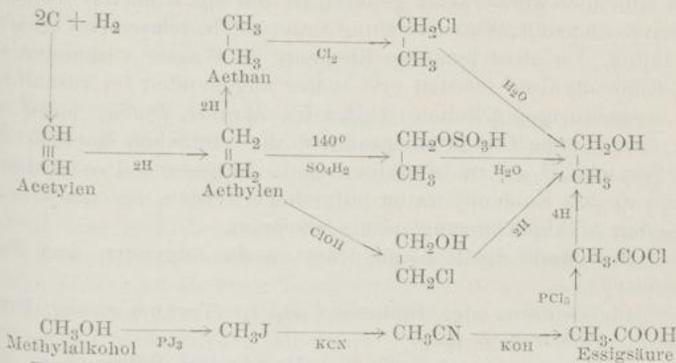
Die
unabhäng
Hefepilz
mechanisc
durch Pr
Balm brac

Un
durch die
bewirkte

säure. D
des Hefe
Be

Sprosspil
in einer
schnellste
zuckerha
Salzen, 1
leitung d
auch ohn
Flüssigke

amin, 5. Aldehyd und 6. Acetylchlorid gewonnen werden. Auf zwei Wegen ist demnach die Synthese des Aethylalkohols möglich. Denn durch die drei ersten Bildungsweisen ist der Aethylalkohol mit Acetylen, Aethylen und Aethan, durch die letzte Bildungsweise mit der aus Methylalkohol darstellbaren Essigsäure (S. 115) genetisch verknüpft. Diese Beziehungen veranschaulicht das nachfolgende Schema:



Darstellung: Technisch wird der Aethylalkohol ausschliesslich durch die sog. „geistige Gärung“ zuckerhaltiger Flüssigkeiten bewirkt.

Die geistige Gärung wird, wie 1836 Cagniard de la Tour und unabhängig von ihm etwas später Schwann erkannten, durch den sog. Hefepilz hervorgerufen, eine Erkenntniss, die sich gegenüber Liebig's mechanischer Gärungstheorie (A. 29, 100; 30, 250, 363) erst seit 1857 durch Pasteur's Untersuchung der Gärungserscheinungen allgemein Bahn brach (A. chim. phys. [3] 58, 323).

Unter „geistiger“ oder „Alkoholgärung“ versteht man den durch die Hefe — ein geformtes oder organisirtes Ferment — bewirkten Zerfall verschiedener Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure. Die Hefe besteht aus kleinen, etwa 0,01 mm grossen Zellen des Hefepilzes: Saccharomyces cerevisiae seu vini.

Bedingungen der geistigen Gärung: Der zu den Sprosspilzen gehörige Hefepilz vermehrt sich unter Knospenbildung in einer verdünnten wässrigen, 5–30° warmen Zuckerlösung, am schnellsten bei 20–30°. Er verlangt zum Wachstum, wie das bei zuckerhaltigen Pflanzensäften der Fall ist, die Gegenwart von Salzen, namentlich phosphorsauren, und Eiweissstoffen. Zur Einleitung der Gärung ist Sauerstoff nöthig, später vollzieht sie sich auch ohne Luftzutritt. Steigt die Alkoholmenge einer gährenden Flüssigkeit über einen gewissen Grad, so kommt die Gärung zum

Stillstand, in einer 14 pct. Alkohol haltigen Flüssigkeit vermag der Hefepilz nicht mehr zu wachsen. Ebenso wird der Hefepilz getödtet durch Erhitzen auf 60°, durch kleine Mengen Phenol, Salicylsäure, Sublimat u. a. Desinfectientien.

Die in reifenden Früchten, Trauben, Aepfeln, Kirschen u. a. m., im Zuckerrohr und der Zuckerrübe und vielen anderen Pflanzen sich bildenden Zuckerarten gehören zu den sog. Kohlenhydraten, die neben Kohlenstoff: Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss enthalten, wie diese letzteren Elemente im Wasser vorhanden sind. Die Kohlenhydrate werden erst später abgehandelt im Anschluss an die sechssäurigen Alkohole: $C_6H_8(OH)_6$ Mannit, Dulcitol, Sorbit u. a. als deren erste Oxydationsproducte die einfachen Kohlenhydrate der Formel $C_6H_{12}O_6$ zu betrachten sind. Indessen soll schon hier so viel von den Kohlenhydraten mitgetheilt werden, als zum Verständniss der Alkohol-Gährung nöthig erscheint.

Man theilt die Kohlenhydrate in die folgenden drei Hauptklassen:

1. *Glucosen* oder *Monosen* $C_6H_{12}O_6$: Traubenzucker, Fruchtzucker u. a. m.
2. *Saccharobiosen* $C_{12}H_{22}O_{11}$: Malzzucker, Rohrzucker, Milchzucker u. a. m.
3. *Polysaccharide* $(C_6H_{10}O_5)_x$: Stärke, Dextrin u. a. m.

Zu den Zuckern der ersten Klasse stehen die Kohlenhydrate der beiden anderen Klassen im Verhältniss von *Anhydriden*.

Der geistigen Gährung unmittelbar fähig sind die einfachen Zuckerarten von der Formel $C_6H_{12}O_6$, vor allem der *Traubenzucker* und der *Fruchtzucker*, von den Saccharobiosen der *Malzzucker*. Technisch ist es von grösster Wichtigkeit, dass die nicht unmittelbar gährungsfähigen Saccharobiosen und die Polysaccharide unter Wasseraufnahme in unmittelbar gährungsfähige Zuckerarten umgewandelt und dann vergohren werden können.

Ungeformte Fermente oder Enzyme. Die Spaltung der Saccharobiosen und Polysaccharide unter Aufnahme von Wasser in Glucosen — man bezeichnet eine derartige unter Wasseraufnahme erfolgende Spaltung oft als *Hydrolyse* — wird durch sog. *ungeformte Fermente* oder *Enzyme*, eiweissähnliche Verbindungen, bewirkt. Die für die geistige Gährung wichtigsten Enzyme sind das *Invertin* und die *Diastase*.

In dem Hefepilz entsteht das in Wasser lösliche *Invertin*, welches seinen Namen daher hat, dass es Rohrzucker in aequimoleculare Mengen Traubenzucker und Fruchtzucker, in sog. *Invertzucker* zu verwandeln vermag, wodurch das Drehungsvermögen

der Flüssigkeit
drehen
die Ebene
moleculare
wird durch
Lösung

$C_{12}H_{22}O_{11}$
Rohrzucker
r. d.

Die
beim Keim
unterbricht
Keim die
Darren
der Diastase
vermag
Hierbei
Hefe ver
durch die
Die
riobiosen
Der Milch
aufnahm
Trauben
Beziehung

Glucose

Traubenzucker

Traubenzucker

Traubenzucker

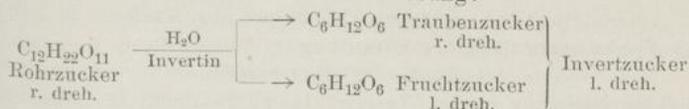
Fruchtzucker

Traubenzucker

Galactose

Traubenzucker

der Flüssigkeit umgekehrt, *invertirt* wird. Rohrzucker ist rechtsdrehend, Traubenzucker ebenfalls, dagegen dreht der Fruchtzucker die Ebene des polarisirten Lichtes stärker nach links als die äquimolekulare Menge Traubenzucker sie nach rechts dreht, folglich wird durch die Inversion aus einer rechtsdrehenden Rohrzuckerlösung eine linksdrehende *Invertzuckerlösung*:



Diastase nennt man ein ungeformtes Ferment, welches sich beim Keimen der Gerste (und anderer Körnerfrüchte) bildet. Man unterbricht den Keimprocess des sog. *Grünmalzes*, indem man den Keim durch schnelles Trocknen tödtet und hierauf das *Malz* dem *Darren* unterwirft, bei einer Temperatur, welche die Wirksamkeit der Diastase nicht beeinträchtigt. Die im Malz enthaltene Diastase vermag die Stärke bei einer Temperatur von 50–60° zu hydrolysiren. Hierbei gehen $\frac{2}{3}$ der Stärke in *Malzzucker*, einem unmittelbar durch Hefe vergärbaren Zucker, über und $\frac{1}{3}$ in *Dextrin*, welches letztere durch die Diastase sehr viel langsamer in Traubenzucker übergeht.

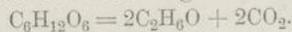
Der Malzzucker gehört wie der Rohrzucker zu den Saccharobiosen, er spaltet sich unter Wasseraufnahme in Traubenzucker. Der Milchzucker, ebenfalls eine Saccharobiose, geht bei der Wasseraufnahme in ein Gemenge äquimolekularer Mengen Galactose und Traubenzucker über. Eine Uebersicht über diese hydrolytischen Beziehungen gibt das folgende Schema:

Kohlenhydrate.

Glucosen, Monosen $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Saccharobiosen $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	Polysaccharide $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$	
Traubenzucker ←	Malzzucker ←	Stärke	
Traubenzucker ←			
Traubenzucker ←	Rohrzucker	↓	
Fruchtzucker ←			
Traubenzucker ←	Milchzucker		
Galactose ←			
Traubenzucker ←			Dextrin

Die Hydrolyse der Saccharbiosen und der Stärke kann man auch mit warmer verdünnter Schwefelsäure herbeiführen, wodurch die Stärke in Traubenzucker und Dextrin verwandelt wird. In der Technik bedient man sich bei Bereitung zuckerhaltiger Säfte aus stärkehaltigen Materialien zum Zweck der Vergärung fast nur der Diastase des Malzes.

Nach Pasteur zerfallen 94—95 pct. des Zuckers in *Alkohol* und *Kohlensäure* nach der Gleichung:



Zugleich entstehen etwas *Glycerin* (bis zu 2—5 pct.) *Bernsteinsäure* (0,6 pct.) und *Fuselöl*. Im Fuselöl sind normal-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2OH$ und besonders Gährungsamylalkohol — ein Gemenge von Isobutylcarbinol $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-CH_2CH_2OH \end{matrix}$

und optisch-aktivem Methyl-aethylcarbinol $\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ CH-CH_2-CH-CH_2OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ (S. 130) — aufgefunden worden.

Ausser durch Saccharomycesarten wird die Alkoholgärung auch durch andere Sprosspilze, wie *Mucor mucedo*, hervorgerufen. Bemerkenswerth sind die verschiedenartigen Nebengärungen, die durch Spaltpilze (*Schizomyceten*) hervorgebracht werden. Es scheint, dass die Bildung von Fuselölen (Butyl- und Amylalkohole) bei der gew. Hefegärung durch dieselben verursacht ist. Alkoholgärung ohne Mitwirkung von Organismen findet in unverletzten reifen Früchten (Weintrauben, Kirschen) statt, wenn dieselben in einer CO_2 -Atmosphäre verweilen.

Gewinnung alkoholhaltiger Getränke. Ausgangsmaterialien für die Gewinnung alkoholhaltiger Flüssigkeiten durch Gärung sind:

1. *Zuckerhaltige Pflanzensäfte*,

2. *Stärkemehlhaltige Materialien*, Samen von Getreide und Kartoffeln. Entweder werden die gegohrenen Flüssigkeiten unmittelbar verbraucht: *Wein*, *Bier*, oder sie werden vorher destillirt, *gebrannt*, um so den je nach der Herkunft verschiedenen riechenden und schmeckenden *Brauntwein* zu liefern, dessen Alkoholgehalt über 50 pCt. steigen kann:

1. Durch Gärung zuckerhaltiger Pflanzensäfte bereitet man:

- | | |
|---|---|
| a. <i>ohne</i> nachherige Destillation aus: | b. <i>mit</i> nachheriger Destillation aus: |
| Trauben: Wein, | Wein: Cognac, |
| Äpfeln: Äpfelwein, | Melasse: Rum, |
| Johannisbeeren: Johannisbeerwein | Kirschen: Kirschwasser (Baden), |
| u. s. w. | Zwetschen: Sliwowitz (Böhmen) |
| | u. a. m. |

2. Aus stärkemehlhaltigen Materialien, nach Verzuckerung der Stärke mit Malz, durch Gärung:

- | | |
|--|--|
| a. <i>ohne</i> spätere Destillation aus: | b. <i>mit</i> späterer Destillation aus: |
| Gerste: Bier, | Gerste und Roggen, Weizen oder |
| Weizen: Weissbier (Berlin). | Hafer und Mais: Kornbrautwein verschiedener Art, |
| | Reis: Arrac (Ostindien), |
| | Kartoffeln: Kartoffelspiritus. |

alkohol
Kartoffeln
einem ge
man das
tuffeln in
wird hier
57—60°
verzucker
abgekühlt
virter“ L
liefert de
Rückstan
G
spiritus
von Sav
zuerst üb
und ande
Alkohol e
geht der
völlig fus
Wasser v
die Fusel
destillirt
glühter P
oder Bar
N
Alkohol l
ganz klar
man abso
Natrium
Wasser e
Na
erkennt u
oder inde
Jodoform
Benzoësä
2744).
Ei
beweglic
Geruch b
oder 0,7
erstarrt
Flamme,
mit Was
Maximur
1)
2)

Gewinnung von Kartoffelspiritus¹⁾. Der reine Aethylalkohol wird aus dem Kartoffelspiritus bereitet. Zunächst erhitzt man die Kartoffeln mit Dampf unter 2–3 Atmosphären Druck im sog. *Dämpfer*, einem geschlossenen Apparat auf 140–150°. Nach der Dämpfung öffnet man das untere Ventil des Dämpfers, durch welches nunmehr die Kartoffeln im Zustand von Kartoffelbrei herausgedrückt werden. Derselbe wird hierauf mit fein zerquetschtem, mit Wasser angerührtem Malz bei 57–60° im *Maischapparat* gemischt und hierdurch die Kartoffelstärke verzuckert. Die *Maische* lässt man, nachdem sie auf Gärtemperatur abgekühlt ist, in die *Gäyhottiche* fließen, in denen sie mit „*reincultivirter*“ *Kunsthefe* in Gärung gebracht wird. Die gegohrene Maische liefert der Destillation unterworfen den Rohspiritus; den Destillationsrückstand nennt man *Schlempe*.

Gewinnung von reinem absolutem Alkohol. Der Rohspiritus wird zur weiteren Reinigung fabrikmässig in Colonnenapparaten von Savalle, Pistorius, Ilges²⁾ u. a. fractionirt destillirt (S. 56). Der zuerst übergehende, leichter flüchtige Vorlauf enthält Aldehyd, Acetal und andere Substanzen. Es folgt dann ein reinerer Spiritus, 90–96 pct. Alkohol enthaltend, welcher in der Technik *Sprit* genannt wird. Zuletzt geht der Nachlauf über, welcher die Fuselöle enthält. Um den Spiritus völlig fuselfrei zu erhalten, wird er vor der Destillation, nachdem er mit Wasser verdünnt worden ist, durch ausgeglühte Holzkohle filtrirt, welche die Fuselöle zurückhält. Um völlig wasserfreien Alkohol zu gewinnen, destillirt man den rectificirten Spiritus (mit 95–96 pct. Alkohol) mit gechlühter Pottasche, wasserfreiem Kupfersulfat, gebranntem Kalk (A. 160, 249) oder Baryumoxyd.

Nachweis von Wasser im Alkohol. Wasserfreier (absoluter) Alkohol löst Baryumoxydhydrat mit gelber Farbe. Er löst sich in wenig Benzol ganz klar auf; bei mehr als 3 pct. Wasser findet Trübung statt. Fügt man absoluten Alkohol zu einem Gemenge von Anthrachinon mit etwas Natriumamalgam, so färbt er sich dunkelgrün, während bei Spuren von Wasser eine rothe Färbung eintritt (B. 10, 927).

Nachweis von Alkohol. Geringe Mengen von Alkohol in Lösungen erkennt und bestimmt man entweder durch Oxydation zu Aldehyd (s. diesen), oder indem man ihn mittelst verdünnter Kalilauge und etwas Jod in Jodoform überführt (B. 13, 1002); ferner durch Ueberführung in den Benzoesäureester mit Benzoylchlorid und Natronlauge (B. 19, 3218; 21, 2744).

Eigenschaften. Der absolute reine Alkohol ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt, bei 78,3° (760 mm) siedet und das spec. Gew. 0,806 bei 0°, oder 0,789 bei 20° zeigt. Bei –90° wird er dickflüssig; bei –130° erstarrt er zu einer weissen Masse. Er brennt mit nicht leuchtender Flamme, absorbirt sehr energisch Wasser aus der Luft. Beim Mischen mit Wasser findet unter Erwärmung eine Contraction statt, deren Maximum bei einem Gehalt an Wasser eintritt, welcher nahe der

¹⁾ Ferd. Fischer: Hdb. d. chem. Technologie. 14. Aufl. 1893. S. 948.

²⁾ Ferd. Fischer: Hdb. d. chem. Technologie. 14. Aufl. 1893. S. 959.

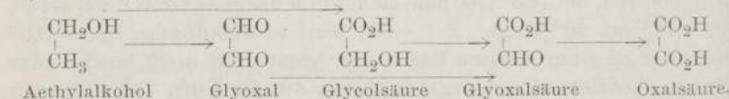
Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ entspricht. Der Gehalt wässriger Lösungen an Alkohol wird entweder in Gewichtsprocenten (Graden nach Richter)¹⁾ oder in Volumprocenten (Graden nach Tralles) angegeben. Man ermittelt ihn mittelst sog. „Alkoholometer“, deren Scala entweder direct Gewichtsprocente oder Volumprocente für eine bestimmte Temperatur (15° C.) angeben. Oder man ermittelt die Dampfspannung mit dem sog. *Vaporimeter* von Geissler, oder bestimmt den Siedepunkt mittelst des *Ebullioskops*.

In alkoholhaltigen Getränken bestimmt man nach vorausgegangener Destillation den Alkoholgehalt des Destillates²⁾.

Der Alkohol löst viele mineralische Salze, die Aetzkalkalien, die Kohlenwasserstoffe, Harze, Fettsäuren und die meisten anderen Kohlenstoffverbindungen. Auch die meisten Gase lösen sich in ihm leichter als in Wasser; so lösen 100 Volume Alkohol 7 Vol. Wasserstoff, 25 Vol. Sauerstoff, 13 Vol. Stickstoff.

Mit einigen Salzen, wie mit Calciumchlorid, Magnesiumnitrat, bildet der Aethylalkohol krystallinische Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers spielt.

Umwandlungen. Der Aethylalkohol liefert mit Alkalimetallen: Alkoholate; mit Schwefelsäure: Aethylschwefelsäure; mit Brom- und Jodphosphor: Brom- beziehungsweise Jodaethyl. Als primärer Alkohol wird er durch Oxydationsmittel, wie Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, Chromsäure, Platinschwarz und Luft in Acetaldehyd und Essigsäure übergeführt (S. 120). Durch Chlor und Brom wird er zu Acetaldehyd oxydirt und dieser alsdann durch Substitution in Chloral CCl_3CHO , beziehungsweise Bromal CBr_3CHO verwandelt. Durch Einwirkung von Bleichkalk geht er in Chloroform, durch Jod und Alkali in Jodoform über. Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, wandelt den Alkohol in Aethylnitrat (S. 143) um. Man vermag aber auch unter geeigneten Bedingungen den Alkohol so mit Salpetersäure zu oxydiren, dass ausser der CH_2OH -Gruppe die CH_3 -Gruppe angegriffen wird, wodurch Glyoxal, Glycolsäure, Glyoxalsäure und Oxalsäure entstehen:



¹⁾ Tafeln zur Ermittlung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem specifischen Gewicht von Windisch. Berlin 1893.

²⁾ Post: Chemisch-technische Analyse. Braunschweig 1881. Bückmann: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. Berlin 1888. König: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 1893. Elsner: Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln u. s. w. 1893.

Alkoholate. Von den Alkoholaten ist das Natriumaethylat das wichtigste, da es zu einer Reihe kernsynthetischer Reactionen als Wasser und Alkohol abspaltendes Mittel Verwendung gefunden hat. Stellt man es durch Lösen von Natrium in Alkohol dar, so ist es erst durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200° völlig vom Alkohol frei als weisses voluminöses Pulver zu erhalten (A. 202, 294; B. 22, 1010). Oder man erhitzt eine mit der berechneten Menge Natrium versetzte Toluol- oder Xylollösung von Alkohol bis zur Aufzehrung des Natriums unter Rückflusskühlung (B. 24, 649). Durch überschüssiges Wasser werden die Alkoholate in Alkohol und Natriumhydroxyd zersetzt, bei wenig Wasser ist die Umsetzung nur eine theilweise. Es bilden sich daher auch die Alkoholate beim Lösen von KOH und NaOH in starkem Alkohol.

Aluminiumaethylat $Al(OC_2H_5)_3$ ist bemerkenswerth, weil es unter stark vermindertem Druck unzersetzt flüchtig ist.

Substituirte Aethylalkohole sind:

- | | |
|----------------------|---|
| 1. $CH_2Cl.CH_2OH$ | Monochlorhydrin (Brom-, Jodhydrin). |
| 2. $CHCl_2.CH_2OH$ | Dichloraethylalkohol, flüssig, Sdep. 146° (B. 20, R. 363). |
| 3. $CCl_3.CH_2OH$ | Trichloraethylalkohol, Schmp. 18°, Sdep. 151° (A. 210, 63). |
| 4. $CH_2NO_2.CH_2OH$ | Nitroaethylalkohol. |
| 5. $CH_2NH_2.CH_2OH$ | Oxaethylamin |
| 6. $CH_3.CH(NH_2)OH$ | Aldehydammoniak |

Amidoaethylalkohole.

Von diesen Verbindungen werden 1, 2 und 5 bei dem Aethylen-glycol, 6 bei dem Acetaldehyd abgehandelt. Di- und Trichloraethylalkohol sind durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Di- bzw. Trichloracetaldehyd erhalten worden (S. 116); der Trichloraethylalkohol auch aus Urochloralsäure (s. d.) Die Beziehungen der drei chloresubstituirten Aethylalkohole zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Chloride sie aufgefasst werden können, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

$CH_2Cl.CH_2OH$	entspricht	$CH_2OH.CH_2OH$
Monochloraethylalkohol		Glycol
$CHCl_2.CH_2OH$	"	$CHO.CH_2OH$
Dichloraethylalkohol		Glycolaldehyd
$CCl_3.CH_2OH$	"	$COOH.CH_2OH$
Trichloraethylalkohol		Glycolsäure.

3. Propylalkohole [*Propanole*] $C_3H_7.OH$. Wie in der Einleitung zu den einwerthigen Alkoholen auseinandergesetzt wurde, sind zwei isomere Propylalkohole der Theorie nach denkbar: Der primäre normale Propylalkohol und der secundäre Isopropylalkohol. Aus den Bildungsweisen und Umwandlungsreactionen folgt ihre Konstitution (S. 117).

Normalpropylalkohol: $CH_3CH_2.CH_2OH$, Sdep. 97,4°, spec. Gew. 0,8044 bei 20°.

Isopropylalkohol: $CH_3CH(OH)CH_3$, Sdep. 82,7°, spec. Gew. 0,7887 bei 20°.

Der Normalpropylalkohol findet sich im Fuselöl (Chancel 1853) und wird daraus durch fractionirte Destillation dargestellt. Er bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt, sich aber nicht in einer kalten ge-

sättigten Chlorcalciumlösung auflöst, wodurch er vom Aethylalkohol unterschieden werden kann. Er kann durch Reduction von Propylaldehyd erhalten werden und geht durch Oxydation in Propylaldehyd und Propionsäure über. Mit Schwefelsäure bildet er Propylen, das mit Jodwasserstoff in Isopropyljodid übergeht. Aus dem Isopropyljodid kann man den Isopropylalkohol darstellen (S. 117), welcher auch aus Aceton, seinem Oxydationsproduct, bei der Reduction entsteht.

Der secundäre oder Isopropylalkohol, das *Dimethylcarbinol* wurde 1855 von Berthelot aus Propylen mit Schwefelsäure (S. 114) und 1862 von Friedel aus Aceton erhalten. Kolbe (Z. Ch. (1862) 687), erkannte in dem Isopropylalkohol den ersten Vertreter der von ihm vorausgesagten secundären Alkohole.

Er entsteht auch aus Propylenoxyd $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$ durch Reduction und aus Ameisensäureester mittelst Zink und Jodmethyl. Bemerkenswerth ist seine Bildung aus Normalpropylamin durch salpetrige Säure neben primärem Propylalkohol und Propylen.

Am zweckmässigsten gewinnt man ihn aus Isopropyljodid (S. 114), das sich leicht aus Glycerin bereiten lässt, durch Kochen mit 10 Th. Wasser und frisch gefälltem Bleihydroxyd am Rückflusskühler, oder durch Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 100° (A. 186, 391).

Trichlorisopropylalkohol $\begin{matrix} \text{CCl}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH.OH}$ entsteht aus Chloral und Zinkmethyl (S. 116), schmilzt bei 49° und siedet gegen 155° (A. 210, 78).

4. Butylalkohole $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ sind 4 isomere möglich: 2 primäre, 1 secundärer und 1 tertiärer (S. 111), die sämmtlich bekannt sind:

Name	Formel	Smp.	Sdep.	Spec. Gew.
1. Normalbutylalkohol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	flüssig	116,8°	0,8099 bei 20°
2. Isobutylalkohol	$(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{OH}$	"	108,4°	0,8020 " 20°
3. Secundärer Butylalkohol	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \end{matrix} \text{CH.OH}$	"	99°	0,827 " 0°
4. Tertiärer Butylalkohol	$(\text{CH}_3)_3\text{C.OH}$	25°	83°	0,7788 " 30°

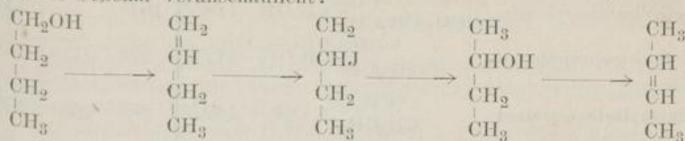
1. Der Normalbutylalkohol, *Normalpropylcarbinol* [*1-Butanol*], entsteht aus Butyraldehyd durch Reduction (Methode 4a, S. 115). Bemerkenswerth ist seine Darstellung durch Schizomycesgährung aus Glycerin neben Trimethylenglycol $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2(\text{OH})$ (Fitz, B. 16, 1438).

Trichlorbutylalkohol $\text{CH}_3\text{CHCl.CCl}_2\text{CH}_2\text{OH}$, aus Butylchloral und Zinkaethyl (S. 116), schmilzt bei 62° und siedet unter 45 mm bei 120° (A. 213, 372).

3. Secundärer Butylalkohol, *Methylaethylcarbinol*, *Butylenhydrat* [*2-Butanol*], ist eine stark riechende Flüssigkeit. Er entsteht aus dem Normalbutylalkohol durch Umwandlung in Butylen — unter Wasserabspaltung —, Anlagerung von Jodwasserstoff und Verseifung des Jodides (S. 117). Dasselbe Jodid wird durch Behandlung von Erythrit $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_2\text{CH}_2\text{OH}$

mit Jodwasserstoff erhalten. Durch Erhitzen auf 240–250° zerfällt er in Wasser und β -Butylen $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$.

Die genetischen Beziehungen zwischen dem normalen primären und sekundären Butylalkohol, sowie dem α -Butylen und β -Butylen werden durch folgendes Schema veranschaulicht:



2. **Isobutylalkohol**, *Isopropylcarbinol*, *Gährungsbutylalkohol*, [*Methyl-2-propanol-1*], findet sich im Fuselöl, namentlich des Kartoffelspiritus, und besitzt einen fuseligen Geruch. Er lässt sich leicht in Isobutylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ umwandeln, aus dem durch Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren Abkömmlinge des Tertiärbutylalkohols entstehen, die in den letzteren Alkohol übergeführt werden können (S. 88).

4. **Tertiärbutylalkohol**, *Trimethylcarbinol* [*Dimethyl-aethanol*], wurde 1863 als erster Vertreter der von Kolbe vorausgesehenen tertiären Alkohole durch Butlerow (A. 144, 1) aus Acetylchlorid und Zinkmethyl (S. 115) dargestellt. Durch Oxydation entsteht aus dem tertiären Butylalkohol die dem Isobutylalkohol entsprechende Isobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, was wohl aus der Zwischenbildung von Isobutylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, Umwandlung desselben durch Anlagerung von Wasser in Isobutylalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ und Oxydation des letzteren zu erklären ist (A. 189, 73). Das Isobutylen, welches aus Isobutylalkohol und tertiärem Butylalkohol durch Wasserentziehung entsteht, kann man durch Addition von ClOH und Reduction des entstandenen Chlorhydrins in Isobutylalkohol und durch HJ in tertiäres Butyljodid, also in tertiären Butylalkohol zurückverwandeln (S. 117).

Die Siedepunkte der Halogenwasserstoffsäureester der Butylalkohole sind bei den Halogenalkylen zusammengestellt (S. 99).

5. **Amylalkohole** $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{OH}$. Der Theorie nach sind 8 Isomere möglich: 4 primäre, 3 sekundäre und 1 tertiärer, die sämtlich bekannt sind. Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Formeln und Siedepunkte der 8 Amylalkohole, sowie die Siedepunkte der sich von ihnen ableitenden Amylchloride, Amylbromide und Amyljodide:

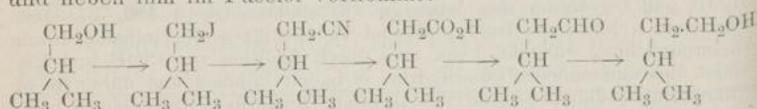
Name	Formel	Sdep.	Sdep. Cl:	Sdep. Br:	Sdep. J:
1. Normalamylalkohol . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	137°	106°	129°	155°
2. Isobutylcarbinol . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	131,4°	100°	120°	148°
3. Activer Amylalkohol . . .	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{*}{\text{C}}}\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	128,7°	98°	118°	144°
4. Tertiärbutylcarbinol . . .	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	102°	—	—	—

Name	Formel	Sdep.	Sdep. Cl:	Sdep. Br:	Sdep. J:
5. Diaethylcarbinol . .	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CH.OH}$	116 ⁰ .	—	—	145 ⁰
6. Methyl-n-propylcarb.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{H.OH} \end{array}$	118,5 ⁰	104 ⁰	—	144 ⁰
7. Methyl-isopropylcarb.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{C}^*\text{H.OH} \end{array}$	112,5 ⁰	91 ⁰	115 ⁰	138 ⁰
8. Dimethylaethylcarbinol .	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H.OH} \end{array}$	102,5 ⁰	86 ⁰	108 ⁰	127 ⁰

Drei dieser 8 Alkohole enthalten ein mit einem Sternchen * gekennzeichnetes asymmetrisches Kohlenstoffatom, sind also in je drei Modificationen: zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification (S. 38) denkbar, wodurch die Zahl der möglichen Amylalkohole auf 14 steigen würde.

1. Der normale Amylalkohol wird am leichtesten aus normalem Amylamin aus Capronsäure (s. d.) dargestellt. Er ist in Wasser nahezu unlöslich und besitzt einen fuseligen, kratzenden Geruch.

2. **Isobutylcarbinol** $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ findet sich als Angelicasäure- und Crotonsäureester im römischen Kamillenöl und bildet den Hauptbestandtheil des aus dem Fuselöl abgeschiedenen Gährungsamylalkohols (S. 124). Rein ist er synthetisch vom Isobutylalkohol aus erhalten worden, der ihm in der Structur nahe steht und neben ihm im Fuselöl vorkommt:



Der aus dem Fuselöl abgeschiedene Gährungsamylalkohol, von unangenehmem, zum Husten reizenden Geruch, bei 129 bis 132⁰ siedend, besteht hauptsächlich aus inactivem Isobutylcarbinol. Ausserdem enthält er Methylaethyl-carbinol als activen Bestandtheil. Er dreht die Polarisationssebene nach links; die Activität ist durch den activen Amylalkohol verursacht.

Beide Alkohole lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit der amylschwefelsauren Baryumsalze trennen. Das schwerer lösliche Salz liefert das inactive Isobutylcarbinol (Pasteur). Leichter gelingt nach Le Bel die Trennung der beiden Alkohole durch Einleiten von ClH ; das Isobutylcarbinol wird zuerst esterificirt, während der active Amylalkohol zurückbleibt (A. 220, 149). Ersterer giebt bei der Oxydation inactive, letzterer active Valeriansäure. Mit Zinkchlorid destillirt giebt der rohe Gährungsamylalkohol das gew. Amylen, welches hauptsächlich aus $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_3$ besteht, entstanden durch Umlagerung des Isobutylcarbinols; ausserdem enthält das Amylen noch γ -Amylen und α -Amylen (S. 89).

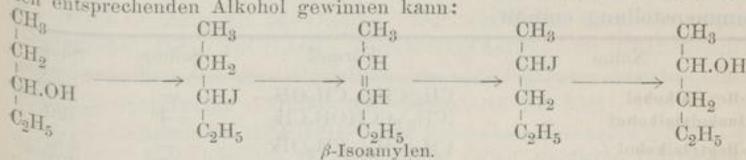
3. Activer Amylalkohol, *Secundärbutylcarbinol*, *Methylaethylcarbinol*

carbinol $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$. Von den beiden activen Modificationen ist die linksdrehende der optisch active Bestandtheil des Gährungsamylalkohols. Ihre Menge beträgt gegen 13 pct. und ihr Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -4,38^\circ$. Die aus dem Links-secundärbutylcarbinol dargestellten Abkömmlinge: Chlorid, Bromid, Jodid, Methylaethyllessigsäure (s. Valeriansäure) sind optisch activ und zwar rechtsdrehend.

Durch Erhitzen mit Aetznatron entsteht daraus nach Le Bel die inactive Modification, die durch Spaltpilzgährung das Rechts-secundärbutylcarbinol liefert (B. 15, 1506).

4. Tertiärbutylcarbinol $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ entsteht durch Reduction des Chlorides der Trimethyllessigsäure oder Pivalinsäure (B. 24, R. 557) mit Natriumamalgam; es schmilzt bei 48–50°. Sein Amin gibt mit salpetriger Säure in Folge einer merkwürdigen Atomverschiebung das Dimethylaethylcarbinol (B. 24, 2161).

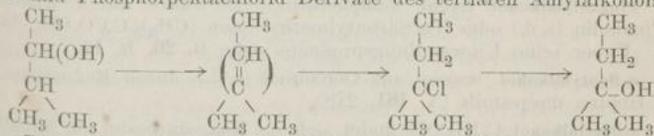
5. Diaethylcarbinol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{OH}$ wurde durch Behandlung von Ameisensäure-äthylester mit Zink und Jodaethyl erhalten. Aus seinem Jodid lässt sich β -Isoamylen $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ darstellen, das durch Jodwasserstoff in das Jodid des Methyl-normalpropylcarbinols übergeht, aus dem man den entsprechenden Alkohol gewinnen kann:



Die beiden Methylpropylcarbinole entstehen durch Reduction von Methylnormalpropylketon und Methylisopropylketon durch Natriumamalgam.

6. Methylnormalpropylcarbinol $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ wird durch *Penicillium glaucum* optisch activ (Le Bel), indem die rechtsdrehende Modification zerstört wird und die linksdrehende übrig bleibt.

7. Methylisopropylcarbinol $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ liefert, offenbar unter Zwischenbildung von Amylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, mit Halogenwasserstoffsäuren und Phosphorpentachlorid Derivate des tertiären Amylalkohols:



Die wahren Derivate des Methyl-isopropylcarbinols entstehen aus dem α -Isoamylen $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ (S. 89) durch Addition der Halogenwasserstoffe bei gew. Temperatur oder beim Erwärmen.

8. Tertiärer Amylalkohol, *Dimethyl-äthylcarbinol*, *Amylenhydrat* $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{C}\cdot\text{OH} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, eine wie Kampher riechende Flüssigkeit, die ähnlich schlafferregend wie Chloralhydrat wirkt und daher technisch dargestellt wird.

Als Ausgangsmaterial dient der Gährungsamylalkohol, der mit Chlorzink gewöhnliches Amylen liefert, das hauptsächlich aus β -Isoamylen

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ (S. 89) besteht. Man schüttelt es mit Schwefelsäure und kocht die Lösung mit Wasser (A. 190, 345). Ferner entsteht es aus dem Amin des Tertiärbutylcarbinols (s. d.) mit salpetriger Säure (B. 24, 2519) und aus Propionylchlorid mit Zinkmethyl (S. 115). Es zersetzt sich bei 200° in Wasser und β -Isoamylen.

Höhere homologe Grenzalkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

Von den höheren homologen Grenzalkoholen sind zahlreiche Vertreter bekannt. Von den theoretisch möglichen 17 Hexylalkoholen sind 14, von den 38 Heptylalkoholen 13 dargestellt. Je höher wir in der Reihe kommen, um so grösser ist die Anzahl der theoretisch möglichen, um so geringer die Anzahl der bekannten Alkohole. Nur einige dieser Alkohole sind bemerkenswerth, sei es ihrer Bildungsweise oder ihrer Structur, sei es ihres Vorkommens im Pflanzen- und Thierreich wegen. Meist sind es normale Alkohole, deren Namen, Formeln, Schmelz- und Siedepunkte die folgende Zusammenstellung enthält:

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
n-Hexylalkohol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	—	157°
Pinakolyalkohol	$(\text{CH}_3)_3\text{CCHOH}\cdot\text{CH}_3$	+4°	120°
n-Heptylalkohol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	—	175°
Pentamethyläthylalkohol	$(\text{CH}_3)_5\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	+17°	131°
n-Octylalkohol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	—	199°
Cetylalkohol oder Aethal	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$	+49,5°	g. 340°
Cerylalkohol oder Cerotin	$\text{C}_{27}\text{H}_{55}\cdot\text{OH}$	79°	—
Melissyl- oder Myrietylalkohol	$\text{C}_{30}\text{H}_{61}\cdot\text{OH}$	85°	—

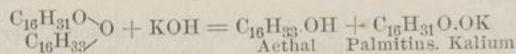
n-Hexylalkohol kommt als Essigsäure- und Buttersäureester im Oel des Samens von *Heracleum giganteum* vor (A. 163, 193).

Pinakolyalkohol riecht kampherartig. Er wurde durch Reduction von Pinakolin (s. d.) oder Tertiärbutylmethylketon $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ dargestellt. Ueber seine Umwandlungsproducte siehe B. 26, R. 14.

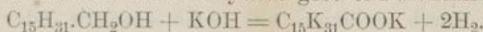
n-Heptylalkohol wurde aus Oenanthol (s. d.) durch Reduction und aus n-Heptan dargestellt (A. 161, 278).

n-Octylalkohol $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{OH}$ findet sich als Essigsäureester im flüchtigen Oel von *Heracleum sphondylium*, als Buttersäureester im Oel von *Pastinaca sativa*, und im Oel von *Heracleum giganteum* (A. 185, 26).

Cetylalkohol, Hexadecylalkohol, Aethal $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$. Dieser Alkohol bildet eine weisse, krystallinische, bei 49,5° schmelzende Masse. Er wurde 1818 von Chevreul aus *Palmitinsäure-cetylester*, dem Hauptbestandtheile des *Waltraths* (s. Palmitinsäure), durch Verseifen mit alkoholischer Kalilösung erhalten:



Beim Schmelzen mit Kalihydrat gibt er Palmitinsäure (S. 120):



Cerylalkohol, *Cerotin* $C_{27}H_{55}.OH$, bildet als Cerotinsäureester $C_{27}H_{55}O$. $O.C_{27}H_{55}$ das *chinesische Wachs* und wird durch Schmelzen des letzteren mit Kalihydrat gewonnen. Das Cerotin bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 79° schmilzt. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt es Cerotinsäure.

Melissylalkohol, *Myricylalkohol* $C_{30}H_{61}.OH$, findet sich als Palmitinsäureester im *Bienenwachs* und wird in derselben Weise wie die vorhergehenden abgeschieden. Er schmilzt bei 85° . Sein Chlorid schmilzt bei 64° , das Jodid bei 69.5° . Das Myricyljodid liefert mit Natrium das *Hexacontan* $C_{60}H_{122}$ oder Dimyricyl (S. 78).

B. Ungesättigte Alkohole.

1. Olefinalkohole $C_nH_{2n-1}.OH$.

Die ungesättigten Alkohole stehen zu den Olefinen in demselben Verhältniss wie die gesättigten Alkohole zu den Paraffinen. Sie zeigen ausser dem allgemeinen Verhalten der Alkohole noch die Additionsfähigkeit der Olefine. Der wichtigste Vertreter ist der Allylalkohol $CH_2=CH.CH_2OH$. Durch Oxydation mit Chamäleonlösung entstehen aus den Allylalkoholen unter Lösung der doppelten Bindung dreisäurige Alkohole: Glycerine (B. 21, 3347).

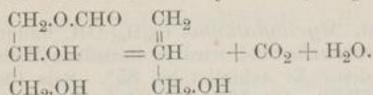
1. **Vinylalkohol** $CH_2=CH.OH$ ist in Form einer Quecksilberoxychloridverbindung: $C_2H_3O_2Hg_3Cl_2$ aus Aethyläther durch alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung abgeschieden worden, in dem er stets in kleiner Menge enthalten ist (Poleck und Thümmel, B. 22, 2863). Er entsteht unter gleichzeitiger Bildung von H_2O_2 aus dem Aether durch Oxydation mit atmosphärischem Sauerstoff. Aus seiner Quecksilberverbindung konnte der Vinylalkohol nicht abgeschieden werden, stets trat wie bei allen Reactionen, bei denen er entstehen sollte, der isomere Acetaldehyd CH_3CHO auf. Wie schon in der Einleitung mitgetheilt wurde, hat die Atomgruppierung $=C=CH.OH$ das Bestreben, sich in $=CH.C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ H \end{smallmatrix}$ umzulagern (Erlenmeyer sen. B. 13, 309; 14, 320), indessen sind doch einige beständigere Verbindungen als der Vinylalkohol, sog. Oxymethylenverbindungen, bekannt geworden, in denen wahrscheinlich die Gruppierung $=C=CHOH$ enthalten ist.

Als Halogenwasserstoffsäureester des Vinylalkohols sind die Monohalogen substituente Produkte des Aethylens (S. 107) aufzufassen. Der Vinyläther sowie der Vinyläthyläther sind bekannt (S. 141).

2. **Allylalkohol** [*Propenol-3*] $C_3H_5.OH = CH_2.CH.CH_2.OH$. Allylverbindungen finden sich im Pflanzenreich: im Knoblauchöl das Allylsulfid, im Senföl die Verbindung $C_3H_5N=C=S$ das Allylsenföl. Der Allylalkohol kann 1. durch Erhitzen des leicht aus Glycerin darstellbaren Allyljodids mit 20 Th. Wasser auf 100° erhalten werden. 2. Er entsteht ferner durch die Einwirkung von nasc. Wasserstoff auf Acrolein $CH_2.CH.CO.H$, und 3. von Natrium auf das Dichlorhy-

drin $\text{CH}_2\text{Cl.CHCl.CH}_2\text{OH}$ (B. 24, 2670). 4. Man gewinnt ihn am besten aus Glycerin durch Erhitzen mit Ameisensäure oder Oxalsäure (A. 167, 222).

Bei dieser Reaction zerfällt die Oxalsäure zunächst in CO_2 und Ameisensäure, welche mit dem Glycerin Monoameisensäureester bildet; letzterer zerfällt beim Destilliren in Allylalkohol, CO_2 und Wasser:



Der Allylalkohol bildet eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei $96-97^\circ$ siedet; sp. Gew. 0,8540 bei 20° . Bei -50° erstarrt er krystallinisch. Er mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme.

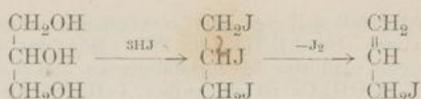
Bei der Oxydation mit Silberoxyd bildet er *Acrolein* und *Acrylsäure*; mit Chromsäure entsteht nur *Ameisensäure* (keine Essigsäure), mit Kaliumpermanganat *Glycerin* (B. 21, 3351). Durch nasirenden Wasserstoff scheint er nicht verändert zu werden, wie schon seine Bildung aus Acrolein zeigt. Chlor wirkt theils oxydirend, theils addirend, es entstehen Acrolein und das Dichlorhydrin des Glycerins (B. 24, 2670); beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 150° entsteht neben Ameisensäure und anderen Producten auch Normalpropylalkohol.

Halogenwasserstoffsäureester des Allylalkohols werden aus Allylalkohol auf dieselbe Weise, wie die entsprechenden Verbindungen aus dem Aethylalkohol dargestellt. Sie sind isomer mit den β -Halogen- und γ -Halogenpropylenen (S. 107), vor denen sie sich durch ihre grössere Befähigung zu Doppelersetzungen auszeichnen.

	Formel	Sdep.	Sp. Gew.
Allylfluorid (B. 24, R. 40)	$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{F}$	-10°	—
Allylchlorid	$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	46°	0,9379 bei 20°
Allylbromid	$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	71°	1,461 „ 0°
Allyljodid	$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$	101°	1,789 „ 16°

Die Allylhalogenide sind lauchartig riechende Flüssigkeiten. Allylchlorid liefert mit HCl auf 100° erhitzt Propylenchlorid $\text{CH}_3\text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Allylbromid liefert mit HBr auf 100° erhitzt Trimethylenbromid $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Durch Addition von Halogenen entstehen die Trihalogenwasserstoffsäureester des Glycerins.

Jodallyl. Am häufigsten wird das aus Glycerin durch Einwirkung von HJ oder J und P leicht darstellbare Jodallyl verwendet. Man kann annehmen, dass zuerst aus Glycerin das Trijodhydrin $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2\text{J}$ entsteht, welches in Jod und Allyljodid zerfällt (Darstellung: A. 185, 191; 226, 206.)



Bei überschüssigem Hg oder PJ₃ wird das Allyljodid in Iso-Propyljodid (S. 100) verwandelt.

Bei andauerndem Schütteln von Allyljodid in alkoholischer Lösung mit Hg bilden sich farblose Blättchen von C₃H₅.Hg.J (S. 184), woraus mit Jod reines Allyljodid entsteht:



Mit alkoholischer Kalilauge liefert das Allyljodid: Allylaethyläther mit Schwefelkalium: Allylsulfid (S. 149); mit Rhodankalium: Allylrhodanat, das leicht in Allylsenföl (s. d.) übergeht. Ferner hat das Allyljodid zur Synthese ungesättigter Alkohole Verwendung gefunden.

Halogensubstituirte Allylkohole sind aus α - und β -Dichlorpropylen und β -Dibrompropylen erhalten worden.

α -Chlorallylkohol CH₂=CCl.CH₂OH Sdep. 136°

β -Chlorallylkohol CHCl=CH.CH₂OH " 153°

α -Bromallylkohol CH₂=CBr.CH₂OH " 152°

Aus dem α -Chlorallylkohol hat man den Acetonalkohol (s. d.) dargestellt und aus α -Bromallylkohol den Propargylalkohol (s. u.).

3. **β -Allylkohol** CH₂=C(OH).CH₃ ist nur in Form seines Aethers (S. 141) bekannt. Natrium- β -Allylkoholat scheint bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton zu entstehen (A. 278, 116), welches mit trockenem Aether verdünnt ist.

4. **Crotonylalkohol** CH₃.CH=CH.CH₂OH aus Crotonaldehyd CH₃.CH=CH.CHO erhalten, siedet bei 117–120°.

Höhere homologe Allylkohole, secundäre und tertiäre, sind durch Einwirkung von Zinkalkylen auf ungesättigte Aldehyde, beziehungsweise von Zink und Jodallyl auf Ketone (S. 116) erhalten worden (B. 17, R. 316; A. 185, 151, 175; 196, 109; J. pr. Ch. [2] 30, 399).

Dimethylallylcarbinol CH₂=CH.CH₂C(CH₃)₂OH, Sdep. 119,5°. Diaethylallylcarbinol, Sdep. 156°. Methylpropylallylcarbinol, Sdep. 159–160°.

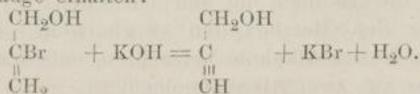
Ungesättigte Alkohole C_nH_{2n}-3.OH.

Hierher gehören:

Alkohole, die ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar, und Alkohole, die zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare enthalten. Der einzige bekannte Alkohol der *Acetylenreihe* ist der Propargylalkohol, während verschiedene von *Diolefinen* sich ableitende Alkohole sowohl synthetisch dargestellt, als in aetherischen Oelen aufgefunden worden sind.

2. Acetylenalkohole.

Propargylalkohol [*Propinol-3*] C₃H₄O=CH:C.CH₂OH. Dieser Alkohol wurde 1872 von Henry (B. 5, 569; 8, 389) aus α -Bromallylkohol (s. o.) mit Kalilauge erhalten:



Der Propargylalkohol ist eine bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,9715 bei 20°. Wie das Acetylen, hat er die Eigenschaft, eine explosive Ag-Verbindung zu liefern, woran der Name erinnern soll. $(C_3H_2.OH)_2Cu$ ist ein gelber, $C_3H_2(OH)Ag$ ein weisser Niederschlag.

Propargylalkohol	$CH \equiv C.CH_2OH$,	Sdep. 114—115°.
Propargylchlorid	$CH \equiv C.CH_2Cl$,	" 65°.
Propargylbromid	$CH \equiv C.CH_2Br$,	" 88—90°.
Propargyljodid	$CH \equiv C.CH_2J$,	" 115°.

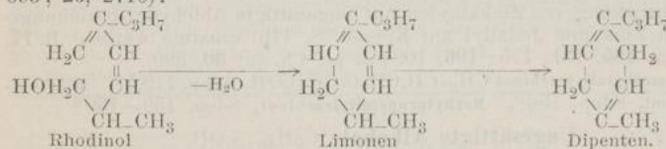
3. Diolefinalkohole.

Synthetisch sind derartige Alkohole, die zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatompaaire enthalten, durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Ameisensäureester und Essigsäureester (A. 197, 70) bereitet worden.

Theoretisch von grossem Interesse sind Diolefinalkohole, welche sich in Terpene umwandeln lassen. Genauer untersucht sind zwei hierher gehörige Verbindungen:

1. **Geraniol** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH.CH_2OH$, Sdep. 120—122,5° (17 mm) aus indischem Geraniumöl, dem Oel von *Anthropogon Schoenanthus L.*, durch Destillation unter verm. Druck ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel, welches durch Oxydation in einen ihm entsprechenden Aldehyd das *Geranial* (S. 205) oder *Citral* verwandelt wird (B. 24, 682; 26, 2710).

2. **Rhodinol** $C_{10}H_{18}O = CH_2:C(C_3H_7).CH:CH.CH(CH_3).CH_2OH$ wurde aus deutschem und türkischem Rosenöl nach Abscheidung des „*Stearoptens*“ durch Destillation unter vermindertem Druck erhalten. Durch Condensation mittelst Phosphorsäureanhydrid geht das Rhodinol in Limonen über, das sich in Dipenten umlagert (B. 23, 3554; B. 24, R. 958; 26, R. 695; 26, 2710):

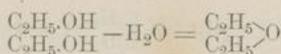


Optisch active Alkohole $C_{10}H_{18}O$, die dem Geraniol und Rhodinol nahe stehen, sind *Coriandrol* aus Corianderöl, *Linalool* aus Linaloolöl (aus *Bursera Delpechiana*) u. a. m. (B. 26, 2711).

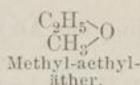
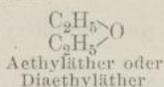
Abkömmlinge der Alkohole.

1. Einfache und gemischte Aether.

Unter Aethern versteht man die *Oxyde der Alkoholradicale*. Vergleicht man die Alkohole mit den basischen Oxyhydraten, so sind die Aether den Metalloxyden vergleichbar. Man kann sie auch als Anhydride der Alkohole betrachten, entstanden durch Austritt von Wasser aus zwei Alkoholmoleculen:



Aether mit zwei gleichen Alkoholradicalen heißen einfache Aether, Aether mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen gemischte Aether:



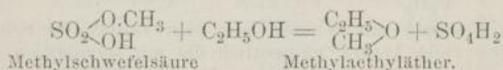
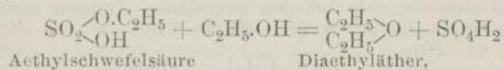
Die Metamerie der Aether untereinander beruht auf der Homologie der Alkoholradicale, welche der Sauerstoff zusammenhält (S. 31).

Von diesen Aethern muss man die sog. zusammengesetzten Aether oder die Ester unterscheiden (v. S. 141), welche ein Alkoholradical und ein Säureradical enthalten, wie

$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \backslash \text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 / \end{array}$ Essigsäure-aethylester und $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \backslash \text{O} \\ \text{NO}_2 / \end{array}$ Salpetersäureäthylester. Dieselben besitzen ganz andere Eigenschaften als die Alkoholäther und werden für die Folge stets als Ester bezeichnet werden.

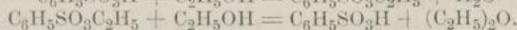
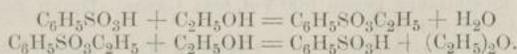
Von den Bildungsweisen der Aether seien folgende hervorgehoben:

1) Die wichtigste Bildungsweise ist ihre Entstehung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohole. Dabei entstehen zunächst Alkylschwefelsäuren, die sich beim Erhitzen mit Alkoholen unter Aetherbildung umsetzen, wodurch man es in der Hand hat, einfache und gemischte Aether zu bereiten (Williamson, Chancel):

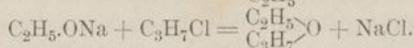
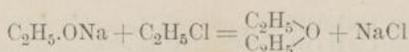


Lässt man das Gemenge zweier Alkohole auf Schwefelsäure einwirken, so erhält man gleichzeitig drei Aether, zwei einfache und einen gemischten.

Ganz in derselben Weise wirken auch andere, mehrbasische Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure, ferner Salzsäure bei 170° und Sulfosäuren, z. B. Benzolsulfosäure bei 145° (F. Krafft B. 26, 2829). Hierbei entsteht und zerfällt Benzolsulfosäureaethylester nach den Gleichungen:

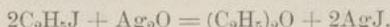


2) Einwirkung der Alkylhaloide auf die Natriumalkoholate in alkoh. Lösung, wobei auch gemischte Aether gebildet werden:



Ueber die Geschwindigkeit des Verlaufs dieser Reactionen s. B. 22, R. 381, 637.

3) Einwirkung der Alkylhaloide auf Metalloxyde, namentlich auf Silberoxyd:



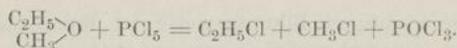
Aus diesen Bildungsweisen folgt die Constitution der Aether-Eigenschaften. Die Aether sind neutrale, flüchtige, in Wasser nahezu unlösliche Körper. Die niedrigsten Glieder sind Gase, die nächst höheren Flüssigkeiten, die höchsten, wie Cetyläther, fest. Die Siedepunkte der Aether liegen stets beträchtlich niedriger als die der entsprechenden Alkohole (A. 243, 1).

Umwandlungen. In chemischer Beziehung sind die Aether sehr indifferent, da aller Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden ist.

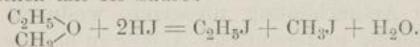
1. Bei der Oxydation geben sie dieselben Producte, wie die entsprechenden Alkohole.

2. Mit conc. Schwefelsäure erhitzt bilden sie Aetherschwefelsäuren.

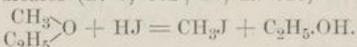
3. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid zerfallen sie in Alkylchloride:



4. Aehnlich verhalten sie sich beim Erhitzen mit den Haloïdwasserstoffsäuren, namentlich mit HJ-Säure:



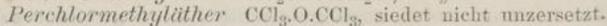
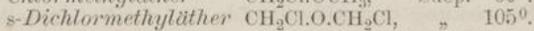
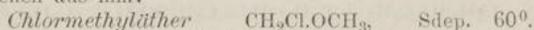
Bei der Einwirkung von HJ in der Kälte zerfallen sie in Alkohol und Jodid, und zwar entsteht bei den gemischten Aethern stets das Jodid des niedrigeren Radicales (B. 9, 852; 26, R. 718).



5. Beim Erhitzen mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure auf 150° werden viele Aether, namentlich die mit secundären und tertiären Alkylen, wie auch mit ungesättigten Alkylen (Allyl), in Alkohole gespalten (B. 10, 1903).

A. Aether der gesättigten oder Paraffinalkohole.

Methyläther $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ wird durch Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure gewonnen (B. 7, 699) und bildet ein ätherisch riechendes Gas, das sich gegen -23° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Wasser löst 37 Vol., Schwefelsäure gegen 600 Vol. des Gases. Durch Einwirkung von Chlor entstehen aus ihm:



Der Chlormethyläther entsteht auch aus Formaldehyd, Methylalkohol und Salzsäure (B. 26, R. 933) und ebenso erhält man:

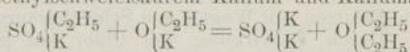
Brommethyläther Sdep. 87°, spec. Gew. 1,531 (12,5%).
Jodmethyläther „ 124°, „ „ 2,025 (15,9%).

Aethyläther oder „Aether“ $(C_2H_5)_2O$ ist weitaus der wichtigste und auch am längsten bekannte Vertreter dieser Körperklasse.

Geschichte. Schon im 16. Jahrhundert kannte man den Aethyläther und seine Bildungsweise aus Alkohol und Schwefelsäure. Bis zu Anfang dieses Jahrhunderts sah man in ihm einen schwefelhaltigen Körper und nannte ihn deshalb zur Unterscheidung von anderen *ätherartigen* Verbindungen *Schwefeläther*. Den Aetherbildungsprocess, bei dem eine sehr kleine Menge Schwefelsäure eine grosse Menge Alkohol in Aether umzuwandeln vermag, zählte man zu den sog. *katalytischen* Reactionen und die Aufklärung desselben bezeichnet einen der folgereichsten Fortschritte in der organischen Chemie.

Schon 1842 hatte Gerhardt im Gegensatz zu Liebig aus theoretischen Gründen gefolgert, dass im Aethermolecül nicht gleichviel Kohlenstoffatome, sondern doppelt so viele als im Alkoholmolecül vorhanden sein müssten, ohne seiner Ansicht allgemeine Anerkennung verschaffen zu können. Erst Williamson gelang es 1850 die Gerhardt'sche Auffassung durch eine neue Synthese des *Aethers* und der Aether überhaupt zu beweisen, nämlich durch Umsetzung von Natriumäthylat und Jodaethyl (s. Bildungsweise 2 S. 137). Den Aetherbildungsprocess aus Alkohol und Schwefelsäure erklärte Williamson nunmehr durch andauernde Zersetzung und Neubildung von Aethylschwefelsäure, vermittelt durch den mit ihr bei 140° in Berührung gebrachten Alkohol (A. 77, 37; 81, 73).

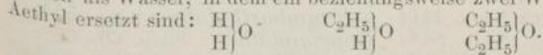
Chancel, dem Williamson mit der Veröffentlichung zuvorkam, hatte, unabhängig von Williamson, den Aether durch Erhitzen eines Gemisches von aethylschwefelsaurem Kalium und Kaliumäthylat bereitet:



Den Einwand, dass der Aether seines niedrigen Siedepunkts halber nicht die doppelte Anzahl Kohlenstoffatome im Molecül enthalten könnte, beiseitigte Chancel durch den Hinweis auf den Siedepunkt des Essigsäureäthylesters. (Compt. rend. par Laurent et Gerhardt (1850) 6, 369).

Aethylalkohol . . .	C_2H_5OH	Sdep.	78°.
Aether	$(C_2H_5)_2O$	„	35°.
Essigsäure	CH_3CO_2H	„	118°.
Essigsäureäthylester	$CH_3CO_2C_2H_5$	„	77°.

Damit war gezeigt, dass Aethylalkohol und Aether Substanzen sind, die dem Typus Wasser (S. 23) zugehören, d. h. die aufgefasst werden können als Wasser, in dem ein beziehungsweise zwei Wasserstoffatome durch Aethyl ersetzt sind:



Darstellung. Der Aethyläther wird 1) aus Aethylalkohol mit Schwefelsäure bei 140° in einem continuirlichen Verfahren dargestellt. 2) Aus Benzolsulfosäure und Alkohol bei 135–145° (B. 26, 2829).

Das zweite Verfahren besitzt den Vorzug, dass der Aethyläther nicht mit SO_2 verunreinigt ist, von dem man den nach dem ersten Verfahren

dargestellten rohen Aether durch Waschen mit Sodalösung befreien muss. Um den Aether wasserfrei zu erhalten, destillirt man ihn über Aetzkalk und trocknet schliesslich mit Natriumdraht (s. Acetessigester) bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet.

Prüfung auf Wasser und Alkohol. Ein Wassergehalt des Aethers kann durch Schütteln mit dem gleichen Volum CS_2 erkannt werden, indem alsdann eine Trübung auftritt. Auf Alkohol prüft man ihn durch Schütteln mit etwas Anilinviolett, wobei alkoholfreier Aether sich nicht färbt.

Eigenschaften. Der Aethyläther ist eine bewegliche Flüssigkeit, von charakteristischem Geruch, mit dem spec. Gew. 0,736 bei 0° . Wasserfreier Aether gefriert nicht bis -80° . Er siedet bei 35° und verdampft sehr rasch schon bei mittlerer Temperatur. Löst sich in 10 Th. Wasser und mischt sich mit Alkohol. Fast alle in Wasser unlöslichen Kohlenstoffverbindungen, wie die Kohlenwasserstoffe, Fette und Harze sind in ihm löslich. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Luft bilden sein Dämpfe ein explosives Gemenge. Seine Dämpfe bewirken beim Einathmen Bewusstlosigkeit, er wird daher zum Hervorrufen der Narkose bei chirurgischen Operationen verwendet (Simpson, 1848). Ein Gemenge von 3 Th. Alkohol mit 1 Th. Aether bildet die sog. *Hoffmann'schen Tropfen*: *Spiritus aethereus*.

Mit Brom bildet der Aether eigenthümliche, krystallinische Additionsproducte, die dem sog. Bromhydrat vergleichbar sind; ebenso mit Wasser und verschiedenen Metallsalzen.

Umwandlungen. Ueber die Einwirkung der Luft auf Aether siehe Vinylalkohol (S. 133). Ozon verwandelt den Aether in ein explosives Hyperoxyd. Beim Erhitzen mit Wasser und Schwefelsäure auf 180° bildet er Aethylalkohol. Durch Einwirkung von Chlor auf gekühlten Aether entstehen:

Monochloräther	$\text{CH}_3\text{CHClO.C}_2\text{H}_5$	Sdep. 98°
1,2-Dichloräther	$\text{CH}_2\text{Cl.CHClO.C}_2\text{H}_5$	" 145°
Perchloräther	$(\text{C}_2\text{Cl}_5)_2\text{O}$	Schmp. 68° , zerfällt

bei der Destillation in C_2Cl_6 und Trichloressigsäurechlorid $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O.Cl}$.
2-, Cl-, Br-, J-Aethyläther sind die Aether der Glycol-Cl-, Br-, J-hydrine.

s-Dichloräther $\text{CH}_3\text{CHClO.CHClCH}_3$, Sdep. 116° , entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd.

Die folgende Zusammenstellung enthält Schmelz- und Siedepunkte einiger bekannteren einfachen und gemischten Aether:

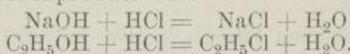
<i>Aethylmethyläther</i>	Sdep. 11° ;	<i>n-Propylmethyläther</i>	Sdep. 50° ;
<i>n-Propyläther</i>	Sdep. 86° ;	<i>Isopropyläther</i>	Sdep. $60-62^\circ$;
<i>Isoamyläther</i>	Sdep. 176° ;	<i>Cetyläther</i> ($\text{C}_{15}\text{H}_{33}$) ₂ O,	Schmp. 55° , Sdep. 300° .

B. Aether ungesättigter Alkohole. Bei den ungesättigten Alkoholen (S. 133) wurde auseinandergesetzt, dass diejenigen Alkohole, bei denen das Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom steht, sich leicht in Aldehyde beziehungsweise Ketone umwandeln und nur in Form von Verbindungen, vor allem der *Aether* bekannt geworden sind, so:

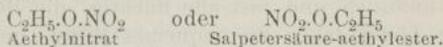
1. Vinyläther $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{O}$, Sdep. 39° , entsteht aus Vinylsulfid (S. 149) und Ag_2O . 2. Perchlorvinyläther, Chloroxäthose $(\text{CCl}_2=\text{CCl})_2\text{O}$ entsteht aus Perchloraethyläther (s. o.) und K_2S . 3. Vinyläthyläther, Sdep. $35,5^\circ$, wird aus Jodaethyläther mit Natriumaethylat erhalten. 4. Isopropenyläthyläther $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$, Sdep. $62-63^\circ$, aus Propylenbromid und alkoholischem Kali. Auch vom Allyl- und Propargylalkohol sind die Aether bekannt: Allyläther $(\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2)_2\text{O}$, Sdep. 85° ; Propargyläthyläther $\text{CH}\equiv\text{C}.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_2\text{CH}_3$, Sdep. 80° , s. Propiolsäureaethylester.

2. Ester der Mineralsäuren.

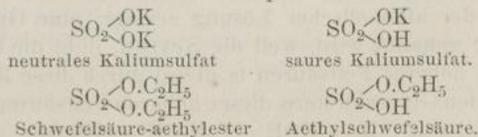
Die zusammengesetzten Aether oder Ester (S. 137) entsprechen den Salzen, wenn man die Alkohole mit den Metallhydroxyden vergleicht. Wie Salze (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 59, 294) durch Vereinigung der Metallhydroxyde mit den Säuren entstehen, so die Ester durch Vereinigung der Alkohole mit den Säuren. Bei beiden Reactionen tritt Wasser als Nebenproduct auf:



Den Haloïdsalzen entsprechen die Halogenwasserstoffsäureester, die als Halogen-Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe früher (S. 94) abgehandelt wurden. Den Sauerstoffsalzen entsprechen die Ester der anderen Säuren, die man daher als Derivate der Alkohole auffassen kann, in denen der *Alkoholwasserstoff* durch Säureradicale ersetzt oder als Derivate der Säuren, deren durch Metalle vertretbarer Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist. Unter die letztere Definition der Ester fallen auch die Ester der Halogenwasserstoffsäuren. Die verschiedene Auffassung der Ester als Abkömmlinge der Säuren einer- und als Abkömmlinge der Alkohole andererseits kommt auch in der verschiedenen Benennungsweise der Ester zum Ausdruck:



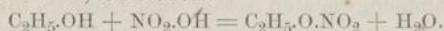
In den mehrbasischen Säuren können alle Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt werden, dann entstehen die neutralen Ester. Sind nicht alle Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt, so entstehen saure Ester, die noch den Charakter von Säuren haben, also Salze bilden und daher Estersäuren genannt werden und den sauren Salzen entsprechen:



Zweibasische Säuren bilden zwei Reihen von Salzen und von Estern; dreibasische Säuren bilden drei Reihen von Salzen und von Estern.

Von den mehrbasischen Alkoholen leiten sich ausser den neutralen basische Ester ab, die den basischen Salzen (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 295) entsprechen, bei denen sich also nicht alle alkoholischen Hydroxylgruppen an der Esterbildung betheiligt haben.

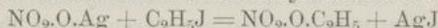
Bildungsweisen der Ester. 1) Die Ester können durch directe Vereinigung von Alkoholen und Säuren, wobei zugleich Wasser gebildet wird, entstehen:



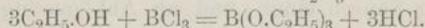
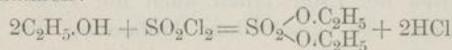
Die Umsetzung findet jedoch nur allmählich, mit der Zeit fortschreitend statt; sie wird durch Erwärmen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Neben dem Ester finden sich stets Alkohol und freie Säure, die nicht weiter aufeinander reagiren. Wenn man aber dem Reactionsgemenge den Ester entzieht (so durch Destillation), so kann eine fast vollständige Reaction erzielt werden.

Die mehrbasischen Säuren geben bei der Einwirkung auf Alkohole meist nur die primären Ester: die Ester- oder Aethersäuren.

Zwei weitere allgemeine Bildungsweisen der Ester zeigen, wie berechtigt es ist, sie entweder als Abkömmlinge von Alkoholen oder als solche von Säuren aufzufassen: Man lässt entweder 2) auf die Alkali- oder Silbersalze der Säuren Alkylhaloide einwirken:

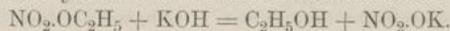


oder 3) bringt die Alkohole oder die Metallalkoholate mit Säurechloriden zusammen:



Eigenschaften. Die neutralen Ester sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich und fast alle flüchtig, die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein bequemes Mittel, um die Moleculargrösse und somit auch die Basicität der Säuren festzustellen. Die Aethersäuren sind nicht flüchtig, in Wasser löslich und bilden mit den Basen Salze.

Durch Erhitzen mit Wasser zerfallen alle Ester, besonders leicht die Aethersäuren, in Alkohole und Säuren. Noch leichter werden die Ester durch Erwärmen mit Kali- oder Natronhydrat in wässriger oder alkoholischer Lösung zerlegt, eine Operation, die Verseifung genannt wird, weil die Seifen, d. h. die Kalium- und Natriumsalze höherer Fettsäuren (s. diese) durch diese Reaction aus den Fetten, den Glycerinestern dieser höheren Fettsäuren entstehen:



A. Ester der Salpetersäure.

Man stellt dieselben aus Alkoholen und Salpetersäure dar, wobei man die salpetrige Säure, die immer in Folge von Oxydations-Nebenreactionen auftritt, durch Zusatz von Harnstoff zerstört:



Die salpetrige Säure leitet nämlich, wenn sie in grösseren Mengen auftritt, eine Zersetzung der Salpetersäureester ein, die alsdann mit explosionsartiger Heftigkeit verläuft.

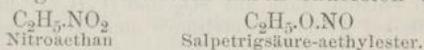
Salpetersäure-methylester, *Methylnitrat* $\text{CH}_3\text{O}.\text{NO}_2$, siedet bei 66° ; spec. Gew. 1,182 bei 20° . Beim Erhitzen auf 150° oder durch Schlag explodirt Methylnitrat sehr heftig.

Salpetersäure-äthylester, *Äthylnitrat* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{NO}_2$, Sdep. 86° , bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1,112 bei 15° . Er ist in Wasser fast unlöslich und brennt mit weissem Licht; bei plötzlichem starkem Erhitzen kann Explosion eintreten. Beim Erwärmen mit Ammoniak erhält man das salpetersaure Salz des Äthylamins. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydroxylamin.

Der Propylester $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}.\text{NO}_2$ (B. 14, 421) siedet bei 110° , der Isopropylester bei $101-102^\circ$, der Isobutylester bei 123° .

B. Ester der salpetrigen Säure.

Die Ester der salpetrigen Säure sind mit den Nitroparaffinen (S. 155) isomer. In beiden findet sich die Gruppe NO_2 ; aber während in den Nitrokörpern der Stickstoff an Kohlenstoff gebunden ist, wird die Bindung in den Estern durch Sauerstoff vermittelt:



Entsprechend ihrer verschiedenen Structur zerfallen die Salpetrigsäureester durch Einwirkung der Alkalien in Alkohole und salpetrige Säure, während die Nitrokörper keine Zersetzung erleiden. Durch nasgirenden Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) werden nur letztere in Amine verwandelt, während die Ester verseift werden.

Die Ester der salpetrigen Säure entstehen 1) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohole; 2) neben den weit höher siedenden Nitroparaffinen bei der Einwirkung der Jodalkyle auf Silbernitrit (B. 25, R. 571).

Salpetrigsäure-methylester, *Methylnitrit* $\text{CH}_3\text{O}.\text{NO}$, siedet bei -12° .
Salpetrigsäure-äthylester, *Äthylnitrit* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{NO}$, ist eine bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,947 bei 15° , die bei $+16^\circ$ siedet. Er ist in Wasser unlöslich und riecht apfelartig. Man stellt ihn dar durch Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumnitrit auf Alkohol (A. 253, 251 Ann.). Er ist der wirksame Bestandtheil des officinellen *Spiritus Aetheris nitrosi*.

Beim Stehen mit Wasser zersetzt sich Äthylnitrit allmählich in Entwickelung von Stickoxyd; unter Umständen kann Explosion eintreten. Durch Schwefelwasserstoff wird er in Alkohol und Ammoniak zersetzt.

Normales Butylnitrit $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}.\text{NO}$, siedet bei 75° , das secundäre bei 68° , das tertiäre bei 77° .

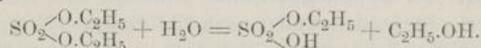
Salpetrigsäure-isoamylester $C_5H_{11}O.NO$, durch Destillation von Gährungsamylalkohol mit Salpetersäure erhalten, ist eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 96° siedet; spec. Gew. 0,902. Beim Erhitzen der Dämpfe auf 250° findet Verpuffung statt. Durch nasgirenden Wasserstoff wird er in Amylalkohol und Ammoniak zerlegt. Beim Erhitzen mit Methylalkohol wird er in Methylnitrit und Amylalkohol umgesetzt, mit Aethylalkohol entsteht ebenso Aethylnitrit (B. 20, 656).

Das Amylnitrit „*Amylium nitrosum*“ findet in der Medicin und zur Herstellung von Nitroso- und Diazoverbindungen Verwendung.

Anhang: Diazoethoxan $C_2H_5O.N=N.OC_2H_5$ entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Nitrosylsilber $NOAg$ und ist vielleicht der Ester der untersalpetrigen Säure (B. 11, 1630).

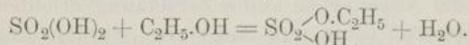
C. Ester der Schwefelsäure.

1) Die **neutralen Ester** entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf schwefelsaures Silber SO_4Ag_2 ; ferner werden sie in geringerer Menge beim Erhitzen der Aetherschwefelsäuren oder der Alkohole mit Schwefelsäure gebildet, und können dem Reactionsproduct mittelst Chloroform entzogen werden. Sie bilden schwere, in Aether lösliche, pfeffermünz-ähnlich riechende Flüssigkeiten, die fast unzersetzt sieden. Im Wasser sinken sie unter und zersetzen sich allmählich in Aetherschwefelsäure und Alkohol:



Dimethylester $SO_2(O.CH_3)_2$, Sdep. 188° . **Diaethylester** $SO_2(O.C_2H_5)_2$, Sdep. 208° ; er entsteht auch aus SO_3 und $(C_2H_5)_2O$ und bildet beim Erhitzen mit Alkohol Aethylschwefelsäure und Aethylaether (B. 13, 1699; 15, 947).

2) Die **Aetherschwefelsäuren** entstehen 1) beim Mischen der Alkohole mit conc. Schwefelsäure:



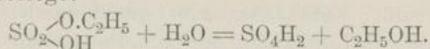
Die Reaction findet unter Erwärmung statt, ist jedoch keine vollständige (S. 142). Durch Baryumcarbonat wird die überschüssige Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt, während die leicht löslichen Baryumsalze der Aetherschwefelsäuren aus dem Filtrat beim Eindampfen auskristallisiren. Oder man stellt mittelst Bleicarbonat die Bleisalze dar. Die freien Säuren erhält man aus den Baryumsalzen durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure, aus den Bleisalzen mit Schwefelwasserstoff.

Auch secundäre Alkohole vermögen bei vorsichtigem Mischen der abgekühlten Componenten Aetherschwefelsäuren zu bilden, z. B. Aethylpropylcarbinol (B. 26, 1203).

2) Ferner entstehen die Aetherschwefelsäuren durch Vereinigung der Alkylene mit conc. Schwefelsäure (S. 88).

Eigenschaften: Die Aetherschwefelsäuren bilden dicke, nicht destillirbare Flüssigkeiten, die zuweilen krystallisirbar sind. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether. 1. Beim

Kochen oder Erwärmen mit Wasser werden sie in Schwefelsäure und Alkohol zerlegt:



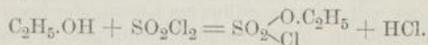
2. Beim Destilliren zerfallen sie in Schwefelsäure und Alkylene (S. 88).
3. Beim Erhitzen mit Alkoholen bilden sie die einfachen und gemischten Aether (S. 137).

Sie reagieren stark sauer und bilden Salze, die in Wasser leicht löslich sind und meist leicht krystallisiren. Beim Kochen mit Wasser werden die Salze allmählich in Sulfate und Alkohol zerlegt. Die Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren werden vielfach zu verschiedenen Reactionen angewandt. So bilden sie mit KSH und K_2S die Mercaptane und Thioaether (S. 148), mit den Salzen der Fettsäuren die Ester derselben, mit KCN die Alkyleyanide u. s. w.

Methylschwefelsäure $\text{SO}_4(\text{CH}_3)\text{H}$ ist ein dickes Oel.

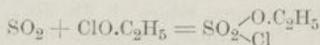
Aethylschwefelsäure $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}$ wird durch Mengen von Alkohol (1 Th.) mit conc. Schwefelsäure (2 Th.) dargestellt. Das Kaliumsalz $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{K}$ krystallisirt wasserfrei in Tafeln. Calciumsalz und Baryumsalz krystallisiren mit $2\text{H}_2\text{O}$ (A. 218, 300).

Aetherschwefelsäurechloride auch Chlorsulfonsäureester genannt, entstehen 1. durch Einwirkung von Sulfurylchlorid (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 217) auf Alkohole:



Aethylschwefelsäurechlorid

2. Durch Einwirkung von PCl_5 auf ätherschwefelsäure Salze. 3. Durch Vereinigung von Olefinen und $\text{Cl.SO}_3\text{H}$. 4. Durch Vereinigung von SO_3 und Chloralkylen. 5. Durch Einwirkung von SO_2 auf Unterchlorigsäureester (B. 19, 860):

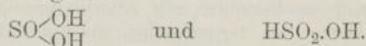


Sie bilden stechend riechende Flüssigkeiten. Durch Wasser werden sie in der Kälte nur langsam zerlegt unter Bildung von Aetherschwefelsäuren. Beim Mengen mit Alkohol entwickeln sie stürmisch Aethylchlorid unter Bildung von Aetherschwefelsäuren.

Aethylschwefelsäurechlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.SO}_2\text{Cl}$ siedet gegen 152° . Methylschwefelsäurechlorid $\text{CH}_3\text{O.SO}_2\text{Cl}$ siedet bei 132° .

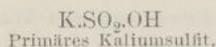
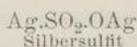
D. Ester der symmetrischen schwefligen Säure.

Für die empirische Formel der schwefligen Säure SO_3H_2 sind zwei Structurfälle möglich:



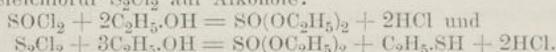
Symm. schweflige Säure. Unsymm. schweflige Säure.

Die Mineralsalze der schwefligen Säure scheinen der Formel 2 zu entsprechen, so dass in ihnen ein Metallatom an Schwefel gebunden ist:



Denn das Silbersulfit: $\text{Ag}_2\text{SO}_3 \cdot \text{OAg}$, gibt mit Jodaethyl den Aethylsulfosäureäthylester $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, der beim Behandeln mit Kalilauge nur eine Aethylgruppe abspaltet und Aethylsulfosäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ liefert, das Oxydationsproduct des Aethylmercaptans $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. Die *Sulfosäuren* und ihre Ester, die man als die Ester der unsymmetrischen schwefligen Säure zu betrachten hat, werden im Anschluss an die *Mercaptane* abgehandelt.

Die Ester der symmetrischen schwefligen Säure entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid (A. 111, 93) SOCl_2 (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 204), oder Schwefelchlorür S_2Cl_2 auf Alkohole:



Das zugleich entstehende Mercaptan erleidet eine weitere Zersetzung. Sie bilden in Wasser unlösliche, flüchtige Flüssigkeiten, pfeffermünzähnlich riechend, und werden durch Wasser, namentlich beim Erhitzen, in Alkohole und schweflige Säure gespalten.

Schwefligsäure-methylester, Methylsulfid $\text{SO}(\text{O.CH}_3)_2$, siedet bei 121° .

Aethylsulfid $\text{SO}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_2$ siedet bei 161° ; spec. Gew. 1,106 bei 0° .

Mit PCl_5 entsteht aus ihm das Chlorid $\text{ClSOOC}_2\text{H}_5$, eine bei 122° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Alkohol, SO_2 und HCl zerlegt wird; es ist isomer mit dem Aethylsulfosäurechlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ (S. 153). Mischt man den Aethylester mit einer verdünnten Lösung der äquivalenten Menge KOH , so scheidet sich ein in glänzenden Schuppen krystallisierendes Kaliumsalz $\text{KOSOOC}_2\text{H}_5$ aus, das als ein Salz der nicht beständigen aethylschwefligen Säure zu betrachten ist.

E. Ester der unterchlorigen Säure und der Ueberchlorsäure.

Aus der freien Säure und Alkoholen sind die stechend riechenden, explosiven Ester der unterchlorigen Säure (B. 18, 1767; 19, 857), aus dem Silbersalz und Jodalkylen die explosiven Ester der Ueberchlorsäure erhalten worden.

Methylhypochlorit siedet bei 12° , **Aethylhypochlorit** bei 36° . Ueber das Verhalten der Alkylhypochlorite zu SO_2 s. S. 145 und gegen Cyankalium siehe *Chlorimidokohlensäureester*.

F. Ester der Borsäure, der Orthophosphorsäure, der symmetrischen phosphorigen Säure, der Arsensäure, der symmetrischen arsenigen Säure und der Kieselsäuren.

Man stelle die Ester der genannten Säuren durch Einwirkung von BCl_3 , POCl_3 , PCl_3 , AsBr_3 , SiCl_4 , Si_2OCl_6 auf Alkohole und Natriumalkoholate dar; sie zerfallen beim Verseifen mit Alkalilauge sämtlich in Alkohole und die Alkalisalze der betreffenden anorganischen Säuren. Die meisten werden schon mit Wasser ganz oder theilweise zersetzt.

Borsäuremethylester $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, Sdep. 65° ; $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Sdep. 119° ; brennen mit grüner Flamme.

Phosphorsäuretriäthylester $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Sdep. 215° .

Symm. Phosphorigsäuretriäthylester $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Sdep. 191° .

Ueber alkylirte Abkömmlinge der unsymmetrischen phosphorigen und der unterphosphorigen Säure — die *Phospho-* und *Phosphinsäuren* — vergl. *Phosphine* und *Phosphorbasen* (S. 171).

Arsensäuretriaethylester $\text{AsO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Sdep. 235° , entsteht aus arsen-saurem Silber und Jodaethyl.

Symm. Arsenigsäuretriaethylester $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Sdep. 166° .

Ueber die den *Phospho-* und *Phosphinsäuren* entsprechenden Abkömmlinge des Arsens vergl. die *Arsenbasen* (S. 174).

Orthokieselsäureaethylester $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Sdep. 165° ; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, Sdep. $120-122^\circ$.

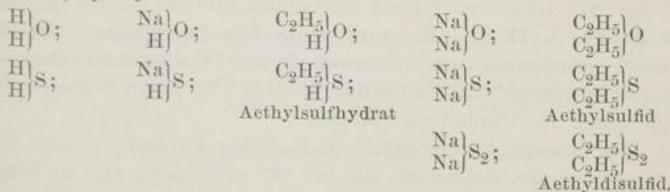
Dokieselsäureaethylester $\text{Si}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$, Sdep. 236° .

Metokieselsäureaethylester $\text{SiO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ siedet gegen 360° .

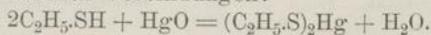
Die Kieselsäureester verbrennen mit glänzend weisser Flamme. Die Ortho- und Metokieselsäureaethylester entsprechen dem Ortho- bzw. Meta- oder gewöhnlichen Kohlensäureester: $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

3. Schwefelverbindungen der Alkoholradicale.

Wie den Hydroxyden und Oxyden der Metalle die Sulphydrate und Sulfide, so entsprechen den Alkoholen die Thioalkohole, Mercaptane oder Alkylsulphydrate und den Aethern die Thioaether oder Alkylsulfide; den Alkalipolysulfiden entsprechen Alkylpolysulfide:



A. Mercaptane, Thioalkohole und Alkylsulphydrate. Während die Mercaptane im Allgemeinen den Alkoholen ähnlich sind, unterscheiden sie sich dadurch zunächst von ihnen, dass der in den Alkoholen fast nur durch Alkalimetalle ersetzbare Wasserstoff in den Mercaptanen auch durch Schwermetalle vertreten werden kann. Besonders leicht setzen sich die Mercaptane mit Quecksilberoxyd um zu krystallinischen Verbindungen:



Daher auch ihre Bezeichnung als Mercaptane (von *Mercurium captans*). Die Metallverbindungen der Mercaptane werden Mercaptide genannt.

Bildungsweisen der Mercaptane.

- 1) Aus Alkylhaloïden und Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung:
 $C_2H_5Cl + KSH = C_2H_5SH + KCl.$
- 2) Durch Destillation der aetherschweifelsauren Salze und der neutralen Ester der Schwefelsäure $SO_2(OC_2H_5)_2$ mit Kaliumsulfhydrat (S. 145):
 $SO_2 \begin{array}{l} \diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown OK \end{array} + KSH = C_2H_5SH + SO_4K_2.$
- 3) Durch Ersatz des Sauerstoffs der Alkohole durch Schwefel mittelst Phosphorsulfid:
 $5C_2H_5.OH + P_2S_5 = 5C_2H_5.SH + P_2O_5.$
- 4) Durch Reduction der Chloride der Sulfosäuren (S. 152):
 $C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5SH + HCl + 2H_2O.$

Eigenschaften und Umwandlungen der Mercaptane.

Die Mercaptane sind farblose, in Wasser meist unlösliche, widrig knoblauchartig riechende Flüssigkeiten.

- 1) Durch gelinde Oxydation mit concentrirter Schwefelsäure, Sulfurylchlorid oder Jod werden die Mercaptane oder Mercaptide in Disulfide (s. diese) verwandelt.
- 2) Durch Salpetersäure werden dagegen die Mercaptane in Sulfosäuren umgewandelt, aus denen sie durch Reduction entstehen (s. o.).
- 3) Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Mercaptane zu den sog. Mercaptalen und Mercaptolen, z. B. zu $CH_3CH(SC_2H_5)_2$, $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$, die später im Anschluss an die Aldehyde und Ketone abgehandelt werden (S. 201, 214).

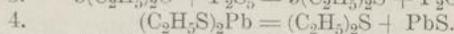
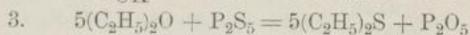
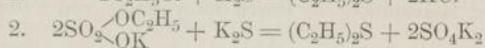
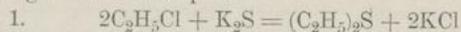
Aethylmercaptan, Mercaptan C_2H_5SH , Sdep. 36^0 , spec. Gew. 0,829 bei 20^0 , ist das wichtigste Mercaptan und das zuerst entdeckte (1834 Zeise, A. **11**, 1). Es wird trotz des furchtbaren Geruches technisch dargestellt aus Chloräthyl und Kaliumsulfhydrat und dient zur Bereitung von Sulfonal (S. 214). Es ist in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Das Quecksilbermercaptid $(C_2H_5.S)_2Hg$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 86^0 schmelzen und in Wasser nur wenig löslich sind. Mengt man Mercaptan mit einer alkoholischen Lösung von $HgCl_2$, so wird die Verbindung $C_2H_5.S.HgCl$ gefällt. Die Kalium- und Natriumverbindungen erhält man am besten durch Auflösen der Metalle in mit Aether verdünntem Mercaptan oder durch Einwirkung der Alkoholate; sie krystallisiren in weissen Nadeln.

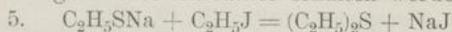
Methylmercaptan CH_3SH , Sdep. 58^0 ; n-Propylmercaptan, Sdep. 68^0 ;
 Isopropylmercaptan, Sdep. $58-60^0$; n-Butylmercaptan, Sdep. 98^0 ;
 Allylmercaptan C_3H_5SH , Sdep. 90^0 .

B. Sulfide oder Thioäther erhält man, entsprechend den Mercaptanen, 1) durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Kaliumsulfid; 2) durch Destillation der ätherschwefelsauren Salze und

Kaliumsulfid; 3) aus Aethern mit P_2S_5 ; 4) durch Erhitzen der Verbindungen der Mercaptane:



Ferner 5) aus Alkylhaloïden und Kalium- oder Natriummercaptiden, wobei auch gemischte Thioäther erhalten werden können:



Den Bildungsweisen 1., 2. und 5. stehen entsprechende Aetherbildungsweisen gegenüber.

Wie die Mercaptane sind auch die Sulfide farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten, von widrigem Geruch.

Umwandlungen. Die Sulfide sind durch ihre Additionsfähigkeit ausgezeichnet, 1) verbinden sie sich mit Br_2 und 2) mit Metallchloriden, z. B. $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$, $[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_4$, 3) mit Jodalkylen zu Sulfjodiden (S. 150). 4) Durch Salpetersäure werden sie zu Sulfoxyden (S. 151) und Sulfonen (S. 151) oxydirt.

Methylsulfid $(CH_3)_2S$, Sdep. $37,5^0$; Aethylsulfid $(C_2H_5)_2S$, Sdep. 91^0 ; n-Propylsulfid $(C_3H_7)_2S$, Sdep. $130-135^0$; n-Butylsulfid $(C_4H_9)_2S$, Sdep. 182^0 ; Isobutylsulfid $[(CH_3)_2CH.CH_2]_2S$, Sdep. 173^0 ; Cetylsulfid $(C_{16}H_{33})_2S$, Smp. 57^0 .

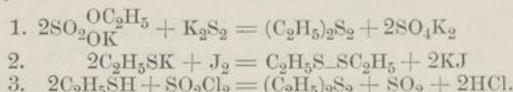
Wichtiger als die Sulfide der Grenzalkohole sind die in der Natur vorkommenden Sulfide des Vinyl- und Allylkohols, besonders das letztere.

Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S$ bildet den Hauptbestandtheil des Oels von *Allium ursinum* und ist dem Allylsulfid ganz ähnlich. Es siedet bei 101^0 ; spec. Gew. 0,9125. Mit 6 Atomen Brom verbindet es sich zu $(C_2H_3Br_2)_2SBr_2$. Durch Einwirkung von Silberoxyd wird es in Vinyläther (S. 141) verwandelt (A. 241, 90).

Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$ bildet den Hauptbestandtheil des Knoblauchöles, des Oeles aus den Zwiebeln von *Allium sativum*, und wird durch Destillation des Knoblauchs mit Wasser erhalten (Wertheim, 1844). Es findet sich auch in vielen *Cruciferen*. Künstlich erhält man es durch Erwärmen von Allyljodid mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung. Es ist ein farbloses, widerlich riechendes Oel, das in Wasser nur wenig löslich ist. Siedet bei 140^0 . Mit alkoholischen Lösungen von $HgCl_2$ und $PtCl_4$ gibt es krystallinische Niederschläge. Mit Silbernitrat bildet es die krystallinische Verbindung $(C_3H_5)_2S.2NO_3Ag$.

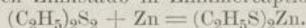
Durch Erhitzen der Quecksilberverbindung (s. o.) mit Rhodankalium wird das Allylsulfid in Allylsenföls verwandelt. In analoger Weise entsteht aus Vinylsulfid Vinylsenföls.

C. **Alkyldisulfide** entstehen 1) in analoger Weise wie die Alkylmonosulfide durch Destillation der ätherschwefelsauren Salze oder Halogenalkyle mit Kaliumdisulfid. 2) Durch Einwirkung von Jod oder conc. Schwefelsäure auf Mercaptide. 3) Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Mercaptane:



Gemischte Alkyldisulfide werden durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge zweier Mercaptane erhalten (B. 19, 3132).

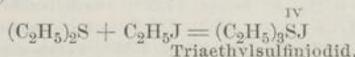
Durch nascirenden Wasserstoff werden die Alkyldisulfide zu Mercaptanen reducirt, durch Zinkstaub in Zinkmercaptide verwandelt:



Mit Kaliumdisulfid erhitzt, entstehen Mercaptide (B. 19, 3129, vgl. auch *Phenyldisulfid*) mit verdünnter Salpetersäure Thiosulfonsäureester (S. 153).

Methyldisulfid $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$, Sdep. 112°. **Aethyldisulfid** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$, Sdep. 151°, sind knoblauchartig riechende Oele.

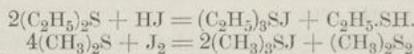
D. **Sulfverbindungen**. 1) Die Alkylsulfide oder Thioaether vereinigen sich schon bei mittlerer Temperatur, schneller beim Erhitzen, mit den Jodiden, den Bromiden und Chloriden der Alkoholradicale zu krystallinischen Verbindungen:



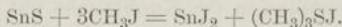
welche den Halogenverbindungen der stark basischen Radicale ganz analog sind. Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird in ihnen das Halogenatom durch Hydroxyl ersetzt und es entstehen Hydroxyde, die sich dem Kalihydrat ähnlich verhalten:



2) Die Sulfhaloide entstehen auch durch Erhitzen der Schwefeläther mit den Halogenwasserstoffen und 3) der Alkylsulfide mit Jod (B. 25, R. 641):



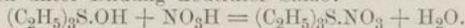
4) Aehnlich wirken auch Säurechloride. 5) Aus Metallsulfiden mit Jodmethyl:



Bei der Einwirkung der Alkyljodide auf die Sulfide höherer Alkyle werden die letzteren durch die niederen Alkyle verdrängt (B. 8, 825).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{CH}_3\text{J}$ und $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{.J}$ sind nicht isomer, wodurch eine Verschiedenheit der 4 Valenzen des Schwefels erwiesen wäre, sondern identisch (B. 22, R. 648).

Die Hydroxyde der Sulfine bilden krystallinische, in Wasser leicht lösliche und an der Luft zerfliessliche Körper, von stark basischer Reaction. Gleich den Alkalien fallen sie aus Metallsalzen Metallhydroxyde, scheiden aus den Ammoniumsalzen Ammoniak aus, absorbiren CO_2 und sättigen die Säuren unter Bildung neutraler Salze:

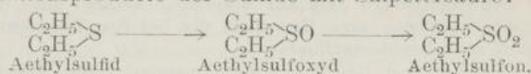


Wir finden somit beim Schwefel (wie auch beim Selen und Tellur) ähnliche Verhältnisse wie bei den Elementen der Stickstoffgruppe. Wie Stickstoff und Phosphor durch Vereinigung mit 4 Atomen Wasserstoff (wie auch mit Alkoholradicalen) die Gruppen Ammonium NH_4 und Phosphonium PH_4 bilden, die den Alkalimetallen ganz ähnliche Verbindungen geben —, ebenso bildet der Schwefel und seine Analogen mit drei einwerthigen Alkylen die Sulfonium- oder Sulfinverbindungen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch andere Metalloide und die wenig positiven Metalle, wie Blei und Zinn; durch Anlagerung von Wasserstoff oder Alkylen erlangen sie einen stark basischen metallischen Charakter (siehe die metallorganischen Verbindungen).

Trimethylsulfjodür $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in weissen Nadeln. Bei 215° zerfällt es glatt in Methylsulfid und Jodmethyl. Aus der Lösung des Chlorids wird durch Platinchlorid, das dem Platinsalmiak sehr ähnliche Chloroplatinat $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$, Trimethylsulfoxyhydrat $(\text{CH}_3)_3\text{SOH}$ bildet zerfliessliche, stark alkalisch reagirende Krystalle.

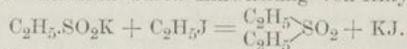
Ueber Brechungsvermögen und Gefrierpunktniedrigung von Sulfinverbindungen (B. 24, R. 906).

E. Sulfoxyde und Sulfone sind, wie erwähnt wurde (S. 149), die Oxydationsproducte der Sulfide mit Salpetersäure:



Die *Sulfoxyde*, die man mit den Ketonen vergleichen kann, werden durch nasirenden Wasserstoff wieder zu Sulfiden reducirt. Methyl- und Aethylsulfoxyd bilden dicke Oele, die sich mit Salpetersäure vereinigen: $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{NO}_2\text{H}$. Aus diesen Salzen werden die freien Sulfoxyde durch Baryumcarbonat abgeschieden. Methylsulfoxyd entsteht auch aus Methylsulfbromid $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_2$ durch Silberoxyd.

Die *Sulfone*, die aus den Sulfoxyden mit rauchender Salpetersäure oder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten werden, könnten auch als Ester der Alkylsulfonsäuren (S. 154) betrachtet werden, da sie aus den Salzen der letzteren durch Einwirkung von Alkyljodiden gebildet werden:



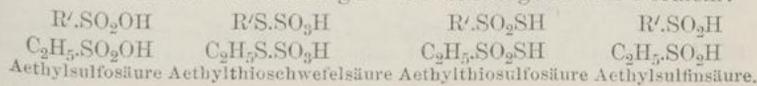
Allein sie sind keine wahren Ester, sondern durch ihre ausserordentliche Beständigkeit ausgezeichnete Verbindungen, in denen die beiden Alkoholradicale an Schwefel gebunden sind. Sie sind nicht reducirt zu Sulfiden.

Methylsulfon $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ schmilzt bei 109° und siedet bei 238° .

Aethylsulfon $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ " " 70° " " " 248° .

Alkylsulfosäuren, Alkylthioschwefelsäuren, Alkylthiosulfosäuren und Alkylsulfinsäuren.

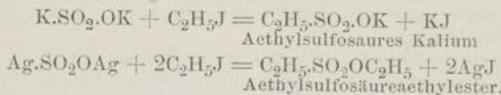
Es sind dies Verbindungen von den allgemeinen Formeln:



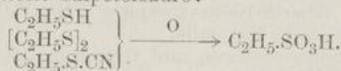
F. Sulfosäuren.

Die Sulfosäuren oder Sulfonsäuren enthalten die an Kohlenstoff gebundene Sulfogruppe $-\text{SO}_2\text{OH}$, wie aus ihrer Bildung durch Oxydation der Mercaptane und aus ihrer Umwandlung in Mercaptane (S. 148) folgt. Sie können als Esterderivate der unsymmetrischen schwefeligen Säure HSO_2OH betrachtet werden (S. 146).

Bildungsweisen. 1) Ihre Salze entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen auf schwefeligsaurer Alkalisalze, ihre Ester durch Einwirkung von Jodalkylen auf schwefeligsaurer Silber:



2) Durch Oxydation a) der Mercaptane, b) der Alkyldisulfide, c) der Alkylthiocyanate mittelst Salpetersäure:



3) Durch Oxydation gehen die Alkylsulfinsäuren sehr leicht in Sulfosäuren über.

4) Können die Sulfosäuren auch durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd SO_3 auf Alkohole, Aether und verschiedene andere Körper entstehen, eine Reaction, die bei den Benzolkörpern ganz allgemein und sehr leicht stattfindet.

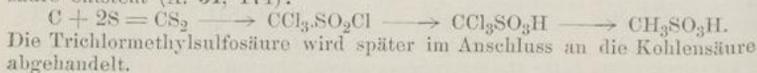
Eigenschaften und Umwandlungen. Die Alkylsulfosäuren bilden dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, die meistens krystallisirbar sind. Beim Erhitzen erleiden sie Zersetzung. Durch Kochen mit Alkalilauge werden sie nicht verändert; nur beim Schmelzen mit festen Alkalien zerfallen sie in Sulfite und Alkohole:



Durch Einwirkung von PCl_5 entstehen aus den Sulfosäuren die Chloride, wie $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SO}_2\text{Cl}$, welche durch nascirenden Wasserstoff zu Mercaptanen reducirt werden, und bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten die neutralen Ester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ bilden (S. 153).

Viele dieser Reactionen zeigen deutlich, dass in den Sulfosäuren die Alkylgruppe an Schwefel gebunden ist, und dass daher wahrscheinlich auch in den Salzen der schwefeligen Säure das eine Metallatom sich in directer Bindung mit Schwefel befindet. Die Sulfosäureester siedend beträchtlich höher als die Ester der symmetrischen schwefeligen Säure (S. 146). Während die letzteren durch Alkalien in Sulfite und Alkohol zerlegt werden, wird den Sulfosäureestern nur eine, die nicht mit Schwefel unmittelbar verbundene Alkylgruppe weggenommen.

Die **Methylsulfosäure** $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ist von Kolbe 1845 synthetisch aus Schwefelkohlenstoff bereitet worden, indem er denselben in das Chlorid der Trichlormethylsulfosäure $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, dieses in die *Trichlormethylsulfosäure* (s. d.) selbst überführte, aus der durch Reduction mit Natriumamalgam die Methylsulfosäure, wie aus Trichloressigsäure (s. d.) die Essigsäure entsteht (A. 54, 174):



Baryumsalz $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Methylsulfochlorid $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, Sdep. 160°.

Die **Aethylsulfosäure** $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ wird durch concentrirte Salpetersäure zu **Aethylschwefelsäure** $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (S. 144) oxydirt.

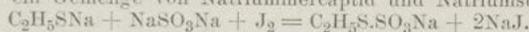
Bleisalz $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Pb}$, leicht löslich. Methylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_3$, Sdep. 198°. Aethylsulfochlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, Sdep. 177°. Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 213,4°.

G. Alkylthioschwefelsäuren.

1) Man erhält die schön krystallisirenden Alkalisalze der Alkylthioschwefelsäuren durch Einwirken von primären gesättigten Alkyljodiden (B. 7, 646, 1157) oder Alkylbromiden (B. 26, 996) auf unterschwefligsaure Alkalien:



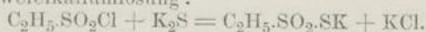
Das aethylthioschwefelsaure Natrium wird nach seinem Entdecker das **Bunte Salz** genannt. 2) Es entsteht auch bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriummercaptid und Natriumsulfid:



Die freien Säuren sind nicht beständig. Beim Erhitzen zerfallen die Salze in Disulfide, Dikaliumsulfat und Schwefeldioxyd.

H. Alkylthiosulfosäuren.

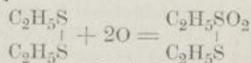
Auch diese Säuren sind nur in Form von Salzen und Estern beständig, die mit den Salzen und Estern der Alkylthioschwefelsäure isomer sind und auf folgende Weise entstehen: Durch Einwirkung der Sulfosäurechloride auf Schwefelkaliumlösung:



Die Ester der Alkylthiosulfosäuren $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{SR}$, früher als Alkyldisulfoxyde $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_2$ bezeichnet, entstehen 1) aus den Alkalisalzen durch Einwirkung von Alkylbromiden (B. 15, 123):

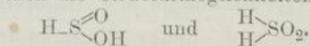


ferner 2) durch Oxydation der Mercaptane und Alkyldisulfide mit verdünnter Salpetersäure:

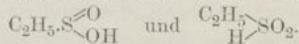


Die Alkylthiosulfosäureester sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von widrigem Geruch (B. 19, 1241, 3131). Aethylthiosulfosäureaethyl ester $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$, Sdep. 130–140°.

J. Alkylsulfinsäuren. Der empirischen Formel der hydroschwefligen Säure entsprechen die Structurmöglichkeiten:



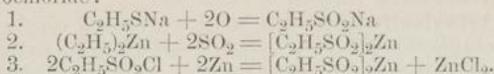
Ersetzt man ein an Schwefel stehendes Wasserstoffatom durch die Aethylgruppe, so gelangt man zu den beiden folgenden Formeln für die Aethylsulfinsäuren, zwischen denen man noch keine sichere Entscheidung treffen kann:



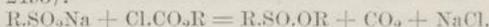
Von der ersten Formel leiten sich die sog. wahren Alkylsulfinsäureester ab, während sich auf die zweite Formel die Sulfone (S. 151) zurückführen lassen. Nach folgenden Bildungsweisen entstehen alkylsulfinsaure Salze:

1) Durch Oxydation der trockenen Natriummercaptide an der Luft. 2) Durch

Einwirkung von SO_2 auf Zinkalkyle. 3) Durch Einwirkung von Zink auf die Alkylsulfchloride:



Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Alkalisalze der Sulfinsäuren entstehen die Sulfone (S. 151), während die wahren Ester der Sulfinsäuren durch Esterificiren der Säuren mit Alkohol und HCl oder durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf sulfinsäure Salze gebildet werden (B. 18, 2493):



Durch Verseifen der Sulfinsäureester mittelst Alkalien oder Wasser werden sie in Alkohol und Sulfinsäure gespalten, während die isomeren Sulfone nicht verändert werden.

Die freien Sulfinsäuren sind wenig beständige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, die durch Oxydation in Sulfonsäuren übergehen. In gleicher Weise werden die Sulfinsäureester durch Kaliumpermanganat und Essigsäure zu den Sulfonsäureestern oxydirt (B. 19, 1225), während die isomeren Sulfone unverändert bleiben.

4. Selen- und Tellurverbindungen.

Dieselben gleichen den Schwefelverbindungen.

Aethylselenmercaptan $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeH}$ ist eine farblose, widerlich riechende, leicht flüchtige Flüssigkeit. Mit Quecksilberoxyd bildet es leicht ein Mercaptid. **Selenaethyl** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ ist ein gelbes schweres Oel, das bei 108° siedet. Es vereinigt sich direct mit den Halogenen, z. B. mit Chlor zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht das Oxyd $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SeO}$, das mit Salpetersäure das Salz $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}(\text{NO}_3)_2$ bildet.

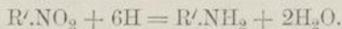
Tellurmercaptane sind unbekannt. **Tellurdimethyl** $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$, Sdep. $80-82^\circ$ und **Tellurdiäethyl**, Sdep. 137.5° , sind durch Destillation von alkylschwefelsaurem Baryum mit Tellurkalium als schwere gelbe Oele erhalten worden. Von ihnen leiten sich die folgenden Verbindungen ab: $(\text{CH}_3)_2\text{TeO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{TeJ}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Te.OH}$ u. a. m.

Das **Dimethyltelluroxyd** $(\text{CH}_3)_2\text{TeO}$ ist ein krystallinischer, zerfließlicher Körper, der seinen basischen Eigenschaften nach mit CaO oder PbO verglichen werden kann; es reagirt stark alkalisch, verdrängt Ammoniak aus Ammoniumsalzen und neutralisirt die Säuren unter Bildung von Salzen.

5. Stickstoffverbindungen der Alkoholradicale.

A. Mononitroparaffine und -olefine, Halogenmononitroparaffine.

Unter Nitrokörpern versteht man Kohlenstoffverbindungen, in denen mit Kohlenstoff verbundener Wasserstoff durch die einwerthige Nitrogruppe $-\text{NO}_2$ ersetzt ist. Der Kohlenstoff ist unmittelbar an Stickstoff gebunden, denn bei der Reduction gehen die Nitroderivate in Amidverbindungen über:



In aromatischen Verbindungen kann man sehr leicht direct

am Ben
setzen

V
dafür, d
selbe St

1

Nitrium

bindung

oder Is

und n-C

auf 130

2

ten der

1872 von

Alkohol

Z

petrigen

dieser E

NO.O.A

leicht is

Alkylen

B. 9, 52

3

die Ents

trit ken

und CH

CH_2O

4

raffinen

gewinne

CH_3O

I

fine. I

keiten,

setzt un

lich vie

säureest

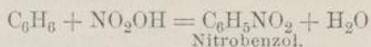
1)

nicht ze

(S. 143)

ist sehr

am Benzolrest stehende Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzen, z. B.



Vergleichende refractrometrische Untersuchungen sprechen übrigens dafür, dass die Nitrogruppe im Nitroaethan und im Nitrobenzol nicht dieselbe Structur besitzen (Z. physik. Ch. **6**, 552).

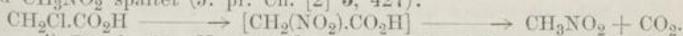
1) Die Fettkörper sind nur ausnahmsweise der unmittelbaren Nitrirung zugänglich. Besonders dann, wenn die zu nitrirende Verbindung ein tertiäres Kohlenstoffatom enthält, wie Chloroform CHCl_3 oder Isovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ u. a. m. Auch n-Hexan und n-Octan hat man durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf $130-140^\circ$ nitrit (B. **26**, R. 108).

2) Eine allgemeine Methode zur Bildung von Mononitroderivaten der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, der Nitroaethane, wurde 1872 von V. Meyer entdeckt, sie besteht im Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit salpetrigsaurem Silber (A. **171**, 1; **175**, 88; **180**, 111):

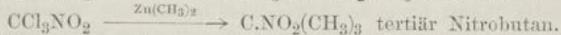
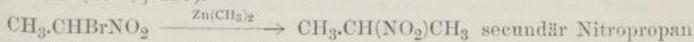


Zugleich entstehen bei dieser Reaction die isomeren Ester der salpetrigen Säure, wie $\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}.\text{NO}$ (B. **15**, 1547); es verhält sich daher bei dieser Reaction das Silbernitrit scheinbar wie wenn es aus AgNO_2 und $\text{NO}.\text{O}.\text{Ag}$ bestände. (Salpetrigsaures Kalium wirkt nicht wie AgNO_2). Vielleicht ist die Bildung der Salpetrigsäureester durch die Entstehung von Alkylenen bedingt, die dann mit HNO_2 die Ester geben (A. **180**, 157, B. **9**, 529).

3) Gleichzeitig mit der Entdeckung der Bildungsweise 2) lehrte Kolbe die Entstehung von Nitromethan (s. d.) aus Chloroessigsäure mit Kaliumnitrit kennen, wobei wohl zunächst Nitroessigsäure entsteht, die sich in CO_2 und CH_3NO_2 spaltet (J. pr. Ch. [2] **5**, 427):



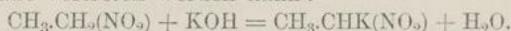
4) Durch eine *Kernsynthese*: Aus den Chlor- und Brom-Nitroparaffinen lassen sich Mononitroparaffine durch Einwirkung von Zinkalkylen gewinnen (B. **26**, 129).



Eigenschaften und Umwandlungen der Nitroparaffine. Die Nitroparaffine sind farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten, die sich in Wasser sehr wenig lösen. Sie destilliren unzersetzt und explodiren nur schwierig. Ihr Siedepunkt liegt beträchtlich viel höher als der Siedepunkt der entsprechenden Salpetrigsäureester (S. 143).

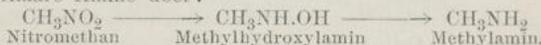
1) Durch Kali- und Natronlauge werden die Nitroparaffine nicht zersetzt, während die mit ihnen isomeren Salpetrigsäureester (S. 143) leicht in salpetrige Säure und Alkohol gespalten werden. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Nitroaethane sich wie Säuren ver-

halten, abweichend von den Halogensubstitutionsproducten, indem 1 Atom ihres Wasserstoffs, bei der Einwirkung von Aetzalkalien, durch Metalle vertreten werden kann:

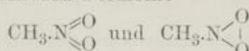


Einen solchen säurebildenden Einfluss äussert die Nitrogruppe stets auf an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff; derselbe wird durch den weiteren Eintritt von Halogenen oder Nitrogruppen erhöht, beschränkt sich aber auf den Wasserstoff, der mit demselben Kohlenstoffatom verbunden ist. So sind die Körper: $\text{CH}_3\text{CHBr}(\text{NO}_2)$ Bromnitroaethan, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ Dinitroaethan, $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ Nitroform und ähnliche starke Säuren, während die Körper $\text{CH}_3\text{CBr}_2(\text{NO}_2)$ und $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ β -Dinitropropan neutral reagiren und sich mit Basen nicht verbinden. Mit wachsendem Moleculargewicht nehmen die sauren Eigenschaften ab. Aus den wässrigen Lösungen der Alkalisalze werden durch Salze der Schwermetalle Metallverbindungen gefällt, welche meist heftig explodiren. Nef gibt dem Natriumnitromethan die Formel $\text{CH}_2=\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{ONa} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ (A. 270, 331).

2) Durch schrittweise (V. Meyer, B. 24, 3528, 4243; 25, 1714) Reduction gehen die Nitroparaffine zunächst in Alkylhydroxylamin (S. 171), dann in primäre Amine über:

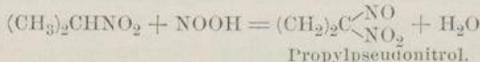
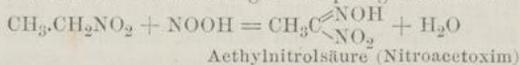


Durch die Umwandlung der Nitroparaffine in primäre Amine wird, wie oben schon hervorgehoben, bewiesen, dass in ihnen der Stickstoff der Nitrogruppe mit Kohlenstoff in Bindung steht. Man hat für Nitromethan die Wahl zwischen den Formeln:



Ueber die Auffassung der Nitroparaffine als *Isonitrosokörper* s. B. 20, 531; 21, R. 296.

3) Sehr interessant ist das verschiedene Verhalten der Nitroparaffine gegen nascirende salpetrige Säure aus Kaliumnitrit und Schwefelsäure, je nachdem die Nitrogruppe mit einem primären, secundären oder tertiären Alkoholradical verbunden ist. Eine primäre Nitroverbindung liefert bei Gegenwart überschüssiger Kalilauge unter intensiver Rothfärbung das rothe lösliche Alkalisalz einer sog. *Nitrosäure*, während eine secundäre Nitroverbindung unter Blaufärbung der Flüssigkeit in ein sog. *Pseudonitrol* übergeht. Auf eine tertiäre Nitroverbindung ist salpetrige Säure ohne Einfluss:



Da sich die Alkohole sehr leicht in Jodide und diese mit AgNO_2 in die entsprechenden Mononitroparaffine verwandeln lassen, so kann man das Verhalten der Nitroparaffine gegen salpetrige Säure benutzen, um die primären, secundären und tertiären Alkohole voneinander zu unterscheiden (S. 118).

4) Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf die Alkalisalze der

primären
fine erh
wie die N
Ue
troaethan
Du
aethylhyd
Pr
Nitroaetha
Sdep. 130
isobutan (C
CH₂NO₂,
(CH₃)₂CH
138°. Te
Vo
Chlornitro
Sdep. 14
nitropropa
sämmlich
Gruppe is
Re
dehiden,
an die M
 β -nitroprop
hinter das
bromnitroa
185° hin
wären. I
CCl₃NO₂
schluss an
In
atome mit
thetisch h
Nit
dargestell
stark ver
Jeder Hin
zeigt (B
Ar
an die M
Körperkl
werden,
die sie le
Amidine
CH₃
Essig
Die Pseud

indem
alkalien,

primären und secundären Nitroparaffine werden Chlor- und Bromnitroparaffine erhalten, bei denen das Halogen an demselben Kohlenstoffatom steht, wie die Nitrogruppe.

Ueber Einwirkung von Natriumaethylat und Alkyljodiden auf Nitroaethane s. B. 21, R. 58 u. 710.

Durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Nitroaethane entstehen Triäthylhydroxylamine (B. 22, R. 250).

Primäre Mononitroparaffine: Nitromethan CH_3NO_2 , Sdep. 101⁰; Nitroaethan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$, Sdep. 113—114⁰; α -Nitropropan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, Sdep. 130—131⁰; Nitro-normalbutan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, Sdep. 151⁰; Nitroisobutan $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{NO}_2$, Sdep. 137—140⁰; Nitronormalöctan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{NO}_2$, Sdep. 205—212⁰. *Secund. Mononitroparaffine:* Isonitropropan $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{NO}_2$, Sdep. 117—119⁰; Secundäres Nitrobutan $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CHNO}_2$, Sdep.

138⁰. *Tert. Mononitroparaffine:* Tert. Nitrobutan $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{NO}_2$, Sdep. 126⁰.

Von den Halogenitroverbindungen seien die folgenden angeführt: Chlornitromethan $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)$, Sdep. 122⁰; Bromnitromethan $\text{CH}_3\text{Br}(\text{NO}_2)$, Sdep. 144⁰; Bromnitroaethan $\text{CH}_3\text{CHBr}(\text{NO}_2)$, Sdep. 146—147⁰; α -Bromnitropropan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBr}(\text{NO}_2)$, Sdep. 160—165⁰. Diese Substanzen sind sämtlich Säuren. Das Wasserstoffatom der $-\text{CHCl}(\text{NO}_2)$ oder $-\text{CHBr}(\text{NO}_2)$ -Gruppe ist durch Alkalimetalle vertretbar.

ie wird,
stickstoff
Nitro-

Rein systematisch aufgefasst, gehören die Verbindungen zu den Aldehyden, sie sind nur ihrer genetischen Beziehungen wegen im Anschluss an die Mononitroparaffine abgehandelt worden. So gehört das β -Brom- β -nitropropan $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}(\text{NO}_2)$ ein neutraler, bei 148—150⁰ siedender Körper hinter das Aceton, während das Dibromnitromethan $\text{CHBr}_2(\text{NO}_2)$, das Dibromnitroaethan $\text{CH}_2\text{CBr}_2(\text{NO}_2)$, Sdep. 165⁰ und das Dibromnitropropan, Sdep. 185⁰ hinter die Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure zu stellen wären. In der That werden das Nitrochloroform oder Chlorpikrin CCl_3NO_2 und das Nitrobromoform oder Brompikrin CBr_3NO_2 im Anschluss an CCl_4 , CBr_4 , CJ_4 , bei der Kohlensäure abgehandelt.

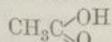
s. B. 20,

In den Chlor- und Brommononitroparaffinen kann man die Halogenatome mittelst Zinkalkylen durch Alkoholradicale ersetzen und so kernsynthetisch höhere homologe Mononitroparaffine darstellen (S. 155).

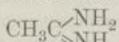
paraffine
säure, je
vertiären
fert bei
as rothe
Nitrover-
ol über-
Einfluss:

Nitropropylen $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{NO}_2$, aus Brom- und Jodallyl mit AgNO_2 dargestellt, bildet ein dickliches, bräunliches Oel, das sich selbst unter stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destilliren lässt, aber sonst in jeder Hinsicht das charakteristische Verhalten eines primären Nitrokörpers zeigt (B. 25, 1701).

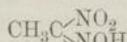
Anhang. Nitrolsäuren und Pseudonitrole. Im Anschluss an die Mononitroderivate der Paraffine sollen die oben erwähnten Körperklassen, die Nitrolsäuren und Pseudonitrole abgehandelt werden, obgleich die Nitrolsäuren hinter die Monocarbonsäuren, in die sie leicht übergehen, gehören, so gut wie die Imidoamide oder Amidine und die Amidoxime:



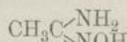
Essigsäure



Acetamidin



Aethylnitrolsäure



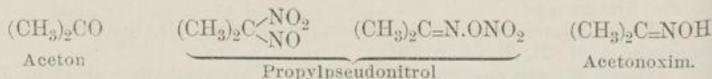
Aethenylamidoxim.

Die Pseudonitrole gehören, systematisch betrachtet, hinter die Ketone,

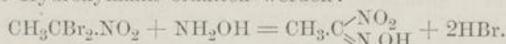
AgNO_2
ann man
um die
scheiden

alze der

aus deren Oximen sie auch entstehen und als deren Salpetersäureester sie vielleicht aufzufassen sind:



Nitrolsäuren. 1) Wie oben bereits erwähnt, entstehen die Nitrolsäuren bei der Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf die primären Mononitroverbindungen. 2) Können sie aus den Dibrommononitroparaffinen mit Hydroxylamin erhalten werden:

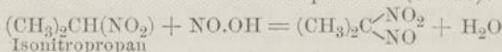


Sie sind daher als Nitrooxime aufzufassen.

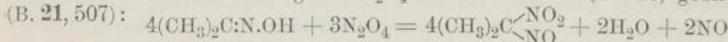
Die Nitrolsäuren sind feste krystallinische, farblose oder schwach gelblich gefärbte Körper, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Sie sind starke Säuren und lösen sich in den Alkalien mit dunkelrother Farbe zu wenig beständigen Salzen. Durch Zinn und Salzsäure werden sie in Hydroxylamin und die entsprechenden Fettsäuren gespalten. Durch verdünnte Schwefelsäure zerfallen sie beim Erhitzen in Stickstoffoxyde und Fettsäuren.

Methylnitrolsäure $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{NOH} \end{array}$ Schmp. 64°. Aethylnitrolsäure $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{NOH} \end{array}$ Schmp. 81—82°. Propylnitrolsäure, Schmp. 60° unter Zersetzung.

Pseudonitrole. Die mit den Nitrolsäuren isomeren Pseudonitrole entstehen, wie bereits oben angeführt wurde, 1) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die secundären Nitroparaffine (S. 156):



und können daher als Nitro-nitrosoverbindungen aufgefasst werden. Leichter werden sie durch Einwirkung von N_2O_4 auf Ketonoxime (S. 216) gebildet

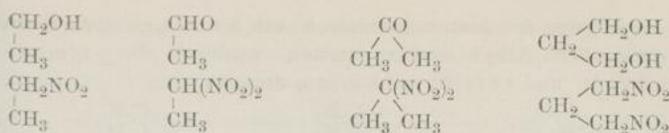


und stellen daher vielleicht die *Salpetersäureester der Acetoxime* dar: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N.O.NO}_2$ (B. 21, 1294).

Die Pseudonitrole sind krystallinische Körper, die in festem Zustande farblos, in geschmolzenem Zustande aber oder gelöst (in Alkohol, Aether, Chloroform) eine tiefblaue Farbe zeigen. Sie reagiren neutral und sind in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. Durch Chromsäure werden sie, in Eisessig gelöst, zu *Dinitrokörpern* oxydirt.

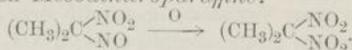
Propylpseudonitrol, *Nitro-nitrosopropan* $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{NO} \end{array}$, Schmp. 76°. Butylpseudonitrol $\text{C}_2\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{NO} \end{array}$, Schmp. 58°.

Dinitroparaffine. Man hat drei Klassen von Dinitroparaffinen voneinander zu unterscheiden. Die beiden Nitrogruppen stehen: 1) an einem entzündigen Kohlenstoffatom: ω_2 -*Dinitroparaffine* oder primäre Dinitroverbindungen; 2) an einem mittelständigen Kohlenstoffatom: *Mesodinitroparaffine* oder secundäre Dinitroverbindungen; 3) an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen. Je nach der Stellung verhalten sich diese drei Klassen zu Aldehyden, Ketonen und Glycolen, wie die Mononitroparaffine zu den Alkoholen:

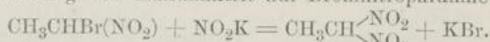


Trotz dieser Beziehungen erscheint es zweckmässig, die Dinitroparaffine nach den Pseudonitrolen abzuhandeln.

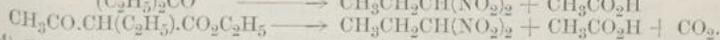
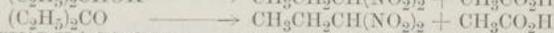
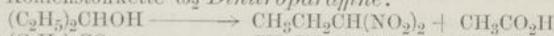
Bildungsweisen: 1) Durch Oxydation der Pseudonitrole mit Chromsäure entstehen *Mesodinitroparaffine*:



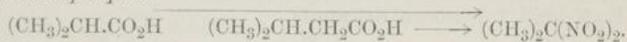
2) Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf Bromnitroparaffine:



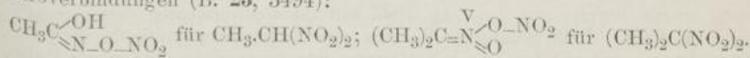
3) Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf a) secundäre Alkohole, b) Ketone, c) monoalkylirte Acetessigester entstehen unter Spaltung der Kohlenstoffkette ω_2 -Dinitroparaffine:



4) Durch Oxydation von gesättigten Monocarbonsäuren, welche ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten: Isobuttersäure und Isovaleriansäure liefern *Mesodinitropropan*:



Die primären Dinitroverbindungen sind Säuren. Die primären und secundären Dinitroverbindungen spalten bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin ab. Aus den ersteren entstehen Monocarbonsäuren, aus den letzteren Ketone. Dieses Verhalten veranlasste die Berücksichtigung folgender Structurformeln für die beiden Klassen von Dinitroverbindungen (B. 23, 3494):



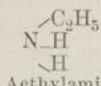
1, 1-Dinitroäthan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ siedet bei 185—186°. 1, 1-Dinitropropan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ siedet bei 189°. 1, 1-Dinitrohexan siedet bei 212°. 2, 2-Dinitropropan $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$ schmilzt bei 53° und siedet bei 185,5°. 2, 2-Dinitrobutan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$ siedet bei 199°. Von Dinitroverbindungen, welche die beiden Nitrogruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen enthalten, ist nur das ω, ω' - oder 1, 3-Dinitropropan $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$, als unbeständiges Oel aus Trimethylenjodid und AgNO_2 erhalten worden (B. 25, 2638).

Von den Polynitroderivaten des Methans wird *Nitroform* $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ im Anschluss an *Chloroform*, *Bromoform* und *Jodoform* bei der *Ameisensäure*, *Bromnitroform* $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Br}$ und *Tetranitromethan* $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ im Anschluss an *Chlor-* und *Brompikrin* bei der Kohlenensäure abgehandelt.

B. Alkylamine und Alkylammoniumverbindungen.

Alkylamine nennt man die Verbindungen, welche sich von Ammoniak durch Vertretung des Wasserstoffs durch einwerthige Alkyle ableiten.

Es können im Ammoniakmolecül ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt werden, wodurch die primären, secundären und tertiären Amine entstehen:



Aethylamin

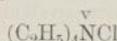


Diaethylamin

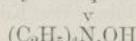


Triäethylamin,

welche auch als Amid-, Imid- und Nitrilbasen bezeichnet werden. Sodann kennt man Verbindungen, die den Ammoniumsalzen und dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd $\text{NH}_4.\text{OH}$ entsprechen:



Tetraäethyl-ammoniumchlorid



Tetraäethyl-ammoniumhydroxyd

die quaternären Alkylammoniumverbindungen.

Isomerie der Alkylamine. Die Isomerie der einfachen Alkylamine beruht auf der Homologie der Alkoholradicale: Metamerie, bei den höheren Alkylaminen ausserdem auf der verschiedenen Stellung des Stickstoffs an derselben Kohlenstoffkette; Stellungsisomerie und auf der verschiedenen Bindungsweise der Kohlenstoffatome der isomeren Alkylreste: Kernisomerie (S. 33). Von $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ sind 7 Isomere bekannt:



4 isom. Butylamine



2 isom. Propylmethylamine



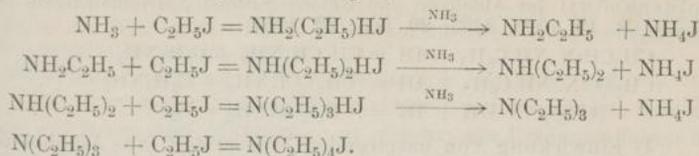
Aethyl-dimethylamin.

Geschichte. Die Existenz der Alkylamine oder der Alkoholbasen wurde bereits von Liebig 1842 auf das Bestimmteste vorausgesagt (Hdw. 1, 689). 1849 gelang es Würtz eine Darstellungsmethode für *primäre Amine* aufzufinden durch Zerlegung der Isoocyan säureäther mit Kalilauge, eine Entdeckung von grösster Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie. Kurz nachher 1849 entdeckte A. W. Hofmann in der Einwirkung von Halogenalkylen auf Ammoniak eine Reaction, welche Vertreter der sämtlichen oben genannten Verbindungsklassen darzustellen erlaubte: *primäre, secundäre, tertiäre Amine* und die Alkyl-Ammoniumbasen. Damit war die experimentelle Grundlage für die Einführung des „Typus“ *Ammoniak* in die organische Chemie geschaffen, vgl. S. 23. Seit jener Zeit sind noch zahlreiche andere Bildungsweisen, besonders für primäre Amine aufgefunden worden.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen dieser Verbindungen sind folgende:

1 a) Man erhitzt die Jodide, Bromide oder Chloride der Alkoholradicale mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf etwa 100° (A. W. Hofmann, 1849). Es finden hierbei zwei Reactionen statt: einmal zunächst die Addition der Halogenalkyle an Ammoniak unter Bildung von Alkylammoniumsalzen, dann die theil-

weise Zerlegung der Alkylammoniumsalze durch überschüssiges Ammoniak unter Bildung von Alkylaminen, an die sich von neuem Halogenalkyle anzulagern vermögen, z. B.:



Man erhält als Endergebniss die jodwasserstoffsauren Salze der primären, secundären und tertiären Amine, also der Amin-, Imid- und Nitrilbasen, sowie der quaternären Ammoniumverbindungen. Im Grossen gewinnt man die Amine am besten aus den Alkylbromiden mit Ammoniak (B. 22, 700).

Durch Kali- oder Natronlauge werden die Salze der Amin-, Imid- und Nitrilbasen zerlegt unter Abspaltung der Amine, Imidbasen und Nitrilbasen, während die quaternären Tetraalkylammoniumsalze durch Kalilauge nicht zerlegt werden und dadurch leicht von den primären, secundären und tertiären Aminen getrennt werden können (B. 20, 2224).

Es ist bemerkenswerth, dass die primären Alkyljodide zugleich secundäre und tertiäre Amine bilden, während die secundären Alkyljodide (wie Isopropyljodid) nur primäre Amine neben Olefinen geben (B. 15, 1288), und die tertiären Alkyljodide überhaupt keine Amine liefern, sondern Jodwasserstoff abspalten und in Olefine übergehen.

1 b) Aehnlich wie die Alkyljodide reagiren mit alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen auf 100° die *Salpetersäureester*:

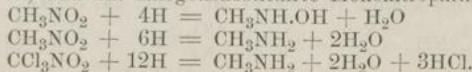


Diese Reaction ist zur Darstellung von primären Aminen häufig sehr geeignet (B. 14, 421).

1 c) Durch Erhitzen von primären und secundären Basen mit überschüssigem, alkylschwefelsaurem Kalium entstehen *tertiäre Amine* (B. 24, 1678): $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{OSO}_3\text{K} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3 + \text{HOSO}_3\text{K}$.

1 d) Ferner können auch direct Alkohole beim Erhitzen mit *Chlorzinkammoniak* $\text{ZnCl}_2\cdot\text{NH}_3$ auf 250°–260° in Mono-, Di- und Trialkylamine umgewandelt werden (B. 17, 640).

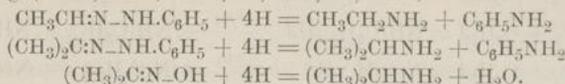
2) Einwirkung von nasirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) auf die *Nitroparaffine* (S. 156), wobei als Zwischenproduct Alkylhydroxylamine entstehen, und auf halogensubstituirte Mononitroparaffine:



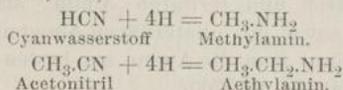
Diese Bildungsweise ist besonders wichtig für die Darstellung der technisch werthvollen primären Amine wie Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ u. a. m. aus den leicht zugänglichen aromatischen Nitroverbindungen, und sie wurde bei der Untersuchung der Reduction des Nitrobenzols $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ von

Zinin entdeckt; V. Meyer übertrug sie auf die aliphatischen Nitroverbindungen.

3 a) Aus den *Phenylhydrazonen* (Tafel) und 3 b) aus den *Oximen* (Goldschmidt) der Aldehyde und Ketone mittelst Natriumamalgam und Eisessig (B. 19, 1925, 3232; 20, 505; 22, 1854):

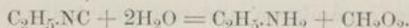


4) Einwirkung von nasirendem Wasserstoff (aus Alkohol und Natrium, B. 18, 2957; 19, 783; 22, 1854) auf *Nitrile* oder *Alkylcyanide* (Mendius, A. 121, 129):

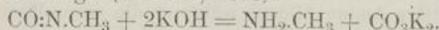


Diese Reaction bildet ein wichtiges Zwischenglied bei dem Aufbau der Alkohole (S. 115), also auch bei dem Aufbau der Amine.

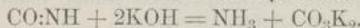
5) Man erwärmt die Isocyanide der Alkyle, die Isonitrile oder Carbylamine mit verdünnter Salzsäure, wobei Ameisensäure abgespalten wird (A. W. Hofmann):



6 a) Man destillirt die *Ester der Isocyansäure* oder *Isocyanursäure* mit Kalilauge (W ürtz, 1848):

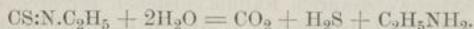


Ganz in derselben Weise bildet die Cyansäure Ammoniak:

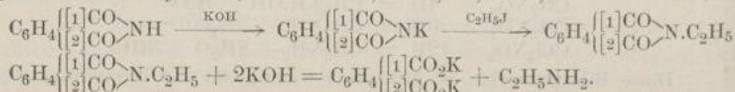


Um Alkoholradicale in die entsprechenden Amine überzuführen, erwärmt man zweckmässig die Jodide mit cyansaurem Silber, mischt das Product mit gepulvertem Aetznatron und destillirt aus dem Oelbade (B. 10, 131).

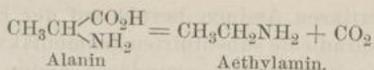
6 b) In ähnlicher Weise werden die *Isothiocyansäureester* oder *Senföle* (s. d.) beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren zerlegt:



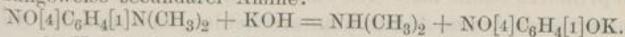
6 c) Die Isocyansäureester und die Isothiocyansäureester oder Senföle sind Alkylverbindungen des Imides der Kohlensäure, beziehungsweise der Thiokohlensäure. Sehr geeignet zur Darstellung der primären Amine haben sich auch die Alkylverbindungen des *Imides* der *o-Phthalsäure* (s. d.) erwiesen, die aus Phtalimidkalium mit Jodalkylen leicht darstellbar sind und sich beim Erhitzen mit Kalilauge oder Säuren in Phthalsäure und primäre Amine spalten (Gabriel 20, 2224; 24, 3104).



7) Durch Destillation von Amin- oder Amidosäuren, namentlich mit Baryt:



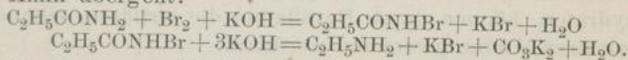
8) Auf der Spaltung der β -Nitrosodialkylamine mit Alkalilauge in Salze des Nitrosophenols (s. d.) und dialkylierte Amine beruht eine Bildungsweise secundärer Amine:



9) Umwandlung der Monocarbonsäureamide durch Behandlung mit Brom und Alkalilauge in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amine (A. W. Hofmann, B. 18, 2734, 19, 1822).

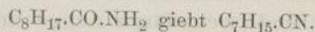
Diese Reaction bildet ein Zwischenglied beim Abbau der gesättigten Monocarbonsäuren, denn man kann die primären Amine in Alkohole und diese durch Oxydation in Carbonsäuren umwandeln, die um ein Kohlenstoffatom ärmer sind als die Fettsäuren, von deren Amid man ausging.

Die Reaction verläuft in zwei Phasen, indem zunächst das „Bromamid“ der Fettsäure entsteht, welches alsdann in das primäre Amin übergeht:



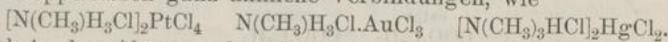
Wendet man auf 1 Mol. Brom 2 Mol. des Amides an, so entstehen gemischte Harnstoffe (s. d.) aus Acetamid Acetylmonomethylharnstoff.

Die Amide der Fettsäuren mit mehr als 5 C-Atomen liefern neben den Aminen zugleich in steigender Menge auch Nitrile der nächst niederen Säuren:



Eigenschaften und Umwandlungen der Amine.

Die Amine verhalten sich dem Ammoniak ganz ähnlich. Die niedrigeren sind in Wasser sehr leicht lösliche Gase, von ammoniakalischem Geruch, die sich vom Ammoniak durch ihre Brennbarkeit unterscheiden, eine Eigenschaft, durch welche Würtz auf das Aethylamin aufmerksam wurde (B. 20, R. 928). Die höheren sind Flüssigkeiten und in Wasser leicht löslich; nur die höchsten sind schwer löslich. Die Entwässerung der Amine geschieht am besten durch Destillation über entwässertem Barythydrat. Mit den Säuren verbinden sie sich, gleich dem Ammoniak, direct zu Salzen, die sich von den Ammoniaksalzen durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Mit einigen Metallchloriden bilden sie den Ammoniumdoppelsalzen ganz ähnliche Verbindungen, wie



Auch in den Alaunen, Cuprammoniumsalzen und anderen Verbindungen kann das Ammoniak durch Amine vertreten werden.

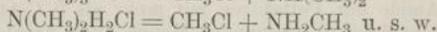
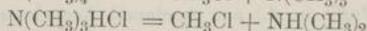
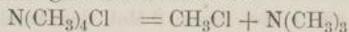
Die Basicität der Amine ist stärker als die des Ammoniaks und wächst mit der Zahl der eintretenden Alkyle (J. pr. Ch. [2] 33, 352).

Die Reactionsfähigkeit der primären und secundären Amine

gegenüber den tertiären Aminen beruht auf der Ersetzbarkeit der nicht durch Alkoholradicale substituirtten Ammoniakwasserstoffatome, wodurch sich die primären und secundären Amine bei vielen Reactionen ähnlich wie Ammoniak verhalten.

Ein primäres Amin lässt sich von einem secundären und dieses von einem tertiären Amine dadurch unterscheiden, dass man das Amin abwechselnd mit Jodmethyl und Kalilauge behandelt, bis sämtliche etwa vorhandenen Ammoniakwasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind. Ob und wie viele Methylgruppen eingetreten sind, erfährt man am bequemsten durch Analyse der Platinchloriddoppelverbindungen der Base vor und nach der Einwirkung von Jodmethyl. Sind zwei Methylgruppen eingetreten, so war das Amin ein primäres, ist eine Methylgruppe eingetreten, ein secundäres, blieb die Base unverändert, so war sie ein tertiäres Amin.

Aus den Alkylaminhaloëdsalzen, z. B. aus den Methylaminchlorhydraten, können durch Destillation die tertiären, secundären und primären Amine gewonnen werden:

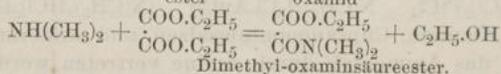
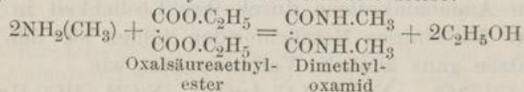


Technisch wird so Methylchlorid (S. 99) aus Trimethylamin bereitet.

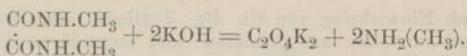
Die primären und secundären Amine zeigen folgende Reactionen:

1) Mit Säureestern setzen sich die primären und secundären Amine ähnlich wie Ammoniak um unter Bildung von mono- und dialkylierten Säureamiden (s. d.) und Alkoholen. Auf das Verhalten gegen Oxalsäurediaethylester begründete A. W. Hofmann ein Verfahren zur Trennung der primären, secundären und tertiären Amine (B. 8, 760).

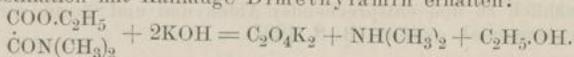
Man behandelt das Gemenge der trockenen Basen mit Oxalsäure-diaethylester, wodurch das primäre Amin, z. B. Methylamin, in *Dimethyl-oxamid* übergeführt wird, das in heissem Wasser löslich ist; Dimethylamin bildet den *Ester* der *Dimethyloxaminsäure* (vgl. Oxalsäureverbindungen), während Trimethylamin unverändert bleibt:



Destillirt man nun das Reactionsproduct, so geht das unveränderte Trimethylamin über. Aus dem Rückstand wird durch Wasser Dimethyl-oxamid ausgezogen, das bei der Destillation mit Kalilauge in Methylamin und oxalsaures Kalium zerfällt:



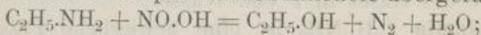
Aus dem rückständigen, in Wasser unlöslichen Dimethyl-oxaminsäureester wird durch Destillation mit Kalilauge Dimethylamin erhalten:



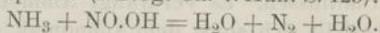
2 a) Mit Säurechloriden (Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Sul-furylchlorid u. a.) und Säureanhydriden (Essigsäureanhydrid, SO_3 u. a.) setzen sich die primären und secundären Amine wie Ammoniak um unter Bildung von mono- beziehungsweise dialkylierten Säureamidn (s. d.) und Aminsäuren. 2 b) Aehnlich verhalten sie sich zu α -Dinitrobrombenzol und Pikrylchlorid oder [1, 2, 4, 6]-Chlor-trinitrobenzol (B. 18, R. 540).

2 c) Thionylchlorid SOCl_2 ersetzt in primären Aminen die beiden Ammoniakwasserstoffatome durch den Thionylrest und es entstehen *Thionylamine* (S. 169), alkylierte Imide der schwefeligen Säure (Michaelis).

3) Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Amine gegen salpetrige Säure. Die primären Amine werden durch salpetrige Säure zum Theil in die entsprechenden Alkohole übergeführt (S. 115):

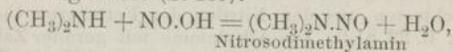


eine Reaction, die der Zersetzung von Ammoniumnitrit in Wasser und Stickstoff entspricht (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 125):



Manchmal entstehen aber auch isomere, z. B. statt der erwarteten secundären: tertiäre Alkohole (B. 24, 3350).

Die secundären Amine werden durch salpetrige Säure in *Nitrosoamine* übergeführt (S. 169):



während die tertiären Amine unverändert bleiben oder Zersetzungen erleiden. Es können diese Reactionen auch zur Trennung der Amine benutzt werden, wobei allerdings die primären Amine verloren gehen.

4) Ein anderes Verfahren zur theilweisen Trennung der Amine beruht auf ihrem verschiedenen Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff. Digerirt man die freien Basen (in Wasser, Alkohol oder Aether gelöst) mit CS_2 , so bilden die primären und secundären Amine Salze der Alkyldithiocarbaminsäuren (s. diese), während die tertiären unverändert bleiben und abdestillirt werden können. Kocht man den Rückstand mit HgCl_2 oder FeCl_3 , so wird ein Theil des primären Amins aus der Verbindung als *Senföl* abgeschieden (A. W. Hofmann, B. 8, 105, 461; 14, 2754; 15, 1290).

5) Besonders charakteristisch für die primären Amine ist ihre Fähigkeit *Carbylamine* zu bilden (S. 232), die leicht durch den Geruch erkannt werden können (A. W. Hofmann, B. 3, 767).

6) Durch Einwirkung von Cl, Br, J allein, oder bei Anwesenheit von Alkalilauge entstehen aus primären und secundären Aminen: Alkylhalogenamine (S. 168).

7) Beim Erhitzen mit Kaliumpermanganatlösung werden die Amine allmählich zu den entsprechenden Aldehyden und Säuren unter Abspaltung von Ammoniak oxydirt (B. 8, 1237).

a) Amine und Ammoniumbasen mit gesättigten Alkoholradicalen.

1) **Primäre Amine.** **Methylamin** CH_3NH_2 findet sich in *Mercurialis perennis* und *annua*, im Knochenöl und im Holzdestillat. Es entsteht aus Cyansäuremethylester (S. 162), durch Reduction von Chlorpikrin $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$ und Cyanwasserstoff, durch Zersetzung verschiedener natürlicher Alkaloide, wie *Thein*, *Kreatin*, *Morphin*. Am besten gewinnt man es aus Acetbromamid beim Erwärmen mit Kalilauge (S. 163).

Es ist ein farbloses, ammoniakähnlich riechendes Gas, das sich in der Kälte zu einer bei -6° siedenden Flüssigkeit condensirt. Es unterscheidet sich vom Ammoniak durch seine Brennbarkeit an der Luft, sowie dadurch, dass seine wässrige Lösung die Oxyde von Kobalt, Nickel und Cadmium nicht löst. Bei 12° lösen sich 1150 Volume des Gases in 1 Vol. Wasser.

Aethylamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,696 bei 8° , die bei 18° siedet. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen. Es verdrängt Ammoniak aus den Ammoniumsalzen, verhält sich sonst dem Ammoniak ganz ähnlich, löst aber im Ueberschuss Aluminiumoxydhydrat wieder auf.

Propylamin $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ siedet bei 49° . **Isopropylamin** $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ aus Dimethylacetoxim $(\text{CH}_3)_2\text{C:N.OH}$ (S. 162), siedet bei 32° (B. 20, 505).

Die höheren Alkylamine mit ungerader Zahl der Kohlenstoffatome werden am leichtesten aus den Nitrilen der Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CN}$ gewonnen (S. 162; B. 22, 812). Die Alkylamine mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome gewinnt man aus den Säureamiden (S. 163; B. 21, 2486).

Butylamin $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ (normales) siedet bei 76° ; **Isobutylamin** $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ aus Gährungsbutylalkohol, siedet bei 68° . **Normalamylamin** $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ siedet bei 103° . **Isoamylamin** $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$, durch Destillation von Leucin mit Kalilauge erhalten, siedet bei 95° , mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme. **Normal-nonylamin** $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_2$ siedet gegen 195° und ist in Wasser schon schwer löslich.

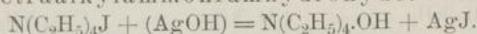
2) **Secundäre Amine.** Die secundären Amine werden auch als Imidbasen bezeichnet. **Dimethylamin** $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, am leichtesten aus Nitrosodimethylanilin (S. 163) oder Dinitrodimethylanilin (A. 222, 119) mit Kalilauge zu erhalten, ist ein in Wasser leicht lösliches Gas, condensirt sich in der Kälte zu einer Flüssigkeit, die bei $7,2^\circ$ siedet.

Diethylamin $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 56° siedet. Sein HCl-Salz schmilzt bei 216° .

3) **Tertiäre Amine.** Die tertiären Amine werden auch als Nitrilbasen bezeichnet zum Unterschied von den *Alkylecyaniden* oder *Säurenitrilen*. **Trimethylamin** $N(CH_3)_3$, isomer mit *Aethylmethylamin* $C_2H_5.NH.CH_3$ und den beiden Propylaminen $C_3H_7.NH_2$, ist in der Häringslake enthalten und entsteht aus *Betain* (s. d.). Man gewinnt es im Grossen aus der Häringslake und durch Destillation von Melassenschlempe. Eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei $3,5^{\circ}$ siedet. Der Geruch der Häringslake ist dem Trimethylamin eigen.

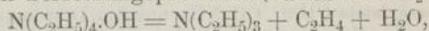
Triäthylamin $N(C_2H_5)_3$ siedet bei 89° und ist in Wasser wenig löslich. Es entsteht auch beim Erhitzen von Isocyan säure-aethylester mit Natriumalkoholat: $CO:N.C_2H_5 + 2C_2H_5.ONa = N(C_2H_5)_3 + CO_3Na_2$.

4) **Tetraalkylammoniumbasen.** Während es nicht gelingt, weder das Ammoniumhydroxyd noch Mono-, Di-, Trialkylammoniumhydroxyde darzustellen, erhält man aus den durch Addition der Alkyljodide an tertiäre Amine entstehenden Tetraalkylammoniumjodiden durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd die Tetraalkylammoniumhydroxyde:



Diese Ammoniumhydroxyde verhalten sich ähnlich wie Kalium- oder Natriumhydroxyd. Sie besitzen eine stark alkalische Reaction, verseifen Fette und sind an der Luft zerfliesslich. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum können sie krystallisirt erhalten werden. Mit den Säuren bilden sie Ammoniumsalze, die meist gut krystallisiren.

Bei starkem Erhitzen zerfallen sie in tertiäre Amine und Alkohole oder deren Zersetzungsproducte (C_nH_{2n} und H_2O):



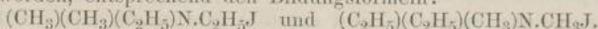
eine Reaction, die besondere Bedeutung erlangte durch die Verwendung zur Aufspaltung ringförmiger Basen (s. Piperidin oder Pentamethylenimid).

Tetramethylammoniumjodid oder **Tetramethyliumjodid** $N(CH_3)_4J$ und **Tetraäthylammoniumjodid** oder **Tetraethyliumjodid** $N(C_2H_5)_4J$, aus Trimethylamin und Jodmethyl beziehungsweise Triäthylamin und Jodaethyl entstehend, bilden aus Wasser oder Alkohol krystallisirt weisse Prismen. **Tetramethyliumhydroxyd** $N(CH_3)_4.OH$ und **Tetraethyliumhydroxyd** $N(C_2H_5)_4.OH$, zerfliessliche Nadeln von stark alkalischer Reaction, entstehen aus den entsprechenden Jodiden durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd.

Jodadditionsproducte. $(C_2H_5)_4NJ.J_2$, $(C_2H_5)_4NJ.2J_2$ und noch mehr Jodmolecüle enthaltende Additionsproducte entstehen durch Fällung der wässerigen Lösung der Tetraalkylammoniumjodide, z. B. des Tetraethyliumjodides mit Jod.

Von den zahlreichen hierher gehörigen Verbindungen sei nur die folgende noch erwähnt:

Dimethyl-diaethyl-ammoniumjodid $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NJ}$ ist aus Dimethylamin und Aethyljodid, wie auch aus Diaethylamin und Methyljodid erhalten worden, entsprechend den Bildungsformeln:

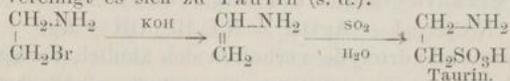


Die so erhaltenen Körper sind identisch (A. 180, 173). Es sprechen diese Thatsachen, sowie auch die Existenz und Eigenschaften des Tetraalkylammoniumhydroxydes dafür, dass die Ammoniumverbindungen nicht Molecularverbindungen sind, sondern wahre atomistische Verbindungen darstellen.

Ueber die Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen vgl. Le Bel, B. 23, R. 147. Ueber Disymmetrie und Entstehung des Drehungsvermögens in Alkylderivaten des Chlorammoniums vgl. Le Bel, B. 24, R. 441, der unter Benutzung von Pilzvegetation das Isobutyl-propyl-aethyl-methyl-ammoniumchlorid in optisch activer Form erhalten konnte.

b) Ungesättigte Amine und Ammoniumbasen.

Vinylamin $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{NH}_2$, aus Bromäthylamin (s. d.) mittelst Silberoxyd oder Kalilauge erhalten, ist nur in Lösung bekannt. Mit schwefeliger Säure vereinigt es sich zu Taurin (s. d.):



Vinyltrimethylammoniumhydroxyd oder Neurin $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ wird im Anschluss an das Glycol bei Cholin (s. d.) abgehandelt, mit dem es genetisch eng verknüpft ist.

Allylamin $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$, aus Senföl (s. d.) dargestellt, siedet bei 58° .

Dimethylpiperidin, Pentallyldimethylamin $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Sdep. $117-118^\circ$, Aufspaltungsproduct des Piperidins (s. d.). Dieses und analoge Basen addiren HCl und liefern beim Erhitzen Ammoniumchloride von Pyrrolidinbasen (A. 278, 1).

Propargylamin $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$, aus dem Dibromallylamin $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$ durch alkoholisches Kali dargestellt, ist in freiem Zustand wahrscheinlich ein Gas und konnte nur in alkoholischer Lösung oder in Gestalt von Salzen erhalten werden (B. 22, 3080).

Alkylhalogenamine, Thionylamine, Thionaminsäuren, Sulfamide, Sulfaminsäuren, Nitrosamine, Nitroamine sind Abkömmlinge der primären und secundären Amine, die theilweise bereits bei den Umwandlungen der Amine (S. 165) erwähnt wurden.

c) **Alkylhalogenamine.** Dieselben stehen zu NCl_3 , NJ_3 in derselben Beziehung wie die Alkylamine zu NH_3 ; man kann die Alkylchlor- und die Alkylbromamine auch als Amide der unterchlorigen und der unterbromigen Säure auffassen. Derartige Verbindungen werden erhalten durch Einwirkung von Cl, Br, J allein oder bei Gegenwart von Alkalilauge auf primäre und secundäre Amine (B. 8, 1470; 9, 146; 16, 558; 23, R. 386; A. 230, 222), sowie durch Umsetzung von *Acetdibromamid* (s. d.) mit Aminen (B. 26, 426):

CH_3CH_2
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$

Die
genamine
natroth.
 NCl_2 , Sdep.
amin C_3H_7
 117° , gelb
1470; 9, 1

Die
Nitrile.
d)
entstehen
Amin (3 M

Die
stechend
das primäre
äthylamin,
e)

primäre An
Pulver.

f) A

kung von

hen Sulf

endären

zu Sulfa

wirkt auch
und Dialk

g)

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
der Imidg

aus den f

Lösungen

Kaliummit

und B. 9,

unlöslich s

sind. Dur

Phenol un

mittelst Z

Hydrazine

Säure und

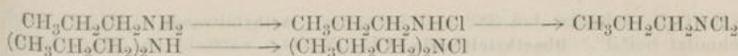
Dim

h) A

halten, en

dene Amic

Met



Die primären Monohalogenamine sind unbeständiger als die Dihalogenamine und die sekundären Halogenamine. Methylidiodamin CH_3NJ_2 granatrot. Dimethylidiodamin $(\text{CH}_3)_2\text{NJ}$ schwefelgelb. Aethylidichloramin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$, Sdep. 88–89°, stechend riechendes, unbeständiges Oel. Propylchloramin $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCl}$ nicht unzerstört flüchtig. Propylidichloramin $\text{C}_3\text{H}_7\text{NCl}_2$, Sdep. 117°, gelbes Oel. Dipropylchloramin $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCl}$, Sdep. 143° u. a. m. (B. 8, 1470; 9, 146; 16, 558; 23, R. 386; 26, R. 188; A. 230, 222).

Die Dibromide der höheren primären Alkylamine geben mit Alkalien:

Nitrile.

d) **Alkyl-Thionylamine**, alkylirte Imide der schwefligen Säure entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid (1 Mol.) auf ein primäres Amin (3 Mol.) in ätherischer Lösung (Michaelis A. 274, 187):



Die niedrig siedenden Glieder der Reihe sind an der Luft rauchende, stechend riechende Flüssigkeiten. Mit Wasser setzen sie sich in SO_2 und das primäre Amin um. Thionylmethylamin CH_3NSO , Sdep. 58–59°. Thionyläthylamin, Sdep. 70–75°. Thionylisobutylamin $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{N}:\text{SO}$, Sdep. 117°.

e) **Thionaminsäuren** sind die Einwirkungsprodukte von SO_2 auf primäre Amine: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{SO}_2\text{H}$ Aethylthionaminsäure, weisses hygroscopisches Pulver.

f) **Alkyl-Sulfamide und Alkyl-Sulfaminsäuren**. Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 auf die freien sekundären Amine entstehen Sulfamide, wie $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ während mit den HCl-Salzen der sekundären Amine Chloride $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ gebildet werden, die sich mit Wasser

zu Sulfaminsäuren $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ umsetzen (A. 222, 118). In ähnlicher Weise wirkt auch SO_3 auf primäre und sekundäre Amine unter Bildung von Mono- und Dialkylsulfaminsäuren (B. 16, 1265).

g) **Nitrosamine**. Alle basischen sekundären Amine (Imide) wie $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ sind befähigt durch Ersetzung des Wasserstoffes der Imidgruppe solche Nitrosoamine zu bilden. Man gewinnt sie entweder aus den freien Imiden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Lösungen in Wasser, Aether oder Eisessig, oder aus den Salzen mittelst Kaliumnitrit beim Erwärmen in wässriger und saurer Lösung (s. S. 165 und B. 9, 111). Sie bilden meist ölige, gelbe Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich sind, unzerstört destillieren und auch mit Wasserdampf flüchtig sind. Durch Alkalien und Säuren werden sie meist nicht verändert, mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Nitrosoaction. Durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung bilden sie die Hydrazine (S. 170). Durch Kochen mit Salzsäure werden sie in salpetrige Säure und Dialkylamine gespalten.

Dimethylnitrosamin $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NO}$, Sdep. 148°, Diäethylnitrosamin, Sdep. 177° u. a. m.

h) **Nitroamine**, welche die Nitrogruppe an Stickstoff gebunden enthalten, entstehen durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf verschiedene Amidderivate (B. 18, R. 146; 22, R. 295),

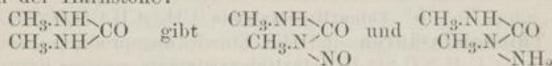
Methylnitramin $\text{CH}_3\text{NH}(\text{NO}_2)$, aus Methylcarbaminsäureestern $\text{CH}_3\cdot$

$\text{NH}_2\text{CO}_2\text{R}$, schmilzt bei 38° und ist sauer. Aethylnitramin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{NO}_2)$, schmilzt bei 3° . Dimethylnitramin $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NO}_2)$ entsteht aus Methylnitramin mittelst Kalilauge und Methyljodid, schmilzt bei 58° und siedet bei 187° (B. 22, R. 296).

i. Alkylhydrazine.

Wie die Amine von Ammoniak, so leiten sich die Hydrazine von dem Hydrazin oder Diamid $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$, einem Analogon des flüssigen Phosphorwasserstoffs $\text{H}_3\text{P}\cdot\text{PH}_2$ ab. Schon lange bevor das freie Hydrazin aus der sog. *Diazoessigsäure* (s. d.) dargestellt worden war, kannte man Derivate desselben, von denen namentlich die von E. Fischer entdeckten aromatischen Hydrazine eine hohe Bedeutung beanspruchen (s. Phenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2$).

Die Monoalkylhydrazine entstehen aus den Monoalkylharnstoffn $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{R}$ und den symmetrischen Dialkylharnstoffn $\text{CO}(\text{NHR})_2$ durch Umwandlung in ihre Nitroverbindungen und deren Reduction zu Hydrazinen der Harnstoffe:

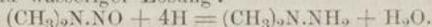


Letztere zerfallen, ähnlich allen Harnstoffverbindungen, beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren in CO_2 , Alkylamin und Alkylhydrazin. Die Monoalkylhydrazine reduciren Fehling'sche Lösung in der Kälte, die Dialkylhydrazine erst in der Wärme, wodurch sie sich von den Aminen unterscheiden, denen sie sonst in ihren Eigenschaften sehr gleichen.

Methylhydrazin $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 87° siedet, nach Methylamin riecht und an der Luft durch Wasseraufnahme raucht (B. 22, R. 670). **Aethylhydrazin** $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ siedet bei 100° .

Durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf Aethylhydrazin entsteht das Kaliumsalz der Aethylhydrazinsulfosäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$, welches durch Quecksilberoxyd zu dem Kaliumsalz der Diazoaethansulfosäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}=\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ oxydirt wird. Dieser Körper ist in der Fettreihe der einzige näher bekannte Vertreter einer in der Benzolreihe in zahlreichen Gliedern vorkommenden, sehr wichtigen Klasse von Verbindungen, welche Diazokörper genannt werden und durch die einerseits an Kohlenstoffradicale gebundene Diazogruppe $-\text{N}=\text{N}-$ charakterisirt sind.

Die Dialkylhydrazine, wie $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$, entstehen aus den Nitrosoaminen (S. 169) durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer und wässriger Lösung:



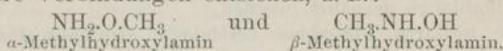
Dimethylhydrazin $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$ und **Diaethylhydrazin** sind bewegliche Flüssigkeiten, von ammoniakalischem Geruch, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ersteres siedet bei 62° , letzteres bei 97° . **Thionyl-diaethylhydrazin** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{NSO}$, Sdep. 73° unter 20 mm (B. 26, 310).

Das Diaethylhydrazin verbindet sich mit Aethyljodid zu einem Körper, welcher als das Ammoniumjodid $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{NH}_2\text{J}^-$ aufzufassen ist, da er durch Alkalien nicht zerlegt wird und mit feuchtem Silberoxyd ein stark alkalisches Ammoniumhydroxyd bildet. Durch nascirenden Wasser-

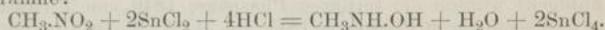
stoff (Zink und Schwefelsäure) zerfällt dieses Jodid in Triäthylamin, Ammoniak und Jodwasserstoff. Auch diese Reaction spricht dafür, dass die Ammoniumkörper atomistische Verbindungen eines fünfwerthigen Stickstoffs darstellen (A. 199, 318). Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Diäthylhydrazin entsteht das Tetraethyltetrazon $(C_2H_5)_2N:N:N(C_2H_5)_2$, eine lauchartig riechende, stark basische Flüssigkeit.

k. Alkylhydroxylamine.

Durch Eintritt einer Alkylgruppe in Hydroxylamin können zwei isomere Verbindungen entstehen, z. B.:



Die Verbindungen beider Formen werden aus den isomeren Benzaloximen (s. d.), die β -Verbindungen aus dem sog. Symmetranitrobenzaloxim durch Alkylierung mit Natriumalkoholat und Jodalkyl und Spaltung des Aethers mit conc. Salzsäure erhalten (B. 23, 599; 26, 2377, 2514). α -Verbindungen entstehen aus Alkylbenzhydroxamsäureestern (s. d.) durch Spaltung, β -Verbindungen als Zwischenproduct bei der Reduction der Nitroparaffine:



α -Methylhydroxylamin, *Methoxylamin* $NH_2.OCH_3$ bildet ein bei 149° schmelzendes Chlorhydrat und reducirt zum Unterschied von $NH_2.OH$ nicht alkalische Kupferlösung. α -Aethylhydroxylamin, *Aethoxylamin* $NH_2.OC_2H_5$, Sdep. 68°.

β -Methylhydroxylamin $CH_3.NHOH$. Schmp. 41–42°, Sdep. 61–62° (16 mm) (B. 23, 3597; 24, 3528; 25, 1716; 26, 2514). β -Aethylhydroxylamin, Schmp. 59–60°.

α, β -Diäthylhydroxylamin $C_2H_5.NHOC_2H_5$ und Triäthylhydroxylamin $(C_2H_5)_2N.OC_2H_5$, Sdep. 98°, entstehen durch Einwirkung von C_2H_5Br auf Aethoxylamin (B. 22, R. 590).

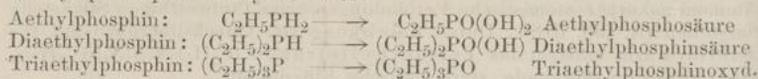
Triäthylaminoxid $(C_2H_5)_3N:O$, Sdep. 155°, isomer mit Triäthylhydroxylamin, ist durch Einwirkung von $Zn(C_2H_5)_2$ auf $C_2H_5NO_2$ erhalten worden (B. 22, R. 250).

6. Phosphorverbindungen der Alkoholradicale.

A. Phosphorbasen oder Phosphine und Alkylphosphoniumverbindungen. Der Phosphorwasserstoff PH_3 hat nur schwach basische Eigenschaften. Er vereinigt sich mit HJ zwar zu Phosphoniumjodid, das jedoch durch Wasser wieder in seine Componenten zerlegt wird. Ersetzt man die Wasserstoffatome des PH_3 durch Alkyle, so entstehen die Phosphorbasen oder Phosphine, die sich im chemischen Charakter um so mehr dem Ammoniak und den Aminen nähern, je mehr Alkoholradicale sie enthalten.

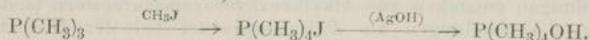
1) An der Luft oxydiren sie sich sehr energisch, meist unter Selbstentzündung; ihre Darstellung muss daher unter Luftabschluss geschehen. Bei gemäßigter Oxydation mit Salpetersäure gehen die primären Phosphine in Alkylphosphosäuren, die secun-

dären in Alkylphosphinsäuren, die tertiären an der Luft in Alkylphosphinoxyde über:



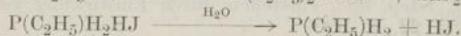
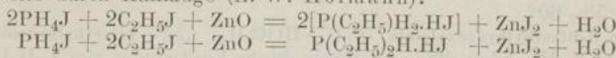
2) Auch mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff verbinden sie sich leicht (B. 25, 2436), ebenso mit Halogenen. 3) Die primären Phosphine sind wie PH_3 nur schwache Basen, ihre Salze werden wie PH_4J durch Wasser zerlegt, während die Salze der secundären und tertiären Phosphine erst durch Alkalilauge gespalten werden.

4) Die tertiären Phosphine vereinigen sich mit Jodalkylen zu Tetraalkylphosphoniumjodiden, die ebenso wenig wie die Tetraalkylammoniumjodide durch Kalilauge zerlegt werden, weil die mit feuchtem Silberoxyd aus ihnen darstellbaren Tetraalkylphosphoniumhydroxyde, ähnlich wie die *Tetraalkylammoniumhydroxyde*, stärkere Basen wie die Alkalien sind (S. 167):

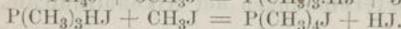
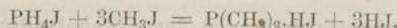


Entdeckt wurden die tertiären Phosphine 1846 von Thénard, die primären und secundären Phosphine 1871 von A. W. Hofmann (B. 4, 430).

Bildungsweisen. 1) Durch sechsständiges Erhitzen von Jodphosphonium (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 151) mit Alkyljodiden (Aethyljodid) bei Gegenwart gewisser Metalloxyde, namentlich Zinkoxyd, auf 150° . Es entsteht $\text{P(C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{HJ}$ und $\text{P(C}_2\text{H}_5)_3\text{H.HJ}$, von denen das erstere durch Wasser zerlegt wird (s. o.) und nach dem Abdestilliren von $\text{P(C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$ das zweite durch Kalilauge (A. W. Hofmann):



2) Durch Erhitzen von Jodphosphonium mit Alkyljodiden (Methyljodid) auf $150-180^\circ$ — ohne Zusatz der Metalloxyde — entstehen tertiäre Phosphine und Phosphoniumjodide, die sich durch Alkalilauge trennen lassen (s. o.):



3) Tertiäre Phosphine entstehen durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Phosphorcalcium (Thénard) und 4) durch Einwirkung von Zinkalkylen auf PCl_3 :



Die Phosphine sind farblose, stark lichtbrechende flüchtige Flüssigkeiten von äusserst starkem betäubendem Geruch, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, sich ungemein leicht oxydiren (S. 171) und neutral reagiren.

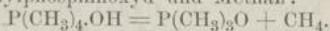
1) Primäre Phosphine: **Methylphosphin** $\text{P(CH}_3)_2\text{H}_2$ verdichtet sich bei -14° zu einer beweglichen Flüssigkeit. **Aethylphosphin** $\text{P(C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$, Sdep. 25° . **Isopropylphosphin** $\text{P(C}_3\text{H}_7)_2\text{H}_2$ siedet bei 41° , **Isobutylphosphin** $\text{P(C}_4\text{H}_9)_2\text{H}_2$ bei 62° . Durch rauchende Salpetersäure werden die primären Phosphine zu *Alkylphosphosäuren* oxydirt; ihre jodwasserstoffsäuren Salze werden durch Wasser zersetzt.

2) Secundäre Phosphine: Dimethylphosphin $P(CH_3)_2H$, Sdep. 25° ; Diaethylphosphin $P(C_2H_5)_2H$, Sdep. 85° ; Diisopropylphosphin $P(C_3H_7)_2H$, Sdep. 118° . Diisomylylphosphin $P(C_7H_{11})_2H$, Sdep. $210-215^{\circ}$, ist nicht mehr selbstentzündlich. Durch rauchende Salpetersäure werden die secundären Phosphine zu *Dialkylphosphinsäuren* oxydirt; ihre jodwasserstoffsäuren Salze werden nicht durch Wasser zerlegt.

3) Tertiäre Phosphine: Trimethylphosphin $P(CH_3)_3$, Sdep. 40° . Triäethylphosphin $P(C_2H_5)_3$, Sdep. 127° . Beide tertiären Phosphine verbinden sich mit O zu Phosphinoxyd, mit S, Cl_2 , Br_2 , Halogenwasserstoffen, Halogenalkylen und mit CS_2 zu $P(C_2H_5)_3CS_2$, rothe, bei 95° schmelzende, unzersetzt sublimirende Blättchen, eine charakteristische Verbindung, deren Entstehung zum Nachweis sowohl von CS_2 als tertiären Phosphinen dienen kann.

Fast allen diesen Reactionen nach verhält sich das *Triäethylphosphin* wie ein stark positives zweiwerthiges Metall, etwa wie Calcium. Durch Addition von 3 Alkylgruppen erlangt das fünfwerthige metalloide Phosphoratom den Charakter eines zweiwerthigen Erdalkalimetalles. Durch weitere Anlagerung eines Alkyls gewinnt der Phosphor in der Phosphoniumgruppe $P(CH_3)_4$ die Eigenschaften eines einwerthigen Alkalimetalles. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich beim Schwefel (S. 150), beim Tellur, Arsen und bei fast allen wenig positiven Metallen.

4) Phosphoniumbasen. Die Tetraalkylphosphoniumbasen gleichen in Bildung und Eigenschaften ungemein den Tetraalkylammoniumbasen. Tetramethyl- und Tetraäethylphosphoniumhydroxyd $P(C_2H_5)_4.OH$ sind an der Luft zerfliessliche krystallinische Massen, von stark alkalischer Reaction. In ihrem Verhalten beim Erhitzen macht sich die grosse Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff in der Art geltend, dass im Gegensatz zu den entsprechenden Ammoniumverbindungen ein *Trialkylphosphinoxyd* und ein *Paraffin* entsteht; aus Tetramethylphosphoniumoxydhydrat: Trimethylphosphinoxyd und Methan:



Tetramethyl- und Tetraäethylphosphoniumjodid $P(C_2H_5)_4J$ sind weisse, gut krystallisirende Verbindungen, die beim Erhitzen in Trialkylphosphine und Jodalkyle zerfallen.

B. Alkylphosphosäuren. Wie oben erwähnt, entstehen diese Verbindungen durch Oxydation der primären Phosphine mittelst Salpetersäure, sie leiten sich von der *unsymmetrischen phosphorigen Säure* $HPO(OH)_2$ ab.

Methylphosphosäure $CH_3PO(OH)_2$ schmilzt bei 105° . PCl_5 verwandelt sie in CH_3POCl_2 , welches bei 32° schmilzt und bei 163° siedet. Aethylphosphosäure $C_2H_5PO(OH)_2$ schmilzt bei 44° .

C. Alkylphosphinsäuren. Die Alkylphosphinsäuren leiten sich von der *unterphosphorigen Säure* $H_2PQ(OH)$ ab, sie entstehen, wie bereits angeführt wurde durch Oxydation der *secundären Phosphine* mit rauchender Salpetersäure. Dimethylphosphinsäure $(CH_3)_2PO(OH)$ bildet eine paraffinähnliche Masse, die bei 76° schmilzt und unzersetzt flüchtig ist. Ueber Diäthylthiophosphinsäure $(C_2H_5)_2PSSH$ s. B. 25, 2441.

D. Alkylphosphinoxyde entstehen durch Oxydation der Trialkylphosphine an der Luft oder mit H_2O , ferner bei der Zersetzung der *Tetraalkylphosphoniumhydroxyde* durch Hitze. Triäethylphosphinoxyd $P(C_2H_5)_3O$, schmilzt bei 53° und siedet bei 243° . Mit Haloödsäuren bildet es z. B. $P(C_2H_5)_3Cl_2$, aus dem beim Erwärmen mit Na: Triäethylphosphin re-

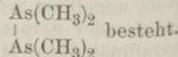
generirt wird. Das entsprechende Triäthylphosphinsulfid $P(C_2H_5)_3S$ aus Triäthylphosphin und Schwefel schmilzt bei 94° .

Auch den Alkylchloraminen entsprechende Abkömmlinge des PCl_3 sind bekannt (B. 13, 2174).

7. Alkylarsenverbindungen.

Dem schon metallischen Charakter des Arsens entsprechend, bilden seine Verbindungen mit den Alkylen einen Uebergang von den Stickstoff- und Phosphorbasen zu den sog. metallorganischen Verbindungen, d. h. den Verbindungen der Alkyle mit den Metallen (S. 180). Ihre Aehnlichkeit mit den Aminen und Phosphinen äussert sich in der Existenz der tertiären Arsine wie $As(CH_3)_3$, welche indessen keine basischen Eigenschaften besitzen und sich nicht mit Säuren verbinden. Dagegen zeigen sie in erhöhtem Grade die Eigenschaft der tertiären Phosphine, sich mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen zu Verbindungen $As(CH_3)_3X_2$ zu vereinigen. Weit wichtiger als die vom Arsenwasserstoff AsH_3 sich ableitenden Trialkyl-Arsine — Mono- und Dialkylarsine sind nicht bekannt — sind die sog. Kakodylverbindungen für die Entwicklung der organischen Chemie geworden.

Schon 1760 fand Cadet die Reaction auf, von der die Untersuchung der Alkylarsenverbindungen ihren Ausgang nahm. Er erhielt durch Destillation von Kaliumacetat mit arseniger Säure eine Flüssigkeit, die späterhin nach ihrem Entdecker als „Cadet'sche rauchende, arsenikalische Flüssigkeit“ bezeichnet zu werden pflegte. In einer Reihe 1837 bis 1843 ausgeführter, mustergültiger Untersuchungen zeigte Bunsen (A. 37, 1; 42, 14; 46, 1), dass der Hauptbestandtheil von Cadet's Flüssigkeit das „Alkarsin“ oder Kakodyloxyd ist, das Oxyd des Radicals „Kakodyl“, dessen Darstellung Bunsen ebenfalls gelang. Den Namen Kakodyl abgeleitet von *κακώδης*, stinkend, schlug Berzelius für die furchtbar riechende, giftige Verbindung vor. Bunsen zeigte, dass sich das Kakodyl wie ein zusammengesetztes Radical verhält. So wurde es im Verein mit dem Cyan von Gay Lussac und dem in den Benzoylverbindungen von Liebig und Wöhler angenommenen Benzoyl eine Hauptstütze der damals geltenden Radicaltheorie. Später stellte sich heraus, dass das Kakodyl sowenig wie das Cyan ein freies Radical ist, sondern im Sinne der Valenztheorie vielmehr aus einer Verbindung zweier einwerthigen Radicale $-As(CH_3)_2$ zu einem gesättigten Molecül:



Werthvolle Beiträge zur Alkylarsenchemie lieferten Cahours und Riche (A. 92, 361), Landolt (A. 92, 370) und vor allem Baeyer, der die Arsenomethylverbindungen auffand und die Beziehungen der Alkylarsenverbindungen zu einander klarer auffassen lehrte (A. 107, 257).

Reactionen, bei welchen Alkylarsenverbindungen entstehen, sind die folgenden: 1) Durch Erhitzen von Kaliumacetat und arse-

niger S
action

2
3) durch
alkylars
kakodyl

4)
sich alk

Ueb

CH_3AsCl

$(CH_3)_2As$

$(CH_3)_3As$

$(CH_3)_4As$

$(CH_3)_2As$

$(CH_3)_2As$

M

methylar
dungen o
bindunge
abspalte
bei 0° in

$As(CH_3)_2$

$As(CH_3)_2$

$As(CH_3)_2$

M
aus Kak

In Wass

-10° m

arsenoxyd

Schmp. 1

arsenich

Silbersal

$CH_3PO(O$

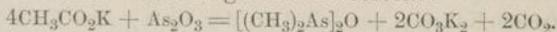
arsenit A

D

die Gew

dyloxyd

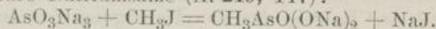
niger Säure bildet sich *Kakodyloxyd* oder *Alkarsin*; scharfe Reaction auf Arsen einer- und Essigsäure andererseits:



2) Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Arsen trichlorid und 3) durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Arsen natrium entstehen *Trialkylarsine*, in letzterem Fall daneben *Tetraalkyl diarsine*: *Aethylkakodyl*:



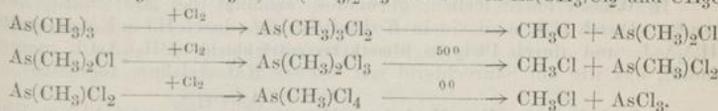
4) Durch Umsetzung von Trinatriumarsenit mit Jodalkylen bilden sich alkylarsonsaure Natriumsalze (A. 249, 147):



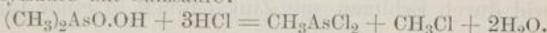
Uebersicht über die Alkyl-(Methyl-)arsenverbindungen.

CH_3AsCl_2	Methylarsen- dichlorid	CH_3AsO	Methyl- arsenoxyd	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$	Methyl- arsonsäure
$(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$	Kakodyl- chlorid	$[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$	Kakodyl- oxyd	$(\text{CH}_3)_2\text{As.OOH}$	Kakodyl- säure
$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	Trimethyl- arsin	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$	Trimethylarsinoxyd		
$(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}$	Tetramethyl- arsoniumjodid	$(\text{CH}_3)_4\text{AsOH}$	Tetramethylarsoniumhydroxyd		
$(\text{CH}_3)_2\text{As}$					
$(\text{CH}_3)_2\text{As}$	Kakodyl.				

Monoalkylarsenverbindungen. Die Gewinnung des Mono-methylarsenchlorides $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ beruht auf der Eigenschaft der Verbindungen der Formel AsX_3 , durch Addition zweier Halogenatome (Cl_2) in Verbindungen der Form AsX_5 überzugehen, welche um so leichter Chlormethyl abspalten, je mehr Chloratome sie enthalten; so zerfällt $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4$ schon bei 0° in AsCl_3 und CH_3Cl , $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$ bei 50° in $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ und CH_3Cl :



Methylarsendichlorid CH_3AsCl_2 entsteht aus $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$ (s. o.) und aus Kakodylsäure mit Salzsäure:



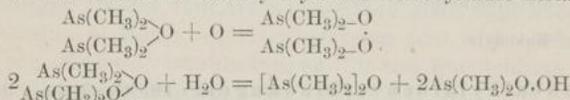
In Wasser lösliche, bei 133° siedende, schwere Flüssigkeit, die sich bei -10° mit Cl_2 zu $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4$ vereinigt. Durch CO_3Na_2 entsteht Methylarsenoxyd $\text{As}(\text{CH}_3)\text{O}$, Schmp. 95° , durch H_2S : Methylarsensulfid $\text{As}(\text{CH}_3)\text{S}$, Schmp. 110° . Methylarsenoxyd verwandelt sich mit Salzsäure in Methylarsendichlorid, mit H_2S in Methylarsensulfid, mit Ag_2O und Wasser in das Silbersalz der Methylarsonsäure $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, die der *Methylphosphorsäure* $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$ entspricht (S. 173), und deren Natriumsalz auch aus Natriumarsenit AsO_3Na_3 mit Jodmethyl entsteht (s. o.).

Dimethylarsenverbindungen. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Dimethylarsenverbindungen bildet das **Kakodyloxyd** oder **Alkarsin** $(\text{CH}_3)_2\text{As-O}$, dessen Darstellung aus Ka-

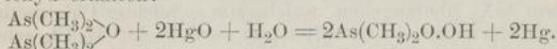
liumacetat und Arsentrioxyd bereits erwähnt wurde (S. 174). Das rohe Kakodyloxyd entzündet sich in Folge eines geringen Gehaltes von freiem Kakodyl von selbst an der Luft. Aus Kakodylchlorid mit Kali dargestellt, bildet es eine nicht selbstentzündliche Flüssigkeit von betäubendem Geruch, die bei -25° erstarrt, bei 120° siedet und bei 15° das spec. Gew. 1,462 besitzt. In Wasser ist es unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Kakodylchlorid $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$, Sdep. 100° , entsteht 1) aus Trimethylarsendichlorid $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ beim Erhitzen (S. 175), 2) aus Kakodyloxyd mit HCl, 3) aus Kakodyl mit Cl_2 . Verbindet sich mit Cl_2 zu dem *Dimethylarsentrichlorid* $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$, das den Uebergang von den Dimethylarsenverbindungen zu den Monomethylarsenverbindungen vermittelt. **Kakodylsulfid** $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{S}$ aus Kakodylchlorid und Baryumsulfid; selbstentzündlich. **Kakodylcyanid** $(\text{CH}_3)_2\text{AsCN}$, Schmp. 33° , Sdep. 140° , aus dem Chlorid mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Kakodylsäure $(\text{CH}_3)_2\text{AsO.OH}$ entspricht in der Zusammensetzung der Dimethylphosphinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{PO.OH}$ (S. 173). Bei langsamer Oxydation geht das Kakodyloxyd in kakodylsaures Kakodyloxyd über, das bei der Destillation mit Wasser in Kakodyloxyd und Kakodylsäure zerfällt:

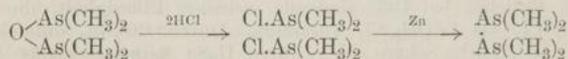


Ferner wird sie durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kakodyloxyd erhalten:



In Wasser leicht löslich, geruchlos, schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Durch H_2S wird sie in *Kakodylsulfid*, durch HJ in *Kakodyljodid* $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$, und durch PCl_5 in *Dimethylarsentrichlorid* $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_3$ umgewandelt, das wie ein Säurechlorid mit Wasser Kakodylsäure regeneriert.

Kakodyl, Arsenedimethyl $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4 = \begin{array}{c} \text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{As}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ entsteht aus Kakodylchlorid durch Erhitzen mit Zinkspähnen in einer CO_2 -Atmosphäre:



Das Kakodyl ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 170° siedet und bei -6° krystallinisch erstarrt. Es besitzt einen äusserst starken Geruch, der Erbrechen hervorruft, entzündet sich sehr leicht an der Luft und verbrennt zu As_2O_3 , Kohlendioxyd und Wasser. Mit Chlor bildet das Kakodyl Kakodylchlorid; mit Schwefel Kakodylsulfid. Salpetersäure verwandelt es in das Nitrat des Kakodyloxydes $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O.NO}_2$. **Aethylkakodyl** $\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, neben *Triäthylarsin*, aus Arsenatrium und Jodäethyl, Sdep. $185-190^{\circ}$, selbstentzündlich, geht durch Oxydation in *Diäthylarsinsäure* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsOOH}$ über.

Tertiäre Arsine. Die tertiären Arsine entstehen aus Arsen-

chlorid
rem F
getrenn

nehm r
snoxyd
aethyl
entspre
Br₂ un
As(C₂H₅)₃

Jodid A
Trimeth
aethyl;
ammoni
mit feu
As(CH₃)₂
zertfiess

D
Arsens
quater
weise L

1) durc
2) durc

T
Triäthyl
zündlich
etwa 3
mit O₂
unter W

T
glänzend
Lösung
Salzlösun
aethyls

Q
durch A
oxyd die
aethylstil
hydroxyd
sprechen

D
mons un
Wismuth
Rich

chlorid und Zinkalkyl oder Arsennatrium und Jodallyl (s. o.). In letzterem Fall neben Alkylkakodyl, von dem sie durch fractionirte Destillation getrennt werden.

Trimethylarsin $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ und **Triaethylarsin** $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sind unangenehm riechende Flüssigkeiten. Sie verbinden sich mit O zu **Trimethylarsinoxyd** und **Triaethylarsinoxyd** $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$, Verbindungen, die dem *Triäthylaminoxyd* (S. 171) und dem *Triäthylphosphinoxyd* (S. 173) entsprechen; mit S zu Trimethyl- und Triaethylarsinsulfid $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$; mit Br_2 und J_2 zu Trimethylarsinbromid $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2$ und Triaethylarsinjodid $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$.

Quaternäre Alkylarsoniumverbindungen. Tetramethylarsoniumjodid $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ und Tetraethylarsoniumjodid $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ entstehen aus Trimethylarsin und Triaethylarsin mit Jodmethyl beziehungsweise Jodäthyl; beide Verbindungen krystallisiren und entsprechen den Tetraalkylammonium- und -phosphoniumjodiden (S. 173). Wie diese gehen sie mit feuchtem Silberoxyd in Oxydhydrate über: Tetramethylarsoniumhydroxyd $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ und Tetraethylarsoniumhydroxyd $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$, krystallinische, zerfliessliche Körper, die stark alkalisch reagiren.

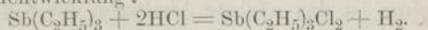
8. Alkylverbindungen des Antimons.

Die Verbindungen des Antimons mit den Alkylen sind denen des Arsens recht ähnlich, es existiren jedoch nur tertiäre Stibine und quaternäre Stiboniumverbindungen, deren Kenntniss man vorzugsweise Löwig und Landolt verdankt.

Tertiäre Stibine entstehen wie die tertiären Arsine:

- 1) durch Einwirkung von Jodalkylen auf Antimonkalium oder -natrium;
- 2) durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Antimontrichlorid.

Trimethylstibin $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, Sdep. 81° , spec. Gew. 1,523 bei 15° , und **Triaethylstibin** $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Sdep. 159° , sind in Wasser unlösliche, selbstentzündliche Flüssigkeiten, die im Verhalten an ein zweiwerthiges Metall, etwa Zn oder Ca, erinnern. Sie vereinigen sich nicht nur unmittelbar mit O, sondern auch mit S und Cl_2 ; sie zersetzen sogar conc. Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung:



Triaethylstibinoxyd $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ ist in Wasser löslich, ebenso das in glänzenden Krystallen darstellbare **Triaethylstibinsulfid** $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$, dessen Lösung sich etwa wie eine Calciumsulfidlösung verhält, indem sie aus den Salzlösungen der Schwermetalle *Metallsulfide* unter Bildung von Triaethylstibinsalzen abscheidet.

Quaternäre Stiboniumverbindungen, aus den tertiären Stibinen durch Addition von Jodalkylen dargestellt, liefern mit feuchtem Silberoxyd die Tetraalkylstiboniumhydroxyde. Tetramethyl- und Tetraethylstiboniumjodid $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$, sowie Tetramethyl- und Tetraethylstiboniumhydroxyd $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ gleichen in ihren Eigenschaften ungemein den entsprechenden Arsenverbindungen.

9. Alkylverbindungen des Wismuths.

Die Alkylverbindungen des Wismuths schliessen sich denen des Antimons und Arsens an; allein wegen seiner mehr metallischen Natur vermag das Wismuth keine den Stibonium- oder Arsoniumverbindungen entsprechenden

Körper zu liefern. Auch sind bei den Trialkylbismuthinen die Alkylreste weit weniger fest mit dem Wismuth verbunden als bei den entsprechenden Arsen- und Antimonverbindungen mit Arsen und Antimon.

Tertiäre Bismuthine entstehen wie die tertiären Arsine und Stibine:

- 1) durch Einwirkung von Jodalkylen auf Wismuthkalium;
- 2) durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Wismuthtribromid.

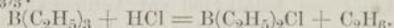
Wismuthtrimethyl und **Wismuthtriaethyl** $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, die beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck explodiren (B. **20**, 1516; **21**, 2035). Das Wismuthtrimethyl wird durch Salzsäure unter Bildung von *Methan* in BiCl_3 umgewandelt. Das Wismuthtriaethyl ist selbstentzündlich, es liefert mit Jod: **Wismuthdiaethyljodid** $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$ und mit HgCl_2 : **Wismuthdiaethylchlorid** $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$: $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 2\text{HgCl}_2 = \text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + 2\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$.

Die alkoholische Lösung von Wismuthaethyljodid liefert mit Alkalien das **Wismuthaethyloxyd** $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, ein an der Luft entzündliches amorphes gelbes Pulver; mit Silbernitrat: **Wismuthaethylnitrat** $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{O}.\text{NO}_2)_2$.

10. Alkylborverbindungen.

Die Trialkylborine entstehen durch Einwirkung von Zinkalkyl 1) auf BCl_3 und 2) auf Borsäureaethylester (S. 146) (Frankland, A. **124**, 129): $2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Trimethylborin ist ein Gas. **Triaethylborin** $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ siedet bei 95° . Beide entzünden sich an der Luft und besitzen einen äusserst scharfen Geruch. Mit Salzsäure liefert Triaethylborin: **Aethan** und **Bordiaethylchlorid** s. o. $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$:



Aus Bortriaethyl entsteht durch gemässigte Oxydation an der Luft **Aethylborsäureaethylester** $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 125° , daraus durch Wasser **Aethylborsäure** $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$.

11. Alkylsiliciumverbindungen.

Das Silicium ist das nächste Analogon des Kohlenstoffs; seine Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff tritt besonders in seinen Verbindungen mit Alkoholradicalen hervor, die in vieler Hinsicht den entsprechend constituirten Paraffinen gleichen (Friedel; Crafts; Ladenburg, A. **203**, 241). Auf die Analogie zwischen Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen hat Wöhler schon im Jahre 1863 bestimmt hingewiesen:

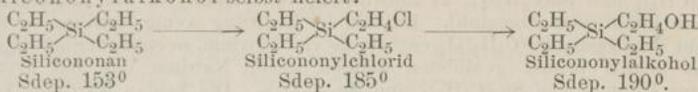
Siliciumtetramethyl $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ entspricht dem **Tetramethylmethan** $\text{C}(\text{CH}_3)_4$,

Siliciumtetraethyl $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ entspricht dem **Tetraethylmethan** $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Sie entstehen ähnlich den Alkylborinen durch Einwirkung von Zinkalkylen 1) auf Halogensiliciumverbindungen, 2) auf Kieselsäureester.

Siliciumtetramethyl $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, aus SiCl_4 und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, siedet bei 30° . **Siliciumtetraethyl**, **Silicononan** $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, aus SiCl_4 und $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, geht mit Chlor in Silicononylchlorid über, das durch Kaliumacetat den Essig-

ester des Silicononylalkohols und durch Verseifen mit Alkalilauge den Silicononylalkohol selbst liefert:



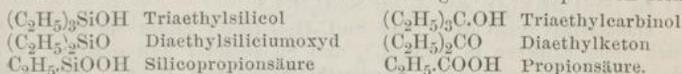
Disiliciumhexaethyl $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, aus Si_2I_6 und $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, siedet bei $250-253^0$.

Triäthylsilicium-äthylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$, Sdep. 153^0 ; **Diäthylsilicium-diaethylester** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. $155,8^0$. **Äthylsilicium-triäthylester** $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, kampherartig riechende Flüssigkeit, Sdep. 159^0 . Diese drei Verbindungen entstehen durch Einwirkung von $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf **Kieselsäureäthylester** $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (S. 147).

Aus dem Triäthylsilicium-äthylester entsteht durch Essigsäureanhydrid der Essigester, welcher beim Verseifen mit Kali das dem **Triäthylcarbinol** in der Zusammensetzung entsprechende **Triäthylsiliciumhydroxyd** oder **Triäthylsilicol** $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si.OH}$ liefert.

Diäthylsiliciumdiaethylester geht mit Acetylchlorid in das **Diäthylsiliciumchlorid** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, Sdep. 148^0 , über, welches mit Wasser das dem **Diaethylketon** in der Zusammensetzung entsprechende **Diäthylsiliciumoxyd** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}$ ergibt.

Der Äthylsilicium-triäthylester wird durch Acetylchlorid in das **Äthylsiliciumtrichlorid** $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ verwandelt, eine an der Luft rauchende, gegen 100^0 siedende Flüssigkeit, die mit Wasser in die der Propionsäure in der Zusammensetzung entsprechende **Silicopropionsäure**, **Äthylkieselsäure** $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO.OH}$ übergeht, ein amorphes, an der Luft verglimmendes Pulver, das mit der ihm entsprechenden Propionsäure nur die Eigenschaft theilt, eine Säure zu sein. Uebersichtlich zusammengestellt entsprechen sich:

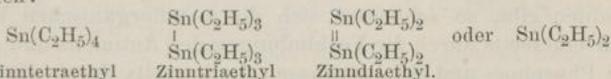


12. Alkylgermaniumverbindung.

Die Germaniumverbindungen bilden den Uebergang von den Silicium- zu den Zinnverbindungen: **Germaniumäthyl** $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, aus GeCl_4 und $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erhalten, bildet eine lauchartig riechende Flüssigkeit vom Sdep. 160^0 (Cl. Winkler, J. pr. Ch. [2] 36, 204).

13. Alkylzinnverbindungen.

Ausser den gesättigten Verbindungen mit vier Alkylen, vermag das Zinn auch Verbindungen mit drei und zwei Alkylen auf ein Atom Zinn zu bilden:

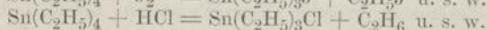
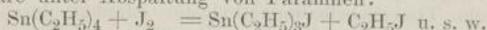


Die Alkylzinnverbindungen wurden von Löwig, Cahours, Ladenburg u. a. untersucht.

Die Reactionen, durch welche man das Zinn mit Alkylen verbindet, sind dieselben, die bei Arsen, Antimon und anderen Elementen zur An-

wendung kommen: 1) Einwirkung von Zinkalkylen auf SnCl_4 ; so entstehen $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$; 2) Einwirkung von Jodalkylen auf Zinnnatrium (Zinn allein oder Zinnzink). Enthält die Legirung wenig Natrium, so entsteht vorwiegend $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$, enthält sie viel Natrium, so entsteht $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$. Aus beiden primär gebildeten Jodiden nimmt Natrium das Jod heraus unter Bildung von $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$. Die beiden letzteren Verbindungen lassen sich durch Alkohol trennen, worin $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ unlöslich ist.

Zinntetramethyl $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, Sdep. 78° , **Zinntetraethyl** $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, Sdep. 181° , spec. Gew. 1,187 bei 23° , sind farblose, ätherisch riechende Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser. Durch Einwirkung der Halogene, z. B. Jod, werden die in den Zinnalkylen nicht so fest als in den Siliciumalkylen gebundenen Alkylreste schrittweise als Halogenalkyle abgespalten, ebenso wirkt Salzsäure unter Abspaltung von Paraffinen:



Zinntriaethylchlorid $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, Sdep. $208-210^\circ$, spec. Gew. 1,428, **Zinntriaethyljodid** $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$, Sdep. 231° , spec. Gew. 1,833 bei 22° . Aus beiden unangenehm riechenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Verbindungen entsteht mit feuchtem Silberoxyd oder Kalilauge: **Zinntriaethylhydroxyd** $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$, Schmp. 66° , Sdep. 272° . Das Hydroxyd ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, besitzt eine stark alkalische Reaction und bildet mit Säuren Salze, z. B. **Zinntriaethylnitrat** $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}\cdot\text{NO}_2$. Durch andauerndes Erhitzen geht es in **Zinntriaethyloxyd** $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{O}$ über, eine ölige Flüssigkeit, die mit H_2O sogleich wieder das Hydroxyd bildet.

Zinntriaethyl $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ (s. o.), flüssig, riecht senfartig, siedet bei $265-270^\circ$ unter geringer Zersetzung, unlöslich in Alkohol, verbindet sich mit O zu $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{O}$, mit J_2 zu $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$.

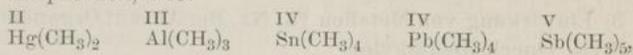
Zinnbiaethyl $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ oder $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (s. o.) bildet ein dickes Oel, das sich beim Erhitzen in $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und Sn zersetzt und sich mit O, sowie den Halogenen verbindet. **Zinnbiaethylchlorid** $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, Schmp. 85° , Sdep. 220° . **Zinnbiaethyljodid** $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$, Schmp. $44,5^\circ$, Sdep. 245° . **Zinnbiaethyloxyd** $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, weisses unlösliches Pulver, das aus den entsprechenden Halogenverbindungen durch NH_3 oder Alkali gefällt wird, sich im Ueberschuss der Alkalien löst und mit Säuren Salze bildet, z. B. $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{ONO})_2$.

14. Metallorganische Verbindungen.

Als metallorganische Verbindungen bezeichnet man die Verbindungen der Metalle mit einwerthigen Alkylen; Verbindungen mit den zweiwerthigen Alkylenen C_nH_{2n} konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Da es keine scharfe Grenze zwischen Metallen und Metalloiden gibt, so schliessen sich die metallorganischen Verbindungen einerseits durch die Verbindungen des Antimons und Arsens an die Phosphor- und Stickstoffbasen, andererseits durch die Tellur- und Selenverbindungen an die Schwefelalkyle und Aether an, während die Bleiverbindungen sich den Zinnverbindungen und diese sich den Siliciumalkylen und den Kohlenwasserstoffen anreihen.

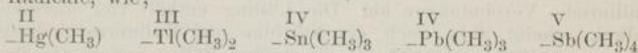
Es ist bemerkenswerth, dass von den Metallen fast nur diejenigen Alkylverbindungen zu bilden befähigt sind, welche sich, ihrer Stellung im periodischen System gemäss, an die electronegativen Metalloide anschliessen. In den drei grossen Perioden erstreckt sich daher diese Fähigkeit nur bis zu der Gruppe des Zinks (Zn, Cd, Hg) (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 275).

Diejenigen Verbindungen, welche der Maximalvalenz der Metalle entsprechen, wie:

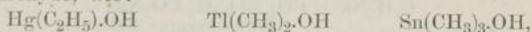


sind flüchtige Flüssigkeiten, welche meist unzersetzt in Dampfform übergehen; die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein sicheres Mittel, um die Moleculargrössen derselben und die Werthigkeit der Metalle festzustellen.

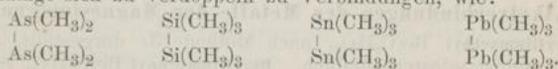
In hohem Grade bemerkenswerth ist das Verhalten der von den Molecülen durch Austritt einzelner Alkyle sich ableitenden metallorganischen Radicale, wie:



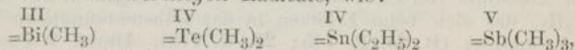
welche gleich allen anderen *einwerthigen* Radicalen nicht isolirbar sind. Sie gleichen in ihren Verbindungen durchaus den Alkalimetallen und bilden Hydroxyde, wie:



welche sich ähnlich wie die Aetzalkalien KOH und NaOH verhalten. Scheidet man die einwerthigen Radicale aus ihren Verbindungen ab, so sind einige befähigt sich zu verdoppeln zu Verbindungen, wie:



Die von den Grenzverbindungen durch Austritt von zwei Alkylen sich ableitenden *zweiwerthigen* Radicale, wie:



gleich in ihren Verbindungen (den Oxyden und Salzen) den zweiwerthigen Erdalkalimetallen oder den Metallen der Zinkgruppe. Gleich anderen zweiwerthigen Radicalen können einige derselben im freien Zustande auftreten. Als ungesättigte Molecüle aber sind sie in hohem Grade geneigt, direct zwei einwerthige Atome zu binden. Besonders deutlich zeigt sich der metallische Charakter in der Fähigkeit des Antimoniaethyls $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (S. 177), unter Entwicklung von Wasserstoff Salze zu bilden.

Schliesslich können die *dreiwerthigen* Radicale, wie $\equiv\text{As}(\text{CH}_3)_2$, welche, ähnlich dem Vinyl C_2H_3 , auch einwerthig functioniren, dem Aluminium und die sog. Kakodylsäure $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}.\text{OH}$ (S. 176) dem Aluminiummetahydrat $\text{AlO}.\text{OH}$ verglichen werden.

Es ergibt sich hieraus, dass die electronegativen Metalle durch schrittweise Bindung von Alkoholradicalen einen immer stärker ausgeprägten alkalisch-basischen Charakter gewinnen — ähnlich wie das auch bei den metalloiden Elementen (dem Schwefel, Phosphor, Arsen u. ä., vgl. S. 151, 173, 177) zur Geltung kommt.

Die ersten metallorganischen Verbindungen sind von Frank-

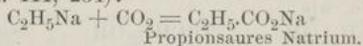
land dargestellt worden; besonders wichtig sind die Zinkalkyle, als Mittel leicht Alkoholradicale zu übertragen.

Bildungsweisen der Organometalle:

- 1) Einwirkung von Metallen (Mg, Zn, Hg) auf Jodalkyle.
- 2) Einwirkung von Metalllegirungen (Pb, Na) auf Jodalkyle (vgl. Bi-, Sb-, Sn-Alkylobildung).
- 3) Einwirkung von Metallen (K, Na, Be, Al) auf Organometalle (Zinkalkyle, Quecksilberalkyle).
- 4) Einwirkung von Metallchloriden (PbCl₂) auf Organometalle (Zinkalkyle) (vgl. BCl₃, SiCl₄, SnCl₄, GeCl₄ auf Zinkalkyle).

A. Alkylverbindungen der Alkalimetalle.

Fügt man zu Zinkmethyl oder zu Zinkaethyl (S. 183) Kalium oder Natrium (Methode 3), so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Zink ausgeschieden und aus der erhaltenen Lösung scheiden sich in der Kälte krystallinische Verbindungen ab. Die Lösung enthält viel unverändertes Zinkalkyl, scheint aber auch die Natrium- und Kaliumverbindungen zu enthalten, wenigstens reagirt sie in einigen Fällen anders als die Zinkalkyle. So absorbt sie Kohlendioxyd unter Bildung von Salzen der Fettsäuren (Wanklyn, A. **111**, 234):



In freiem Zustande konnten jedoch diese leicht zersetzlichen Verbindungen nicht abgeschieden werden.

B. Alkylverbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe.

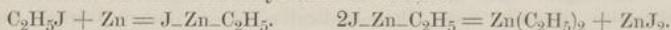
Berylliumaethyl Be(C₂H₅)₂, nach Methode 3) dargestellt, siedet bei 185—188° und ist selbstentzündlich. **Berylliumpropyl** Be(C₃H₇)₂, Sdep. 245°.

Magnesiumaethyl Mg(C₂H₅)₂. Erwärmt man Magnesiumfeile mit Aethyljodid bei Abschluss von Luft, so entsteht zuerst *Magnesiumaethyljodid*: J-Mg-C₂H₅, das sich beim Erhitzen in das selbstentzündliche Mg(C₂H₅)₂ und MgJ₂ umsetzt (B. **25**, R. 745; **26**, R. 718). Durch Wasser werden Be(C₂H₅)₂ und Mg(C₂H₅)₂ wie Zn(C₂H₅)₂ (s. d.) zerlegt.

C. Alkylzinkverbindungen.

Das Zinkmethyl und das Zinkaethyl wurden 1849 von Frankland entdeckt (A. **71**, 213; **85**, 329; **99**, 342). Die Zinkalkylverbindungen sind ihrer ausserordentlichen Reactionsfähigkeit wegen die wichtigsten Metallalkylverbindungen.

Bildungsweisen. 1) Bei der Einwirkung von Zink auf Jodalkyle bilden sich zunächst Alkylzinkjodide, die sich beim Erhitzen umsetzen in Zinkalkyl und Jodzink:



Erleichtert wird die Einwirkung durch vorheriges Anätzen der Zinkspähne, durch Anwendung von Zinknatrium oder Zinkkupfer. Zur Darstellung von Zinkaethyl verfährt man am bequemsten so, dass man Zinkspähne mit Jodaethyl übergiesst und etwas fertiges Zinkaethyl zusetzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich alsdann die Bildung von $J \cdot Zn \cdot C_2H_5$, das sich in grossen durchsichtigen Krystallen abscheidet und durch Erhitzen im CO_2 -Strom Zinkaethyl liefert (A. 152, 220; B. 26, R. 88).

2) Die Quecksilberalkyle setzen sich mit Zink unter Abscheidung von Hg zu Zinkalkylen um:



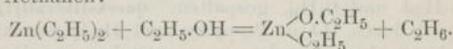
Eigenschaften. Die Zinkalkyle sind farblose, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die an der Luft stark rauchen und sich leicht entzünden; sie dürfen daher nur in einer Kohlensäureatmosphäre gehandhabt werden. Auf der Haut verursachen sie schmerzhaft Brandwunden.

Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$, spec. Gew. 1,386 bei 10° , siedet bei 46° .
Zinkaethyl $Zn(C_2H_5)_2$, spec. Gew. 1,182 bei 18° , siedet bei 118° . **Zinkpropyl** $Zn(CH_2CH_2CH_3)_2$, Sdep. 146° . **Zinkisopropyl** $Zn(C_3H_7)_2$, Sdep. $136-137^\circ$ (B. 26, R. 380). **Zinkisobutyl** $Zn(C_4H_9)_2$, Sdep. $165-167^\circ$ (A. 223, 168). **Zinkisoamyl** $Zn(C_5H_{11})_2$ siedet bei 210° (A. 130, 122).

Umwandlungen. Die Zinkalkyle sind ausserordentlich reaktionsfähig. 1) Durch Wasser werden sie stürmisch zersetzt unter Bildung von Paraffinen und Zinkhydroxyd (s. Methan, Aethan S. 75, 76).

2) Bei langsamer Oxydation an der Luft wird Sauerstoff addirt unter Bildung von hyperoxyd-ähnlichen Verbindungen, wie $(CH_3)_2ZnO_2$, die leicht explodiren und aus Jodkalium Jod ausscheiden (B. 23, 394).

3) Mit Alkoholen reagieren die Zinkalkyle unter Bildung von Zinkalkoholat und Aethanen:



4) Durch die freien Halogene werden die Zinkalkyle, wie auch die anderen Metallalkyle, zersetzt:



5) Die Zinkalkyle setzen sich leicht um mit den Chloriden der Schwermetalle und der Metalloide, wobei die Alkylverbindungen der letzteren gebildet werden (S. 182).

6) Schwefeldioxyd wird von den Zinkalkylen absorbiert, unter Bildung von Zinksalzen der Sulfinsäuren (S. 154). 7) Stickoxyd löst sich in Zinkdiaethyl zu einer krystallinischen Verbindung, aus welcher durch Einwirkung von Wasser und CO_2 das Zinksalz der sog. **Dinitraethylsäure** $C_2H_5 \cdot N_2O_2H$ erhalten wird.

Besonders wichtig ist die Verwendung der Zinkalkyle: Zinkmethyl und Zinkaethyl zu kernsynthetischen Reaktionen:

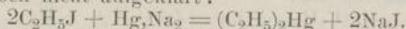
1) Beim Erhitzen mit Alkyljodiden auf höhere Temperatur entstehen Kohlenwasserstoffe (S. 76).

2) Durch Einwirkung von Zinkalkylen, beziehungsweise Zink und Jodalkylen auf Aldehyde, Säurechloride, Ketone, Ameisensäureester, Essigsäureester und chlorirte Aether entstehen Abkömmlinge von secundären, tertiären und primären Alkoholen, sowie von Ketonen, aus denen man diese Alkohole (S. 115, 116) und Ketone (S. 206) darstellen kann.

Dagegen erleiden Alkyloxyde und Alkylenoxyde durch Zinkalkyle keine Veränderung (B. 17, 1968).

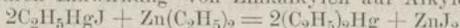
D. Alkylquecksilberverbindungen.

Die Dialkylverbindungen entstehen 1) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Alkyljodide unter Zusatz von Essigester. (Frankland, A. 130, 105, 109). Die Rolle, welche der Essigester bei der Reaction spielt, ist noch nicht aufgeklärt:

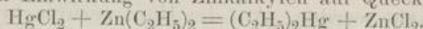


2) Durch Einwirkung von Cyankalium auf Alkylquecksilberjodide.

3) Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Alkylquecksilberjodide:



4) Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Quecksilberchlorid:



Eigenschaften. Die Dialkylverbindungen sind farblose, schwere Flüssigkeiten, von schwachem eigenthümlichem Geruch. Ihre Dämpfe wirken äusserst giftig. Durch Wasser, in dem sie wenig löslich sind, oder Luft erleiden sie keine Veränderung; beim Erhitzen sind sie leicht entzündlich. Quecksilbermethyl, *Mercurmethyl* $Hg(CH_3)_2$, spec. Gew. 3,069, Sdep. 95°. Quecksilberaethyl, *Mercuraeethyl* $Hg(C_2H_5)_2$, spec. Gew. 2,44, Sdep. 159°, zerfällt bei 200° in Hg und Butan $C_2H_5 \cdot C_2H_5$.

Die Monalkylverbindungen entstehen: 1) Durch Einwirkung von Quecksilber auf Alkyljodide im Tageslicht: $C_2H_5J + Hg = C_2H_5 \cdot Hg \cdot J$.

2) Aus Dialkylquecksilberverbindungen a) durch Einwirkung von Halogenen, b) durch Halogenwasserstoffsäuren, c) durch Quecksilberchlorid.

Quecksilbermethyljodid CH_3HgJ , Schmp. 143°, glänzende in Wasser unlösliche Blättchen. Mit NO_3Ag behandelt, geht es in Methylquecksilbernitrat $CH_3Hg \cdot ONO_2$ über. Quecksilberaethyljodid C_2H_5HgJ wird durch Sonnenlicht in HgJ und C_4H_{10} gespalten. Quecksilberallyljodid C_3H_5HgJ , Schmp. 135°, wird durch HJ in Propylen und HgJ_2 verwandelt.

Die Hydroxylverbindungen entstehen aus den Haloïdverbindungen durch feuchtes Silberoxyd:



Das Aethylquecksilberhydroxyd C_2H_5HgOH ist eine dicke, in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren Salze bildet.

E. Alkylverbindungen der Metalle der Aluminiumgruppe.

Die Alkylaluminiumverbindungen schliessen sich denen des Bors (S. 178) an, sie entstehen durch Einwirkung der Quecksilberalkyle auf Aluminiumfeile.

Aluminiumtrimethyl, Sdep. 130°, und Aluminiumtriaethyl $Al(C_2H_5)_3$, Sdep. 194°, sind farblose, selbstentzündliche Flüssigkeiten, die sich mit Wasser stürmisch in CH_4 bzw. C_2H_6 und Aluminiumoxydhydrat zersetzen. Ihre Dampfdichten scheinen mehr für die Formeln $Al(C_2H_5)_3$ als $Al_2(C_2H_5)_6$ zu sprechen (B. 22, 551; Z. phys. Ch. 3, 164).

Die Alkylverbindungen des dreiwertigen Galliums und Indiums sind noch nicht erhalten worden.

Vom Thallium sind nur die Diaethylverbindungen bekannt. Thalliumdiaethylchlorid $Tl(C_2H_5)_2Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von Zinkaethyl auf Thalliumchlorid. Durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen lassen sich aus ihm Thalliumdiaethyl-Salze darstellen, wie $Tl(C_2H_5)_2O \cdot NO_2$. Durch Umsetzung des Sulfates mit Baryumoxydhydrat erhält man Thallium-

diaethylhydroxyd $Tl(C_2H_5)_2OH$, das in Wasser leicht löslich ist, in glänzenden Nadeln krystallisirt und stark alkalisch reagirt.

F. Alkylverbindungen des Bleis.

Die Alkylverbindungen des Bleis schliessen sich an die Zinnalkylverbindungen (S. 179) an, nur existiren keine Alkylderivate, die auf ein Atom Blei zwei Alkylreste enthielten, in denen das Blei, wie in den meisten anorganischen Bleiverbindungen zweierwerthig wäre.

Die Alkylbleiverbindungen entstehen: 1) Durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Chlorblei: $Pb(C_2H_5)_4$; 2) durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Bleinatrium: $Pb_2(C_2H_5)_6$.

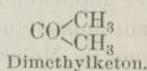
Bleitetramethyl $Pb(CH_3)_4$, Sdep. 110°. Bleitetraethyl $Pb(C_2H_5)_4$, *Plumb-aethyl*, und Bleitriaethyl, *Di-plumbhexaethyl* $Pb_2(C_2H_5)_6$ sind ölige, nicht unzersetzt destillirende Flüssigkeiten.

Bleitriaethyljodid $Pb(C_2H_5)_3J$ entsteht aus Bleitetraethyl und Bleitriaethyl mit Jod; es verwandelt sich mit feuchtem Silberoxyd in eine dicke, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren Salze bildet. Das Bleitriaethylsulfat $[Pb(C_2H_5)_3]_2SO_4$ ist in Wasser schwer löslich.

2. Aldehyde und 3. Ketone.

In der Einleitung zu den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen der Methankohlenwasserstoffe wurden die engen genetischen Beziehungen entwickelt, die zwischen den primären Alkoholen, Aldehyden und Monocarbonsäuren einer- und den secundären Alkoholen und den Ketonen andererseits bestehen (S. 109).

Die Aldehyde und Ketone enthalten die *Carbonyl* genannte Gruppe CO, welche in den Ketonen mit zwei Alkylen, in den Aldehyden aber mit nur einem Alkyl und mit einem Wasserstoffatom verbunden ist:



Es findet hierdurch die Aehnlichkeit und die Verschiedenheit der Aldehyde und Ketone in ihrem Gesamtcharakter einen Ausdruck.

Aldehyde und Ketone lassen sich als Oxyde zweierwerthiger Radicale auffassen oder als Anhydride solcher *zweisäurigen Alkohole* oder *Glycole*, bei denen die beiden Hydroxylgruppen an ein und demselben end- oder mittelständigen Kohlenstoffatom stehen würden. Immer dann, wenn die Bildung derartiger

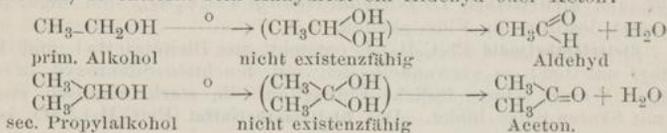
Dihydroxyverbindungen $>C \begin{array}{l} \text{O-H} \\ \text{O-H} \end{array}$ zu erwarten wäre, tritt, mit vereinzelten Ausnahmen, unter Anhydridbildung, also Abspaltung von Wasser, doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ein, es entsteht die Carbonylgruppe $>C=O$. Dagegen sind Aether

dieser zweisäurigen Alkohole existenzfähig, besonders diejenigen, als deren Anhydrid die Aldehyde zu betrachten sind. Diese Aether und Ester werden im Anschluss an die Aldehyde abgehandelt.

Gemeinsam sind den Aldehyden und Ketonen folgende Hauptbildungsweisen:

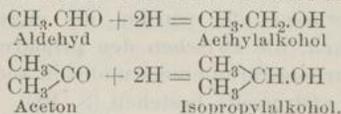
1) Oxydation der Alkohole, wobei die primären Alkohole Aldehyde, die secundären aber Ketone bilden (S. 112).

Bei der Oxydation schiebt sich ein Sauerstoffatom zwischen ein Wasserstoffatom und das Kohlenstoffatom, an dem die Hydroxylgruppe steht. Im Moment der Bildung spaltet der erwartete zweisäurige Alkohol Wasser ab, es entsteht sein Anhydrid: ein Aldehyd oder Keton:



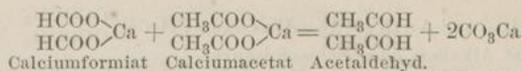
Durch weitere Oxydation gehen die Aldehyde in Säuren über, sie sind die *Wasserstoffverbindungen der Säureradical*, während die Ketone nur unter Zersetzung oxydirt werden können.

Andrerseits gehen die Aldehyde durch Addition von Wasserstoff in primäre, die Ketone aber in secundäre Alkohole über:

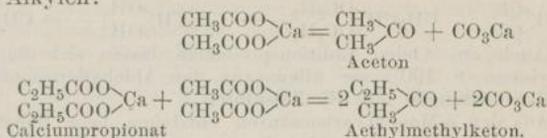


Man kann die Aldehyde und Ketone in Beziehung auf ihre Additionsfähigkeit von Wasserstoff mit den Verbindungen vergleichen, die doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten und ebenfalls unter Lösung der doppelten Bindung Wasserstoff addiren. Derartige Verbindungen mit doppelt (oder dreifach) unter einander gebundenen Kohlenstoffatomen im Molecül nennt man bekanntlich „*ungesättigte Kohlenstoffverbindungen*“ (S. 70) im engeren Sinn. Man kann diesen Begriff erweitern und auch diejenigen Kohlenstoffverbindungen als „*ungesättigte*“ auffassen, welche Atome anderer Elemente doppelt oder dreifach mit Kohlenstoff verbunden enthalten. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die Aldehyde und die Ketone ungesättigte Verbindungen (S. 28) und in der That beruhen die meisten Reactionen beider Körperklassen auf der Additionsfähigkeit der ungesättigten Carbonylgruppe.

2) Trockene Destillation eines Gemenges der Calcium- oder besser der Baryumsalze zweier einbasischer Fettsäuren. Wenn hierbei die eine Säure Ameisensäure ist, so entstehen Aldehyde; durch den Wasserstoff des Formiates wird die Säure reducirt:



In allen anderen Fällen werden Ketone gebildet, und zwar einfache mit zwei gleichen Alkylen oder gemischte mit zwei ungleichen Alkylen:



2A. Aldehyde der Grenzreihe, Paraffinaldehyde $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$.

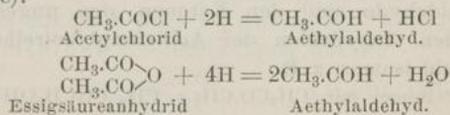
Die Aldehyde zeigen in ihren Eigenschaften eine ähnliche Abstufung wie die Alkohole. Die niederen Glieder sind flüchtige, in Wasser lösliche Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruch, die höheren sind dagegen fest, in Wasser unlöslich und nicht mehr unzersetzbar; im Allgemeinen sind sie flüchtiger und in Wasser schwerer löslich als die Alkohole. In chemischer Beziehung sind die Aldehyde neutrale Körper.

Bildungsweisen: 1) Durch Oxydation der primären Alkohole, wobei die $-\text{CH}_2\text{OH}$ Gruppe in die $-\text{CHO}$ Gruppe übergeht (S. 186).

Diese Oxydation kann durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Platinschwamm, durch Kaliumdichromat oder MnO_2 und verdünnte Schwefelsäure (B. 5, 699) ausgeführt werden. Ebenso wirkt Chlor zunächst oxydirend auf primäre Alkohole, alsdann werden die Alkylgruppen der entstandenen Aldehyde chlorirt.

2) Durch Erhitzen der Calciumsalze der Fettsäuren mit Calciumformiat, eine Operation, die man bei schwer flüchtigen Aldehyden im luftverdünnten Raum ausführt (S. 55). (B. 13, 1413.)

3) Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf die Chloride der Säureradiale oder ihre Oxyde (die Säureanhydride):



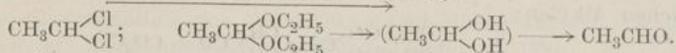
Den Bildungsweisen 2) und 3) entsprechend können die Aldehyde als *Wasserstoffverbindungen* der *Säureradiale* betrachtet werden.

4) Aus den sog. Aldehydchloriden durch Erhitzen mit Wasser oder mit Wasser und Bleioxyd.

5) Aus den aether- und esterartigen Verbindungen, wie Acetal

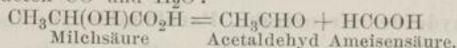
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und Aethylidendiäacetat $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{OCOCH}_3 \\ \text{OCOCH}_3 \end{matrix}$ durch Verseifen mittelst Alkalien oder Schwefelsäure.

Nach den Bildungsweisen 4) und 5) sollten zunächst Dihydroxylverbindungen entstehen, *Glycole*, allein dieselben gehen sofort unter Abspaltung von Wasser in Aldehyde über (S. 186):



6) Auch aus vielen Additionsproducten lassen sich die Aldehyde wieder gewinnen (S. 190), vor allem aus den Aldehydammoniaken und den Doppelverbindungen mit Alkalidisulfiten.

7) Aus den α -Monoxycarbonsäuren entstehen beim Behandeln mit Schwefelsäure Aldehyde unter Abspaltung von Ameisensäure oder deren Zersetzungsproducten CO und H_2O :



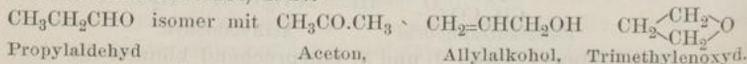
Anhang. Aldehyde entstehen häufig als Spaltungsproducte bei der Oxydation verwickelt zusammengesetzter Kohlenstoffverbindungen, wie der Eiweissstoffe, durch Oxydation mit MnO_2 und verdünnter Schwefelsäure oder mittelst Chromsäurelösung.

Nomenclatur und Isomerie. Empirisch unterscheiden sich die Aldehyde von den Alkoholen durch einen Mindergehalt von 2H, daher auch ihr von Liebig gebildeter Name, zusammengezogen aus *Alkoholdehydogenatus*, z. B. *Aethylaldehyd*, *Propionaldehyd* u. s. w. Ihre nahen Beziehungen zu den Säuren finden auch in den von letzteren abgeleiteten Benennungen Ausdruck, wie *Acetaldehyd*, *Propionaldehyd* u. s. w.

Nach der „Genfer Nomenclatur“ sind die Namen der Aldehyde aus den Namen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Anhängung der Silbe „al“ zu bilden, also Aethyl- oder Acetaldehyd = [*Aethanal*] (S. 48).

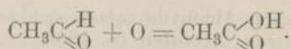
Da jedem primären Alkohol ein Aldehyd entspricht, so ist die Zahl der isomeren Aldehyde von bestimmtem Kohlenstoffgehalt gleich der Zahl der denkbaren primären Alkohole von demselben Kohlenstoffgehalt (S. 111).

Die Aldehyde sind den Ketonen, den ungesättigten Allylalkoholen, den Anhydriden der Aethylglycolreihe mit gleicher Kohlenstoffzahl isomer, z. B.:



Umwandlungen der Aldehyde: A. *Reactionen, bei denen der Kohlenstoffkern der Aldehyde derselbe bleibt.*

1) Durch Oxydation gehen die Aldehyde in Monocarbonsäuren von gleich grossem Kohlenstoffgehalt über. Die Aldehyde sind kräftige Reduktionsmittel:

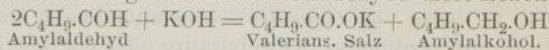


Die leichte Oxydirbarkeit der Aldehyde veranlasst einige für die Erkennung und den Nachweis der Aldehyde wichtige Reactionen: Aus schwach ammoniakalischer Silbernitratlösung scheidet Aldehyd einen Silber- spiegel ab. Auch alkalische Kupferlösungen werden reducirt.

Ferner rüthen Aldehydlösungen eine durch schweflige Säure ent- färbte Fuchsinlösung. Aldehyde bewirken in einer Lösung von Diazo- benzolsulfosäure in Natronlauge bei Zusatz von Natriumamalgam eine violettrothe Färbung. (Ueber Ausnahmen einer- und Ausdehnung dieser Reactionen andrerseits vgl. B. **14**, 675, 791, 1848; **15**, 1635, 1828; **16**, 657; **17**, R. 385).

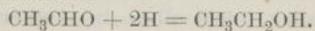
Leitet man durch die heisse Lösung eines Aldehydes (wie Paraldehyd) in alkoholischem Kali Sauerstoff oder Luft, so nimmt man im Dunkeln ein deutliches Leuchten wahr; in gleicher Weise verhalten sich viele Aldehyd- derivate, wie auch Traubenzucker (B. **10**, 321).

2) Durch Alkalien werden die meisten Aldehyde verharzt; einige werden durch alkoh. Alkalilösungen in Säuren und Alkohole verwandelt (besonders zeigen aromatische Aldehyde diese Reaction):

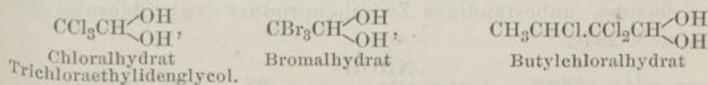


Auf der leichten Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoff- bindung der Aldehyde beruht eine grosse Anzahl von Additions- reactionen, die theilweise von einer Abspaltung von Wasser un- mittelbar gefolgt sind.

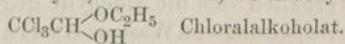
3) Durch Addition von nascirendem Wasserstoff gehen die Aldehyde in die *primären Alkohole* über (S. 115), aus denen sie durch Oxydation entstehen:



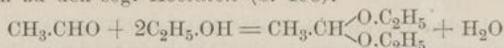
4) Verhalten der Aldehyde gegen Wasser und gegen Alkohole. a) Mit Wasser vereinigen sich die Aldehyde für ge- wöhnlich nicht (vgl. Seite 193 $\text{CH}_2(\text{OH})_2$), jedoch vermögen dies die polyhalogensubstituirten Aldehyde, wie *Chloral*, *Bromal*, *Butylchloral* (S. 197), welche mit Wasser leicht spaltbare Hydrate liefern, Vertreter der zweisäurigen Alkohole oder Glycole, deren beide Hydroxyl- gruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen:



b) Mit Alkoholen vereinigen sich additionell ebenfalls nur die poly- halogensubstituirten Aldehyde, wie Chloral, zu Aldehydalkoholaten:



c) Die gewöhnlichen Aldehyde setzen sich bei 100° mit den Alkoholen leicht um zu den sog. *Acetalen* (S. 198):

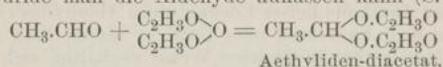


Acetal od. Aethyliden-diaethylaether.

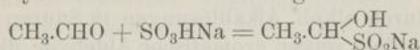
5) Verhalten der Aldehyde gegen Schwefelwasserstoff und Mercaptane: a) Mit *Schwefelwasserstoff* und Salzsäure gehen die Aldehyde in *Trithioaldehyde* über.

b) Mit *geschwefelten Alkoholen* oder *Mercaptanen* erfolgt eine Acetalbildung erst unter dem Einfluss von Salzsäure (S. 201).

6) Mit Säureanhydriden vereinigen sich die Aldehyde zu Estern der in freiem Zustand unbeständigen zweisäurigen Alkohole oder Glycole, als deren Anhydride man die Aldehyde auffassen kann (S. 186):



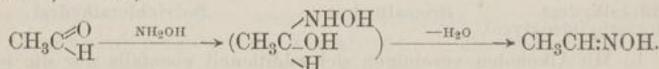
7) Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich die Aldehyde zu krystallinischen Verbindungen:



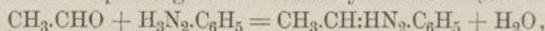
welche als Salze von *Oxysulfosäuren* aufzufassen sind. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung werden aus diesen Salzen wieder die Aldehyde abgeschieden. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Reinigung der Aldehyde und zur Trennung von anderen Körpern.

8) Verhalten der Aldehyde gegen Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$). a) Mit Ammoniak vereinigen sich viele Aldehyde zu krystallinischen Verbindungen, welche Aldehydammoniake genannt werden. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, nicht aber in Aether, und werden daher aus der ätherischen Lösung der Aldehyde durch NH_3 -Gas krystallinisch gefällt. Sie sind ziemlich unbeständig und werden durch verdünnte Säuren wieder in ihre Componenten gespalten. Beim Erhitzen der Aldehydammoniake entstehen Pyridinbasen.

b) Mit *Hydroxylamin* vereinigen sich die Aldehyde unter Abspaltung von Wasser zu einem sog. *Aldoxim* (V. Meyer, B. 15, 2778). Offenbar entsteht auch hier zunächst ein dem Aldehydammoniak entsprechendes unbeständiges Zwischenproduct (vgl. Chloralhydroxylamin, S. 203):



c) Ebenso verhalten sich die Aldehyde gegen *Phenylhydrazin*, es entstehen unter Abspaltung von Wasser: *Hydrazone* (E. Fischer):

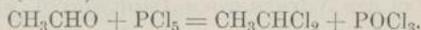


welche zur Charakterisirung und Erkennung der Aldehyde dienen können. Durch Kochen mit Säuren zerfallen Aldoxime und Hydraxone unter Wasseraufnahme in ihre Generatoren. Durch Reduction gehen sie in primäre Amine über (S. 162).

d) Wie Phenylhydrazin verhalten sich auch p-Amido-dimethylanilin (B. 17, 2939) und andere aromatische Basen (Schiff, B. 25, 2020) gegen Aldehyde.

9) Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde entstehen Verbindungen, aus denen durch Wasser Oxyalkylphosphinsäuren, wie $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{PO}(\text{OH})_2$ gebildet worden (B. 18, R. 111).

10) Mittelst Phosphorpentachlorid und Phosphortrichloriddibromid kann man den Aldehydsauerstoff durch Chlor oder Brom ersetzen und so Dichloride und Dibromide bereiten, welche die beiden Halogenatome an einem endständigen Kohlenstoffatom enthalten (S. 101):



11) Durch Chlor und Brom, sowie Jod und Jodsäure, werden die Wasserstoffatome der Alkylgruppen der Aldehyde substituiert.

12) Die Anfangsglieder der homologen Reihe der Aldehyde polymerisiren sich leicht. Die Polymerisation der Aldehyde und der Thialdehyde beruht auf einer Verkettung mehrerer Aldehydradicale ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$) mittelst der Sauerstoff- oder Schwefelatome (A. 203, 44), eine Erscheinung, die bei dem Formaldehyd und dem Acetaldehyd eingehend besprochen werden wird (S. 193, 194).

B. Kernsynthetische Reactionen der Aldehyde.

1) Aldolcondensation. Zwei (oder mehr) Aldehydmolecüle vermögen sich unter den geeigneten Bedingungen durch Kohlenstoffbindung zu verketteten. Es entstehen Aldehydalkohole z. B. aus Acetaldehyd: *Aldol* (Würtz) oder *β -Oxybutyraldehyd* $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$ (s. d.).

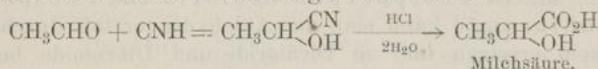
In derselben Weise vermögen sich Aldehyd oder Chloral und Aceton (S. 217), Aldehyd und Malonsäureester u. a. m. miteinander zu verbinden, nur gehen fast immer die zunächst entstandenen Oxyverbindungen unter Abspaltung von Wasser in ungesättigte Körper über: *Aldol* in *Crotonaldehyd* $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$.

Derartige Kernsynthesen bezeichnet man häufig als **Condensationsreactionen**. Als Mittel zur Herbeiführung einer Condensationsreaction dienen Mineralsäuren, Chlorzink, Alkalilauge, Natriumacetatlösung u. a. m. Wir werden Condensationsreactionen, bei denen ein aliphatischer Aldehyd als einer der Generatoren eine Rolle spielt, noch mehrfach begegnen. Besonders hat man nach einer von Perkin sen. bei den aromatischen Aldehyden entdeckten Reaction Aldehyd und Essigsäure, sowie Monoalkylessigsäuren zu ungesättigten Monocarbonsäuren miteinander zu vereinigen ver-

mocht, s. *Nonylensäure*. In ähnlicher Weise verbinden sich Aldehyde mit Bernsteinsäure zu γ -Lactoncarbonsäuren, den *Paraconsäuren* (s. d.).

2) Aldehyde vermögen sich mit Zinkalkylen unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung zu vereinigen. Durch Einwirkung von Wasser auf das Additionsproduct entsteht ein secundärer Alkohol (S. 116).

3a) Die Aldehyde vereinigen sich mit Cyanwasserstoffsäure zu *Oxycyaniden* oder *Cyanhydrinen*, den *Nitrilen* von α -*Oxysäuren* (s. d.), welche im Anschluss an die α -*Oxysäuren* abgehandelt werden, die man mittelst Salzsäure daraus gewinnen kann:



b) Mit Cyanammonium vereinigen sich die Aldehyde unter Abspaltung von Wasser zu den *Nitrilen* von α -*Amidosäuren*, wie $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CN} \end{array}$, aus denen man mit Salzsäure die Amidosäuren (s. d.) gewinnt. Dieselben *Amidonitrile* entstehen mit CNH aus den Aldehydammoniaken und mit NH_3 aus den Oxycyaniden. Cyanide von α -Anilido- und α -Phenylhydrazidsäuren entstehen durch Anlagerung von Blausäure an die *aliphatischen Aldehydaniline* und *Aldehydphenylhydrazone* (B. 25, 2020).

Formaldehyd, Methylaldehyd [Methanal] $\text{H.C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ von A. W.

Hofmann entdeckt und bis vor kurzem nur in wässriger Lösung und in Dampfform bekannt, lässt sich, wie Kekulé zeigte, durch starke Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die bei etwa -21° siedet und bei -80° das spec. Gew. 0,9172, bei -20° das spec. Gew. 0,8153 besitzt. Bei -20° verwandelt sich der verflüssigte Formaldehyd langsam, bei gewöhnlicher Temperatur rasch und unter knatterndem Geräusch in *Trioxymethylen* $(\text{CH}_2\text{O})_3$ (B. 25, 2435) — eine schon vor dem einfachen Formaldehyd bekannt gewordene polymere Modification — das beim Erhitzen in Molecüle des einfachen Formaldehydes zerfällt. Der Formaldehyd besitzt einen stechenden, durchdringenden Geruch.

Bildungsweisen: 1) Formaldehyd entsteht, wenn man die Dämpfe von *Methylalkohol* mit Luft gemengt über eine glühende Platinspirale oder ein glühendes Kupferdrahtnetz leitet (J. pr. Ch. 33, 321; B. 19, 2133; 20, 144; A. 243, 335); auch bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Methylalkohol (B. 26, 268). 2) In kleiner Menge bei der Destillation von *Calciumformiat*. 3) Beim Erwärmen von *Methylal* $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ (S. 199) mit Schwefelsäure (B. 19, 1841).

Technisch wird der Formaldehyd in der Fabrik von Mercklin und Lösekann in Seelze bei Hannover nach einem nicht genauer bekannten Verfahren bereitet und seine Lösung sammt zahlreichen Formaldehyd-

abkömm
Formal
1333; 2
heit von
mit Acet
licher V

centrirte

dem flü

thyleng

den Pol

stimmur

Werthe

(s. o.) c

dem sog

formal

T

entdeck

heitlich

lichkeit

nische M

Formald

jodid, s

Erhitzen

F

die Besti

auf 130

a

Spur co

D

mit dem

E

stehen,

-bromi

Chlorwa

Sdep. 10

A

CHO, e

alkohol

4) Aeth

Milchsä

und en

Holzko

G

Jahrhun

mit Brau

Aldehyd

suchung

Rieh

abkömmlingen in den Handel gebracht. Man bestimmt den Gehalt an Formaldehyd durch Umwandlung in *Hexamethylenamin* $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (B. 16, 1333; 22, 1565, 1929; 26, R. 415). Der Formaldehyd vermag sich bei Anwesenheit von Aetzkalk zu α -Acrose oder (d+l) Fructose (s. d.) zu condensiren; mit Acetaldehyd zu *Pentaerythrit* (s. d.) $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ (B. 26, R. 713). In ähnlicher Weise condensirt sich Formaldehyd mit ketonartigen Verbindungen.

Die polymeren Modificationen des Formaldehyds. Die concentrirte wässrige Lösung des Formaldehyds enthält wahrscheinlich, ausser dem flüchtigen CH_2O , noch das Hydrat $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ d. h. das *hypoth. Methylenglycol* und nicht flüchtige *Polyhydrate*, wie $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{OH})_2$, welche den Polyaethylenglycolen entsprechen (s. d.). Die Moleculargewichtsbestimmung der Lösung nach Raoult (S. 19) ergibt daher wechselnde Werthe (B. 21, 3503; 22, 472). Beim völligen Eindampfen der Lösung (s. o.) condensiren sich die Hydrate zu dem festen Anhydrid $(\text{CH}_2\text{O})_n$, dem sog. Paraformaldehyd, der in Wasser löslich ist, vielleicht Di-formaldehyd $(\text{CH}_2\text{O})_2$.

Trioxymethylen $(\text{CH}_2\text{O})_n$ oder *Metaformaldehyd*, von Butlerow entdeckt, unterscheidet sich von dem sog. Paraformaldehyd, dessen Einheitlichkeit übrigens noch nicht sicher festgestellt ist, durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether. Es bildet eine undeutlich krystallinische Masse und schmilzt bei $171-172^\circ$. Es entsteht aus dem einfachen Formaldehyd (s. d.), ferner durch Einwirkung von Ag_2O auf *Methylenjodid*, aus *Methylendiacetat* und H_2O bei 100° , aus *Glycolsäure* beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure.

Beim Erhitzen für sich geht es in einfachen Formaldehyd über, wie die Bestimmung seiner Dampfdichte zeigt. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 130° liefert es eine Lösung von Formaldehyd.

α -*Trioxymethylen* $(\text{CH}_2\text{O})_3$, aus trockenem *Trioxymethylen* mit einer Spur concentrirter SO_4H_2 bei 115° , Schmp. $60-61^\circ$ (B. 17, R. 566).

Die polymeren Modificationen des Formaldehydes sind noch nicht mit dem Erfolg untersucht, wie die polymeren Acetaldehyde.

Einige Methylenderivate, die zum Formaldehyd in naher Beziehung stehen, sind schon früher abgehandelt worden: Methylenchlorid, -bromid, -jodid (S. 102). Hier seien noch die Einwirkungsproducte von Chlorwasserstoff auf Formaldehyd erwähnt: *Chlormethylalkohol* $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{OH})$, Sdep. $160-170^\circ$ und *Oxychlormethyläther* $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH})$ (B. 25, R. 92).

Aethylaldehyd, Acetaldehyd, Aethylidenoxyd [Aethanal] CH_3CHO , entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen aus: 1) Aethylalkohol, 2) Calciumacetat, 3) Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, 4) Aethylidenchlorid, 5) Acetal und Aethylidendiacetat und 6) aus Milchsäure. Er findet sich im Vorlauf bei der Spiritusrectification und entsteht durch Oxydation von Alkohol beim Filtriren über Holzkohle (S. 125).

Geschichte. Schon Scheele beobachtete Ende des vorigen Jahrhunderts die Bildung des Aldehydes bei der Oxydation des Alkohols mit Braunstein und Schwefelsäure. Aber erst Döbereiner isolirte den Aldehyd in Form von Aldehydammoniak, das er Liebig zur Untersuchung übergab, der nunmehr die Zusammensetzung des Aldehyds und

sein Verhältniss zum Alkohol feststellte; er führte den Namen *Al(kohol)-dehyd(rogenatus)* in die Wissenschaft ein (A. 14, 133; 22, 273; 25, 17). Der gewöhnliche Aldehyd polymerisirt sich leicht zu flüssigem Paraldehyd, den Fehling, und festem Metaldehyd, den Liebig zuerst beobachtete. Kekulé und Zincke stellten die Bildungsbedingungen der Aldehydmodifikationen fest und brachten Klarheit in diese verwickelten Reactionsverhältnisse (A. 162, 125).

Darstellung. Kaliumbichromat (3 Th.) wird mit Wasser (12 Th.) übergossen und unter Kühlung allmählich ein Gemenge von conc. SO_4H_2 (4 Th.) und 90 pctigem Alkohol (3 Th.) zugesetzt. Der beim Destilliren erhaltene Aldehyd wird aus ätherischer Lösung mit NH_3 als Aldehydammoniak abgeschieden, aus diesem durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Leiten der Dämpfe über CaCl_2 entwässert.

Aethylaldehyd ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei $20,8^\circ$ siedet; spec. Gew. 0,8009 bei 0° . Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol. Er wird technisch bereitet, um *Paraldehyd* und *Chinadin* (s. d.) daraus zu gewinnen.

Polymere Aldehyde. Durch geringe Mengen von Säuren (HCl , SO_2) oder Salzen (ZnCl_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ u. s. w.) verwandelt sich Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in Paraldehyd ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)₃; besonders schnell erfolgt die Umwandlung, unter Erwärmung und Contraction, wenn man zu Aldehyd einen Tropfen Schwefelsäure hinzufügt. Der Paraldehyd ist eine farblose bei 124° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,9943 bei 20° . Er löst sich in etwa 12 Volum Wasser, und zwar in der Kälte leichter als in der Wärme, was auf die Bildung eines Hydrates hinweist. Die Dampfdichte entspricht der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Als Schlafmittel findet der Paraldehyd medicinische Verwendung. Destillirt man den Paraldehyd mit etwas Schwefelsäure, so geht gewöhnlicher Aldehyd über.

Metaldehyd ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)₃ bildet sich bei Einwirkung derselben Reagentien auf gew. Aldehyd bei Temperaturen unter 0° . Er ist ein weisser krystallinischer Körper, der in Wasser unlöslich ist, in heissem Alkohol und Aether aber sich leicht löst. Beim Erhitzen sublimirt er bei 112 – 115° , ohne vorher zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung in gew. Aldehyd; erhitzt man ihn im zugeschmolzenen Rohr, so ist die Umsetzung eine vollständige. Mehrere Tage einer Temperatur von 60 – 65° ausgesetzt, geht Metaldehyd in Aldehyd und Paraldehyd über (B. 26, R. 775).

Nach der Dampfdichtebestimmung und der Schmelzpunkterniedrigung ihrer Phenollösung kommt beiden Aldehydmodifikationen die Formel ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)₃ zu. Chemisches Verhalten, Lichtbrechungsvermögen (S. 58) und spezifisches Volum sprechen dafür, dass in ihnen der Sauerstoff einfach an Kohlenstoff gebunden ist, also die drei Sauerstoffatome die drei Aethylidengruppen verketten zu einem sechsgliedrigen Ring: $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{O} \text{---} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{O} \text{---} \text{CH}(\text{CH}_3) \end{matrix} \text{O}$ (B. 24, 650; 25, 3316; 26, R. 185). Man kann sie betrachten als cyclische Aether des Aethylidenglycols, dessen Anhydrid der Aethylaldehyd ist. Paraldehyd und Metaldehyd scheinen structurerentisch zu sein. Ueber die Möglichkeit, die Verschiedenheit auf stereochemische Verhältnisse zurückzuführen, vgl. die polymeren *Thialdehyde* (S. 200).

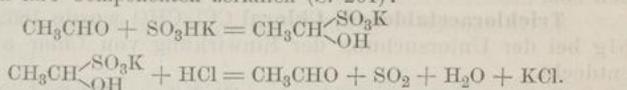
hyd).
säure.
spiegel
2) Durc
Wassers
bindet
zu Thio
Essigsäur
7) Beim
Alkalibi
aethylid
mit Säur

Paralde
8) Mit
Acetald
 PCl_5 w
chlorid
hyd un
der Gäl
(S. 186)
2) durc
Fettsäur

Propyl
n-But
Isobut
n-Val
Isoval
Methyl
Trimethyl
n-Cap
Methyl
Isobut
öcanth
Capri
Lauri
Myris
Palmi
Steari

I
bestimm

Verhalten von Acetaldehyd (Paraldehyd und Metaldehyd). 1) An der Luft oxydirt sich der Acetaldehyd langsam zu *Essigsäure*. Aus einer ammoniakalischen Silberlösung scheidet er einen Silberspiegel aus. Paraldehyd und Metaldehyd reduciren Silberlösung nicht. 2) Durch Alkalien geht er in Aldehydharz über. 3) Durch nascirenden Wasserstoff wird er in *Aethylalkohol* übergeführt. 4) Mit Alkohol verbindet sich der Aldehyd zu *Acetal* (S. 199). 5) Mit H_2S verbindet er sich zu *Thialdehyd* (S. 199), mit Mercaptanen zu *Mercaptalen* (S. 201). 6) Mit Essigsäureanhydrid vereinigt er sich zu *Aethylidendiacetat* (S. 199). 7) Beim Schütteln von Aldehyd mit einer sehr concentrirten Lösung von Alkalibisulfit scheiden sich krystallinische Verbindungen aus, wie *oxyaethylidensulfosaures Kalium*: $CH_3CH(OH)SO_3K$, die beim Erwärmen mit Säuren in ihre Componenten zerfallen (S. 201):



Paraldehyd und Metaldehyd verbinden sich nicht mit Alkalibisulfiten. 8) Mit Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt nur der Acetaldehyd, aber nicht der Paraldehyd und Metaldehyd. 9) Durch PCl_5 werden Acetaldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd in Aethylidenchlorid (S. 101) umgewandelt.

Ueber die Condensation des Aldehydes zu *Aldol*, *Crotonaldehyd* und anderen Verbindungen s. S. 191.

Mit Blausäure vereinigt sich der Aldehyd (S. 192) zu dem Nitril der Gährungsmilchsäure, deren Synthese auf diesem Weg erreicht wurde.

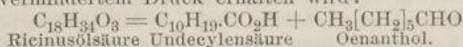
Die Homologen des Form- und Acetaldehydes werden entweder (S. 186) 1) durch Oxydation der entsprechenden primären Alkohole oder 2) durch Destillation der Calcium- oder Baryumsalze der entsprechenden Fettsäuren, gemischt mit Calcium- oder Baryumformiat, bereitet.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
<i>Propylaldehyd</i> [<i>Propanal</i>]	CH_3CH_2CHO	—	49 ⁰
<i>n-Butylaldehyd</i> [<i>Butanal</i>]	$CH_3[CH_2]_2CHO$	—	75 ⁰
<i>Isobutylaldehyd</i> [<i>Methylpropanal</i>]	$(CH_3)_2CHCHO$	—	61 ⁰
<i>n-Valeraldehyd</i> [<i>Pentanal</i>]	$CH_3[CH_2]_3CHO$	—	103 ⁰
<i>Isovaleraldehyd</i> [<i>2-Methylbutanal</i> (4)]	$C_5H_{10}CHO$	—	92 ⁰
<i>Methyläthyl-acetaldehyd</i>	C_4H_8CHO	—	91 ⁰
<i>Trimethyl-acetaldehyd</i> (B. 24, R. 898)	$(CH_3)_3CCHO$	—	74 ⁰
<i>n-Capronaldehyd</i>	$CH_3[CH_2]_4CHO$	—	128 ⁰
<i>Methyl-n-propyl-acetaldehyd</i>	$C_5H_{10}CHO$	—	116 ⁰
<i>Isobutyl-acetaldehyd</i>	$C_5H_{10}CHO$	—	121 ⁰
<i>Öenanthaldehyd</i> , <i>Öenanthol</i>	$CH_3[CH_2]_5CHO$	—	155 ⁰
<i>Caprinaldehyd</i> $C_{10}H_{20}O$	$CH_3[CH_2]_8CHO$	—	(106 ⁰)
<i>Laurinaldehyd</i> $C_{12}H_{24}O$	$CH_3[CH_2]_{10}CHO$	44,5 ⁰	(142 ⁰)
<i>Myristinaldehyd</i> $C_{14}H_{28}O$	$CH_3[CH_2]_{12}CHO$	52,5 ⁰	(168 ⁰)
<i>Palmitinaldehyd</i> $C_{16}H_{32}O$	$CH_3[CH_2]_{14}CHO$	58,5 ⁰	(192 ⁰)
<i>Stearinaldehyd</i> $C_{18}H_{34}O$	$CH_3[CH_2]_{16}CHO$	63,5 ⁰	(212 ⁰)

Die eingeklammerten Siedepunkte sind unter vermindertem Druck bestimmt, und zwar Nr. 12 bei 15 mm, die übrigen bei 22 mm.

Vom Propylaldehyd leitet sich der Parapropylaldehyd, Sdep. 169 bis 170°, und der Metapropylaldehyd, Schmp. 180° ab, die durch Einwirkung von HCl entstehen.

Am leichtesten ist der Oenanthaldehyd, das Oenanthol (*oīnos*, Wein), zugänglich, der neben Undecylensäure bei der Destillation der Ricinusöl-säure unter vermindertem Druck erhalten wird:

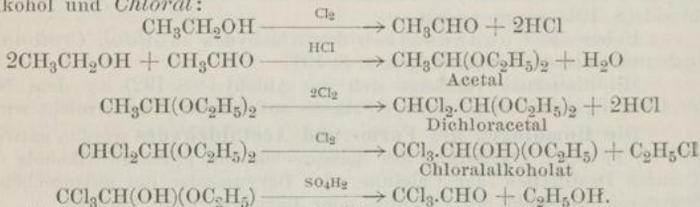


1. Halogensubstituirte Grenzaldehyde.

Der wichtigste halogensubstituirte Aldehyd ist das Chloral, der Trichloracetaldehyd, der deshalb zuerst abgehandelt werden soll.

Trichloracetaldehyd, Chloral $\text{CCl}_3\cdot\text{CHO}$ wurde 1832 von Liebig bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Alkohol entdeckt.

Zuerst oxydirt das Chlor den Alkohol zu *Aldehyd*, der Aldehyd verbindet sich mit überschüssigem Alkohol zu *Acetal*, das Acetal geht in *Mono-* und *Dichloracetal* und letzteres wahrscheinlich in *Chloralalkoholat* über (B. 3, 907; 15, 599). Das Chloralalkoholat zerfällt mit Schwefelsäure in Alkohol und *Chloral*:

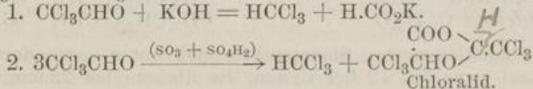
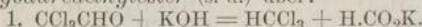


Als Nebenproducte hat man *Dichloressigester* und *Aethylenmonochlorhydrin* beobachtet.

Das Chloral ist eine ölige, scharf riechende Flüssigkeit, die bei 97° siedet; spec. Gew. 1,541 bei 0°. Beim Aufbewahren geht es in ein festes Polymeres über.

In noch weit höherem Grad als Acetaldehyd zeigt das Chloral die Fähigkeit, unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung Additionsreactionen einzugehen. Es verbindet sich nicht nur in derselben Weise wie Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid, Alkalibisulfiten, Ammoniak und Blausäure, sondern auch mit Wasser, Alkohol, Hydroxylamin, Formamid (S. 224) additionell, vier Substanzen, mit denen sich Acetaldehyd nicht zu verbinden vermag.

Ferner sind folgende Reactionen des Chlorals hervorzuheben: 1) spaltet es sich mit Alkalien in *Chloroform* und *Alkaliformiat*, 2) condensirt es sich durch rauchende Schwefelsäure zu *Chloralid* (s. d.), dem *Trichlormilchsäure-trichloräthylidenätherester*, 3) geht es mit Cyankalium in *Dichloressigsäureäthylester* (s. d.) über:



aus C
darge
zen u
Wasse
thüml
rem C
schla
(s. d.)
wiede
Silber
chlore

weiche
atom

mit A

Dichlor
(OC₂H
57°, S
(S. 199
leicht

sehr ä
formia
Bromal
142°,
80 un
(S. 199

aus Al
sauerst
können
C
C

propyla
und H
aldehy
CH₃CH
bei 165

Chloralhydrat, *Trichloroethylidenglycol* $\text{CCl}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ entsteht

aus Chloral und Wasser und wird technisch in beträchtlichen Mengen dargestellt. Es bildet grosse monokline Krystalle, die bei 57° schmelzen und bei $96-98^\circ$ destilliren; die Dämpfe sind in Chloral und Wasser dissociirt. Es löst sich leicht in Wasser, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und scharfen kratzenden Geschmack. Bei innerem Gebrauch wirkt es, wie Liebreich 1869 entdeckte (B. 2, 269), schlaferregend. Im Harn tritt es in Form von *Urochloralsäure* (s. d.) auf. Beim Mischen mit conc. Schwefelsäure wird das Hydrat wieder in Wasser und Chloral zersetzt. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und bildet bei der Oxydation mit Salpetersäure: *Trichloressigsäure*.

Im Chloralhydrat begegnen wir dem ersten Körper, bei dem, abweichend von der Regel, zwei Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, ohne dass sofort freiwillige Abspaltung von Wasser stattfindet.

Chloralalkoholat $\text{CCl}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$, Schmp. 65° , Sdep. $114-115^\circ$.

Chloralaethylacetat $\text{CCl}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OCOCH}_3 \end{matrix}$, Sdep. 198° , aus dem Alkoholat mit Acetylchlorid.

Andere Halogensubstitutionsproducte des Acetaldehydes: **Dichloracetaldehyd**, Sdep. $88-90^\circ$, entsteht aus *Dichloroacetal* $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ mit conc. SO_4H_2 . **Dichloroacetaldehydhydrat** $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{OH})_2$, Schmp. 57° , Sdep. 120° . **Monochloroacetaldehyd**, Sdep. 85° , aus *Monochloroacetal* (S. 199) durch Destillation mit wasserfreier Oxalsäure, polymerisirt sich leicht (B. 15, 2245).

Tribromoacetaldehyd, Bromal CBr_3CHO , Sdep. $172-173^\circ$, ist dem Chloral sehr ähnlich; es zerfällt mit Alkalien in *Bromoform* CHBr_3 und Alkali-formiat. **Bromalhydrat**, **Tribromoethylidenglycol** $\text{CBr}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, Schmp. 53° . **Bromalalkoholat** $\text{CBr}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{O.C}_2\text{H}_5)$, Schmp. 44° . **Dibromoacetaldehyd**, Sdep. 142° , durch Bromiren aus Paraldehyd. **Bromoacetaldehyd** siedet zwischen 80 und 105° und wird wie Monochloroacetaldehyd aus *Monobromoacetal* (S. 199) bereitet.

Monojodoacetaldehyd CH_2JCHO , flüssig, zersetzt sich bei 80° , entsteht aus Aldehyd, Jod und Jodsäure (B. 22, R. 561).

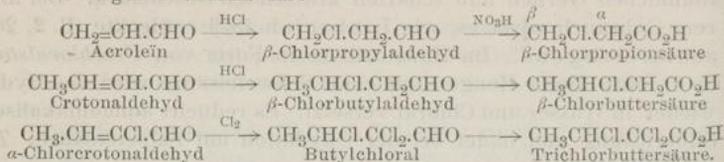
Die Beziehungen der drei Chlor- (oder Brom-)acetaldehyde zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Chloride sie aufgefasst werden können, geht aus folgender Zusammenstellung hervor (vgl. S. 191):

CH_2ClCHO Chloroacetaldehyd	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$ Glycolylaldehyd
CHCl_2CHO Dichloroacetaldehyd	$\text{CHO}\cdot\text{CHO}$ Glyoxal
CCl_3CHO Trichloroacetaldehyd	$\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHO}$ Glyoxylsäure.

Höhere halogensubstituirte Grenzaldehyde: β -Chlorpropylaldehyd $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$, Schmp. 35° , aus *Acrolein* $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ und HCl . β -Chlorbutylaldehyd $\text{CH}_3\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$, Schmp. 96° , aus *Crotonaldehyd* $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ und HCl . $\alpha\beta$ -Trichlorbutylaldehyd, *Butylchloral* $\text{CH}_3\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_2\text{CHO}$, früher fälschlich als *Crotonchloral* bezeichnet, siedet bei $163-165^\circ$. *Butylchloralhydrat* $\text{CH}_3\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_2\text{CH}(\text{OH})_2$ schmilzt bei 78° ,

entsteht aus α -Chlorcrotonaldehyd und Cl_2 ; wird durch Alkalien in Ameisensäure, KCl und Dichlorpropylen $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}$ zerlegt, tritt nach dem Genusse im Harn als Urobutyrylchloralsäure (s. d.) auf und wird durch Salpetersäure in Trichlorbuttersäure umgewandelt.

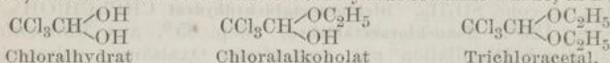
Die Beziehungen dieser drei gechlorten Aldehyde zu den ungesättigten Aldehyden, aus denen sie sich durch Addition von HCl oder Cl_2 bilden, sowie zu den Säuren, die aus ihnen durch Oxydation hervorgehen, stellt das folgende Schema dar:



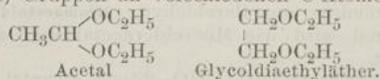
2. Aether und Ester des Methylen- und Aethylidenglycols.

In der Einleitung zu den Aldehyden (S. 185) wurde bereits auseinandergesetzt, dass man dieselben als Anhydride nur in Ausnahmefällen (s. Chloralhydrat, S. 197) existenzfähiger Glycole auffassen kann, deren beide (OH) Gruppen an demselben endständigen Kohlenstoffatom stehen würden. Beständige Aether und Ester dieser hypothetischen Glycole sind dagegen bekannt.

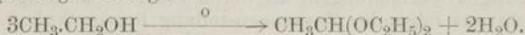
Von einem zweisäurigen Alkohol leiten sich basische und neutrale Mono- und Dialkyläther ab. Von den Monoäthern kommt nur das Chloralalkoholat, das im Anschluss an das Chloralhydrat erwähnt wurde, in Betracht:



Die nicht hoch halogensubstituirten Aldehyde vermögen sich mit einem Molekül Alkohol so wenig wie mit Wasser zu verbinden. Die Dialkyläther bezeichnet man nach ihrem bekanntesten Vertreter als Acetale. Die Acetale sind isomer mit den Aethern der entsprechenden wahren Glycole, deren (OH) Gruppen an verschiedenen C-Atomen stehen:

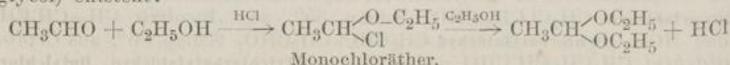


Acetale bilden sich: 1) Bei der Oxydation von Alkoholen mit MnO_2 und SO_4H_2 , indem sich zunächst entstandener Aldehyd mit Alkohol unter Wasserabspaltung vereinigt:



2) Durch Erhitzen von Aldehyden mit Alkoholen für sich auf 100° .

3) Durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf ein Gemisch aus Alkohol und Aldehyd, wobei zunächst ein Chlorhydrin (vgl. Aethylen-glycol) entsteht:



4) Durch Einwirkung von Alkoholaten auf die entsprechenden Chloride, Bromide, Jodide.

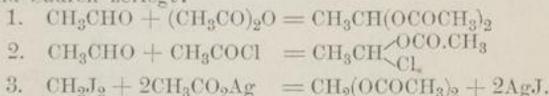
Durch Erhitzen der Acetale mit Alkoholen werden die höheren Alkyle durch die niederen verdrängt (A. 225, 265). Durch Erwärmen mit wässriger Salzsäure werden die Acetale in ihre Componenten zerlegt. In Wasser sind sie wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Methylal, Methylen-dimethyläther, Formal $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$, Sdep. 42° , sp. Gew. 0,855, ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Kohlenstoffverbindungen. **Methylen-diaethyläther** $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 89° . Ueber höhere *Methylale* s. B. 20, R. 553.

Aethyliden-dimethyläther, Dimethylacetal $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, Sdep. 64° . **Acetal, Aethyliden-diaethyläther** $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 104° , sp. Gew. 0,8314 bei 20° , findet sich im Vorlauf der Branntweindestillation. Gegen Alkalien ist es ziemlich beständig, durch verdünnte Säuren wird es leicht in Aldehyd und Alkohol zerlegt (B. 16, 512).

Durch Einwirkung von Chlor auf Acetal entstehen **Monochloracetal** $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 157° (B. 24, 161), auch aus *Dichloräther* $\text{CH}_2\text{ClCHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ mit Alkohol oder Natriumäthylat (B. 21, 617); ferner **Dichloracetal** $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. $183-184^\circ$. Aus Alkohol und Chlor wurde **Trichloracetal** $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 197° , dargestellt. **Monobromacetal** $\text{CH}_2\text{BrCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 170° , entsteht aus Acetal, Brom und CO_2Ca (B. 25, 2551). Durch Schwefelsäure werden diese gechlorten Acetale in Alkohol und *gechlorte Aldehyde* gespalten (S. 197).

Säureester des Methylen- und Aethylidenglycols bilden sich: 1) Aus Aldehyden und Säureanhydriden. 2) Aus Aldehyden und Säurechloriden. 3) Aus den entsprechenden Chloriden, Bromiden und Jodiden mit Silbersalzen. Durch Kochen mit Wasser werden diese Ester in Aldehyde und Säuren zerlegt:



Methylendiessigester $\text{CH}_2(\text{OCOCH}_3)_2$, Sdep. 170° . **Aethylidendiacetat** $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$, Sdep. 169° . **Aethylidenchlorhydrinacetat, Essigsäuremonochloräthylester** $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{OCOCH}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$, Sdep. $121,5^\circ$, kann als Ausgangsmaterial zur Darstellung von *Aetherestern* und *gemischten Estern* dienen.

Aethylidenchlorhydrinpropionat $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{O.CO.C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}$, Sdep. $134-136^\circ$. Aus dem ersteren Chlorhydrin entsteht beim Behandeln mit Silberpropionat dasselbe **Aethylidenacetpropionat** $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{OCOCH}_3 \\ \text{OCO.C}_2\text{H}_5 \end{array}$, Sdep. $178,6^\circ$, wie aus dem letzteren mit Silberacetat. *Diese Thatsachen sprechen für die Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten* (Genther, A. 225, 267).

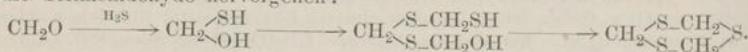
3. Geschwefelte Abkömmlinge der Grenzaldehyde.

Hierher gehören: A) die *Thioaldehyde*, ihre *polymeren Modificationen* und deren *Sulfone*. B) die *Mercaptale* oder *Thioacetale* mit ihren *Sulfonen* und C) die *Ocysulfo-* und *Disulfosäuren* der *Aldehyde*.

A. Thioaldehyde, polymere Thioaldehyde und ihre Sulfone.

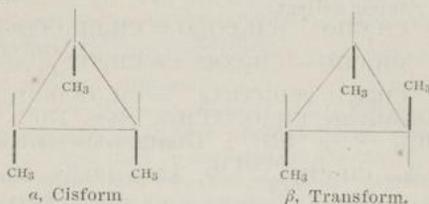
Die einfachen Thioaldehyde sind wenig bekannt, leichter sind die polymeren Thioaldehyde zugänglich. Die polymeren Thioaldehyde sind

sämmtlich als Alkylderivate des polymeren Trithioformaldehydes, des von A. W. Hofmann entdeckten Trithiomethylens aufzufassen. Sie entstehen durch Behandlung der Aldehyde mit H_2S und HCl . H_2S addirt sich an die $C=O$ Gruppe der Aldehyde, es entstehen *Oxysulphydrüre*, aus denen die Trithioaldehyde hervorgehen:



Die Trithioaldehyde sind feste geruchlose Verbindungen, während die einfachen Thioaldehyde und ihre mercaptanartigen Umwandlungsproducte einen lang anhaltenden, widerlichen Geruch besitzen. Durch Oxydation mit MnO_4K gehen die Trithioaldehyde in *Sulfidsulfone* und schliesslich in *Trisulfone* über. Das Moleculargewicht der Trithioaldehyde ist durch die Bestimmung der Dampfdichte und der Schmelzpunktsenkung ihrer Naphtalinlösung festgestellt. Die von Klinger zuerst vorgeschlagene, der Formel des Paraldehyds entsprechende Structur der Trithioaldehyde wurde durch die Oxydation der Trithioaldehyde zu Trisulfonen bewiesen.

Die Isomerieerscheinungen der Trithioaldehyde führen Baumann und Fromm auf räumliche Lagerungsverhältnisse zurück (B. 24, 1426). Von derselben Erwägung ausgehend, der sich Baeyer für die Erklärung der Isomerie der Hexamethylderivate (s. *Hexahydrophthalsäuren*) bediente, unterscheiden die Genannten α -, β - oder maleinöide und β -, γ - oder fumaröide Modificationen. Die räumliche Verschiedenheit zweier Trithioaldehydmodificationen bringen sie nach Camps in folgender Weise zur Anschauung:



In den Ecken der Dreiecke sind die C-Atome, in der Mitte der Seiten die S-Atome gedacht. Entweder stehen die drei Alkylgruppen auf derselben Seite des sechsgliedrigen Ringsystems: α , Cisform, oder auf verschiedenen Seiten desselben: β , Transform. Der Cisform würde nur ein *Disulfonsulfid*, der Transform dagegen zwei *stereoisomere Disulfonsulfide* entsprechen. (Ueber Klinger's Auffassung dieser Isomerieerscheinungen s. B. 11, 1027.)

Trithioformaldehyd $[CH_2S]_3$, Schmp. 216° . **Thioacetaldehyd** in reinem Zustand nicht bekannt. α -Trithioacetaldehyd, Schmp. 101° , Sdep. $246-247^{\circ}$, geht durch Acetylchlorid über in β -Trithioacetaldehyd $[CH_3CHS]_3$, Schmp. $125-126^{\circ}$, Sdep. $245-248^{\circ}$ (B. 24, 1457).

Sulfone der Trithioaldehyde. Die Trisulfone, die durch Oxydation der Trithioaldehyde entstehen, sind sämmtlich als alkylirte Abkömmlinge des Trimethylentrisulfons zu betrachten. Die sechs Methylenwasserstoffatome des Trimethylentrisulfons sind sauer wie die Methylenwasserstoffatome des *Malonsäureesters* (s. d.), man kann sie durch Alkalimetalle ersetzen und gewinnt durch Doppelzersetzung der Alkali-

verbind
die id
thioke
entsteht
das Tri

CH_2-SC
lidentris
hyde li
228-23
Oxydati

α -Trithi
Aldehy
geht es
 $S_2(NCH$

I
man als
mercapt
von HC
mit Mn

M
Aethyl
pylidenn

I
durch A
mono- u
seits vo
M
 H_2O un
(S. 230)
bei 75°

I
krystalli
Einwirk
leicht in
M
neben O
(SO_3H)₃
alkohol
V

verbindungen mit Jodalkylen synthetisch hexaalkylirte Trimethylensulfone, die identisch sind mit den Oxydationsproducten der entsprechenden *Tri-thioketone*. Als primäres Product der Oxydation eines Trithioaldehydes entsteht ein Monosulfon, als secundäres ein Disulfon, welches schliesslich das Trisulfon liefert.

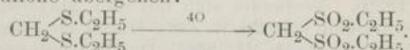
Trimethyltrisulfon $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{SO}_2\text{-CH}_2 \\ \text{SO}_2\text{-CH}_2 \end{matrix}\text{S}\text{O}_2$ und Trimethylendisulfonsulfid

$\text{CH}_2\begin{matrix} \text{SO}_2\text{-CH}_2 \\ \text{SO}_2\text{-CH}_2 \end{matrix}\text{S}$ schmelzen noch nicht bei 340° ; ebenso verhält sich *Triäthylidendisulfon* $[\text{CH}_3\text{CHSO}_2]_3$ (B. 25, 248). Die beiden isomeren Trithioacetaldehyde liefern das *Triäthylidendisulfonsulfid* $\text{CH}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3) \end{matrix}\text{S}$, Schmp. $228-231^\circ$. „Die Isomerie der Trithioaldehyde verschwindet also in ihren Oxydationsproducten“ (B. 26, 2074).

Thialdin $\text{CH}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{S-CH}(\text{CH}_3) \\ \text{S-CH}(\text{CH}_3) \end{matrix}\text{NH}$, Schmp. 43° , entsteht aus dem α -Trithioacetaldehyd durch Einwirkung von NH_3 (B. 19, 1830) und aus Aldehydammoniak durch Einwirkung von H_2S (A. 61, 2). Durch Oxydation geht es in *Aethylidendisulfosäure* (S. 202) über. *Methylthialdin* $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{S}_2(\text{NCH}_3)$, Schmp. 79° (B. 19, 2378).

B. Mercaptale oder Thioacetale und ihre Sulfone.

Die den *Acetalen* (S. 198) entsprechenden *Thioacetale* bezeichnet man als *Mercaptale*, sie entstehen: 1) aus Alkylenjodiden und Alkali-mercaptiden und 2) aus Aldehyden und Mercaptanen bei der Einwirkung von HCl . Die Mercaptale sind übelriechende Oele, die durch Oxydation mit MnO_4K in Sulfone übergehen:



Methylenmercaptopal $\text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. gegen 180° . *Aethylidenmercaptopal*, *Aethylidendithioaethyl*, *Dithioacetal* $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 186° . *Propylidenmercaptopal* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 198° .

In den Sulfonen der Mercaptale ist der Methylenwasserstoff (S. 200) durch Alkalimetall ersetzbar. Aus diesen Alkaliverbindungen gewinnt man mono- und dialkylirte Sulfone. Die dialkylirten Sulfone leiten sich andererseits von den *Mercaptolen* (S. 214) ab, zu ihnen gehört das *Sulfonal*

Methylendiaethylsulfon $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 104° , leicht löslich in H_2O und Alkohol, entsteht auch aus Orthothioameisensäureaethyläther (S. 230) durch Oxydation. *Aethylidendiaethylsulfon* $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, schmilzt bei 75° und siedet gegen 320° unter Zersetzung.

C. Oxysulfosäuren und Disulfosäuren der Aldehyde.

Die Alkalisalze der Oxysulfosäuren der Aldehyde sind die gut krystallisirenden, leicht zersetzlichen Doppelverbindungen, welche durch Einwirkung von Alkalidisulfiten auf Aldehyde entstehen und mit Säuren leicht in Aldehyd und SO_2 zerfallen. Beständig ist nur die

Methylenhydrinsulfosäure, *Oxymethylsulfosäure* $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$, welche neben *Oxymethylendisulfosäure* $\text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ und *Methintrisulfosäure* $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$ durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Methylalkohol und Kochen des Productes mit H_2O erhalten wird.

Von den Disulfosäuren der Aldehyde ist die *Methionsäure* schon

lange bekannt: Methylendisulfosäure, Methionsäure $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *Acetamid* oder auf *Acetonitril*, sie krystallisiert in zerfliesslichen Nadeln und wird beim Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt. $\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, schwer lösliche, perlmutterglänzende Blättchen. Aethylendisulfosäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ entsteht durch Oxydation von *Thialdin* mit MnO_4K (B. 12, 682). Der Wasserstoff der Methingruppe kann in dem Aethylendisulfonsäureaethylester $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2$ durch Natrium mittelst Natriumalkoholat und dann durch Alkyle ersetzt werden wie in den Sulfonen (S. 200, 201) und in den *Alkylmalonsäureestern* (s. d.) (B. 21, 1550).

4. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehyde.

A. Nitroverbindungen. Als N-haltige Abkömmlinge der Aldehyde sind einige früher beschriebene Nitroparaffine, wie *Bromnitromethan* und *1,1-Bromnitroethan* und *-propan*, sowie *1,1-Dinitroparaffine* aufzufassen.

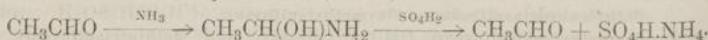
B. Ammoniakderivate der Aldehyde (S. 190). Während sich Ammoniak mit Acetaldehyd und den Homologen des Acetaldehydes additionell zu sog. Aldehydammoniak, Amidoalkoholen vereinigt, z. B. $\text{CH}_3\text{CH} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$, setzt es sich mit Formaldehyd sofort um zu

Hexamethylenamin $(\text{CH}_2)_6\text{NH}$. Es ist in Wasser leicht löslich, krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Rhomboëdern und sublimiert im Vacuum unzersetzt. Mit Schwefelsäure destilliert zerfällt es wieder in CH_2O und Ammoniak. Es ist eine einsäurige Base, reagiert aber nicht auf Lakmus (B. 22, 1929). Verbindet sich mit den Alkyljodiden (B. 19, 1840). Ueber andere Additionen s. B. 26, R. 238. Durch salpetrige Säure entstehen eigenthümliche Nitrosamine (B. 21, 2883). Das Moleculargewicht wurde durch Analyse der Salze, durch annähernde Bestimmung der Dampfdichte und der Gefrierpunktserniedrigung seiner wässerigen Lösung zu ermitteln gesucht (B. 19, 1842; 21, 1570). Durch Einwirkung von primären Aminen auf Formaldehyd entstehen:

Methylmethylenamin $\text{CH}_2=\text{N}\cdot\text{CH}_3$, Sdep. 166° , sp. Gew. 0,9215 ($18,7^\circ$).
 Aethylmethylenamin $\text{CH}_2=\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, " 207° , " " 0,8923 ($18,7^\circ$).
 n-Propylmethylenamin $\text{CH}_2=\text{N}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, " 248° , " " 0,880 ($18,7^\circ$).
 Mit sec. Aminen liefert Formaldehyd:

Tetramethyl-dimethylenamin $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$, Sdep. 85° u. a. m. (B. 26, R. 934).

Aldehydammoniak $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$, Schmp. $70-80^\circ$, Sdep. 100° , bildet aus einer ätherischen Aldehydlösung durch trockenes Ammoniak abgeschieden glänzende, in Wasser leicht lösliche Rhomboëder, die im Vacuum unzersetzt in Dampf übergehen. Es zerfällt mit Säuren in seine Componenten (S. 190):



Mit Wasser in Berührung geht es in das amorphe *Hydracetamid* $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ über. Durch NO_2Na wird aus der schwach angesäuerten Lösung von Aldehydammoniak: Nitrosoparalidin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{N}\cdot\text{NO})$, aus diesem durch

Reduction Amidoparalidimin $C_6H_{13}O_2(N.NH_2)$, welches mit verdünnter Schwefelsäure *Hydrazin* NH_2NH_2 abspaltet (B. 23, 740). Mit H_2S liefert es *Thialdin* (S. 201). Mit Blausäure das Nitril der α -*Amidopropionsäure* (s. d.).

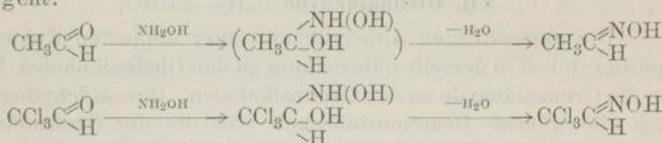
Eine bemerkenswerthe Reaction tritt bei der Einwirkung von Aldehydammoniak auf Acetessigester ein, die Bildung von 1,3,5-*Trimethyl-dihydropyridin-dicarbonssäureester* (s. d.).

Chloralammoniak $CCl_3CH \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$, Schmp. 63° .

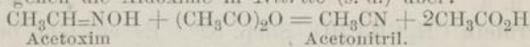
Ueber Chloralimide $(CCl_3CH:NH)_3$, deren Isomerie vielleicht auf denselben Ursachen beruht, wie die der polymeren Thioaldehyde (S. 200) und *Dehydrochloralimide* $C_6H_4Cl_6N_3$ s. B. 25, R. 794; 24, R. 628.

C. *Aldoxime* $R \cdot CH=N.OH$ (V. Meyer, 1863).

Die Aldoxime entstehen, wenn man auf Aldehyde Hydroxylamin [eine wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) versetzt mit der äquivalenten Menge Soda ($\frac{1}{2}$ Mol.)] in der Kälte wirken lässt. Offenbar bildet sich stets zunächst ein dem Aldehydammoniak entsprechendes unbeständiges Additionsproduct, das aus Chloral sich in der That festhalten lässt, aber leicht in das Oxim übergeht:



Die Aldoxime sind farblose, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, die Anfangsglieder der Reihe leicht in Wasser löslich. Beim Erwärmen mit Säuren nehmen die Oxime Wasser auf und gehen in Aldehyde und Hydroxylamin über. Durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden gehen die Aldoxime in *Nitrile* (s. d.) über:



Formoxim, *Formaldoxim* $CH_2=N.OH$ entsteht aus seinem Polymeren, dem *Tri(formoxim)* $CH_2 \begin{matrix} \diagup N(OH) \\ \diagdown N(OH) \end{matrix} \cdot CH_2 \begin{matrix} \diagup N(OH) \\ \diagdown N(OH) \end{matrix} \cdot CH_2 \begin{matrix} \diagup N(OH) \\ \diagdown N(OH) \end{matrix}$, dem unmittelbaren Einwirkungsproduct von NH_2OH auf wässrigen Formaldehyd. Durch allmähliches Erhitzen geht es rasch wieder in *Triformoxim* zurück. Auch beim Erwärmen mit Wasser entsteht aus *Triformoxim* eine Lösung, die *Formoxim* enthält und durch Reduction CH_3NH_2 liefert (B. 24, 573).

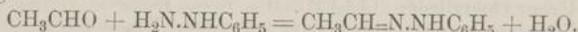
Acetaldoxim CH_3CHNOH , Schmp. 47° , Sdep. 115° , existirt noch in einer zweiten flüssigen Modification, die leicht in die feste übergeht (B. 25, R. 676; 26, R. 610).

Chloralhydroxylamin $CCl_3CH(OH)NH(OH)$, Schmp. 98° (B. 25, 702), geht schon beim Stehen an der Luft über in *Chloraloxim* $CCl_3CH=N.OH$, Schmp. $39-40^\circ$.

Propionaldoxim $C_3H_5CH=N.OH$, Sdep. $130-132^\circ$. *Isobutyraldoxim* $(CH_3)_2CH.CH=N.OH$, Sdep. 139° . *Isovaleraldoxim* $(CH_3)_2CH.CH_2CH=N.OH$, Sdep. $164-165^\circ$. *Oenanthaldoxim* $CH_3(CH_2)_5CH=N.OH$, Schmp. $55,5^\circ$, Sdep. 195° . *Myristinaldoxim*, Schmp. 82° (B. 26, 2858).

D. Aldehydhydrazone (E. Fischer, A. 190, 134; 236, 137).

Den *Aldoximen* entsprechen die Aldehydhydrazone, die Umsetzungsproducte von Aldehyden und *Hydrazinen* (s. d.), die sich beim Vermischen der Generatoren in ätherischer Lösung bilden. Das durch die Reaction gebildete Wasser wird mit CO_3K_2 entfernt und das Hydrazon durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt:



Aethylaldehydhydrazon, Aethylidenphenylhydrazin $\text{CH}_3\text{CH=NNHC}_6\text{H}_5$; Sdep. 205°. **Propylaldehydphenylhydrazon** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$; Sdep. 205° (180 mm). Diese Hydrazone addiren Blausäure und gehen in die Nitrile von Hydrazidosäuren über (B. 25, 2020).

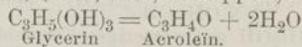
Abweichend von den höheren Homologen liefert der Formaldehyd mit Phenylhydrazin das **Methylenphenylhydrazon** $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{CH}_2)_2$, Schmp. 183–184° (B. 18, 3300).

Formalazin $\text{CH}_2=\text{N.N}=\text{CH}_2$ (?), aus Formaldehyd und Hydrazin entstanden, bildet eine amorphe, weisse, etwas hygroskopische Masse (B. 26, 2360).

2B. Olefinaldehyde $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CHO}$.

Die ungesättigten Aldehyde mit einer doppelten Kohlenstoffbindung stehen in derselben Beziehung zu den Olefinkoholen (S. 133), wie die Grenzaldehyde zu den Grenzalkoholen. Ihre Aldehydgruppe zeigt die gleiche Reactionsfähigkeit wie die Grenzaldehyde, ausserdem gibt der ungesättigte Rest $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ Veranlassung zu Additionsreactionen, wie sie die Olefine zeigen. Mit den Grenzaldehyden sind einige der Olefinaldehyde verknüpft durch Condensationsreactionen, z. B. Crotonaldehyd, Tiglinaldehyd, Methylacrolein u. a.

Acrolein CH_2CHCHO , Sdep. 52°. Es entsteht bei der Oxydation von Allylalkohol und bei der Destillation von Glycerin (1 Th.) mit Kaliumbisulfat (2 Th.) (B. 20, 3388; A. Suppl. 3, 180) oder von Fetten:



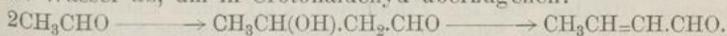
Das Acrolein ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,8410 (20°) und unerträglich stechendem Geruch. Löst sich in 2–3 Th. Wasser. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und oxydirt sich an der Luft zu Acrylsäure. Mit primären Alkalisulfiten geht es keine Verbindung ein. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in *Allylalkohol* (S. 133).

Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht aus Acrolein das Dichlorpropylen $\text{CH}_2\text{CHCHCl}_2$, Sdep. 84°. Mit HCl verbindet es sich zu β -Chlorpropylaldehyd (S. 197), mit Brom zu dem Dibromide $\text{CH}_2\text{BrCHBrCHO}$, welches mit Salpetersäure oxydirt α,β -Dibrompropionsäure bildet und sich mit Barythydrat in *a-Acrose* oder (d+1) *Fructose* (s. d.) umwandelt (B. 20, 3388).

Beim Aufbewahren verwandelt sich das Acrolein in eine amorphe weisse Masse: Diacryl. Erwärmt man die Verbindung von Acrolein mit HCl (s. o.), mit Aetzkali oder Kaliumcarbonat, so entsteht Metaacrolein, Schmp. 45°, dessen Dampfdichte, im Vacuum bestimmt, der Formel (C₃H₄O)₃ entspricht.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Acrolein entsteht sog. Acroleinammoniak 2C₃H₄O + NH₃ = C₆H₉NO + H₂O. Eine gelbliche, beim Trocknen sich bräunende Masse, die mit Säuren amorphe Salze bildet. Beim Destilliren gibt es *Picolin* (s. d.) C₅H₄N.CH₃.

Crotonaldehyd CH₃.CH:CH.CHO, Sdep. 104° (Kekulé, A. 162, 91), entsteht durch Condensation von *Aethylaldehyd* (S. 191), aus primär gebildetem *Aldol* beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, mit Wasser und Zinkchlorid, oder mit Natriumacetatlösung auf 100° (B. 14, 514; 25, R. 732). *Aldol* spaltet beim Erhitzen und mit verd. HCl Wasser ab, um in Crotonaldehyd überzugehen:



Der Crotonaldehyd bildet eine stechend riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,033 (0°), die bei 104° siedet. Er oxydirt sich an der Luft zu *Crotonsäure* und reducirt Silberoxyd. Mit HCl verbindet er sich zu *β-Chlorbutylaldehyd* (S. 197); beim Stehen mit Salzsäure verbindet er sich mit Wasser zu *Aldol*. Durch Reduction mit Eisen und Essigsäure entstehen *Crotonalkohol*, *Butylaldehyd* und *Butylalkohol*.

Erhitzt man die alkoholische Lösung von Aethylaldehydammoniak auf 120°, so bildet sich *Crotonal-ammoniak* C₈H₁₃NO (*Oxytetraldin*). Eine braune amorphe Masse, welche sich beim Erhitzen in Wasser und in *Collidin* (s. d.) C₅H₂N(CH₃)₃ zersetzt.

α-Chlorcrotonaldehyd CH₃.CH:CCl.CHO, als Nebenproduct bei der Darstellung des Butylchlorals entstehend und durch Condensation von Aldehyd mit Monochloraldehyd erhalten, riecht stechend, siedet gegen 150° und geht mit Chlor in Butylchloral (S. 197) über.

Igninaldehyd, *Guajol* CH₃CH=C(CH₃).CHO, Sdep. 116°, aus Guajakharz bei der Destillation und durch Condensation von Aethyl- mit Propylaldehyd. *Methyl-aethylacrolein* C₂H₅.CH:C(CH₃).CHO, Sdep. 137°, durch Condensation von Propylaldehyd (S. 196).

Citronellal $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}=\text{CHCH}_2.\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CHO}$ (?), Sdep. 204 bis 209°, sehr verbreitet in den ätherischen Oelen, findet sich z. B. in dem Oel aus *Eucalyptus maculata* var. *citriodora* (B. 24, 209; 26, 2254).

Geranial, *Citral* $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}.\text{CHO}$, Sdep. 224 bis 228°, aus *Geraniol* (S. 136) durch Oxydation dargestellt, oder aus Citronenöl oder Lannonyrusöl mit Natriumbisulfit abgeschieden, geht durch weitere Oxydation in *Geraniumsäure* (S. 285) und durch Condensation mit SO₄HK in *Cymol* (s. d.) oder p-Isopropyltoluol über; eine Umwandlung, der die obige Constitutionsformel Rechnung trägt (B. 24, 682; 26, 2708).

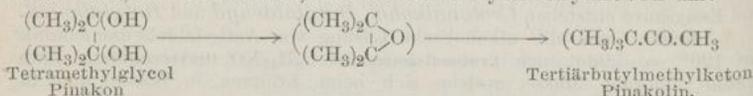
3A. Ketone der Grenzreihe, Paraffinketone $C_nH_{2n}O$.

Bereits in der Einleitung zu den Aldehyden und Ketonen (S. 185) ist auf die weitgehende Aehnlichkeit der beiden Körperklassen hingewiesen worden, die in einigen der wichtigsten Bildungsweisen und Umwandlungsreactionen der Aldehyde und Ketone zum Ausdruck kommt. Auch ist dort (S. 187) schon mitgetheilt, dass man zwei Arten von Ketonen voneinander unterscheidet:

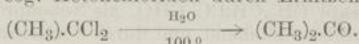
1. einfache Ketone mit zwei gleichen Alkylen,
2. gemischte Ketone mit zwei verschiedenen Alkylen.

Bildungsweisen. 1) Durch Oxydation der secundären Alkohole, wobei die $=CH.OH$ Gruppe in die $=CO$ Gruppe übergeht (S. 186).

2) Eine Art von Ketonen, die sog. Pinakoline, entstehen aus ditertiären Glycolen, den sog. *Pinakonen* (s. d.), durch Entziehung von Wasser mittelst heisser Salzsäure oder heisser verdünnter Schwefelsäure. Das einfachste ditertiäre Glycol ist das *Tetramethylglycol* oder *Pinakon* und man sollte erwarten, dass aus demselben durch Wasserentziehung das *Tetramethylethylenoxyd* entstehen würde, allein dasselbe lagert sich unter Vollziehung einer merkwürdigen intramolecularen Atomverschiebung in das einfachste Pinakolin, das Tertiärbutylmethylketon um:



3) Aus den sog. Ketonchloriden durch Erhitzen mit Wasser:

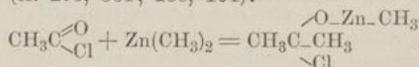


Kernsynthetische Bildungsweisen. 4) Durch Destillation der Calcium- oder Baryumsalze der Essigsäure und ihrer höheren Homologen. Unterwirft man ein solches Salz für sich der Destillation, so entsteht ein einfaches Keton, unterwirft man ein Gemisch aequimolecularer Mengen der Salze zweier Säuren der Destillation, so entstehen gemischte Ketone (S. 187).

Bei der Darstellung hochmolecularer Ketone destillirt man in einem luftverdünnten Raum. Aus einigen normalen Fettsäuren sind die Ketone mit P_2O_5 dargestellt worden (B. 26, R. 495).

5) Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Säurechloride (Freund, 1860).

Dabei tritt zunächst, wie bei den tertiären Alkoholen (S. 115) bereits auseinandergesetzt wurde, eine Addition von einem Molekül Zinkalkyl an ein Molekül Säurechlorid unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung ein (A. 175, 361; 188, 104):



Z

Säurech

 $CH_3.C$ In
Pinakol
mässiger,
bar mit V
der Salzs

C

6)
ride. Hi
 β -Ketonc
leicht zer $2C_2H_5CO$ 7)
sprechend
producte $(CH_3)_2C$

8)

vgl. Acet

K

säure, Z

bindung

N

von dem

Aceton,

stellung

Dimethy

Na

der Kohle

bundene

schlag ein

wird, rät

als „Oxo“

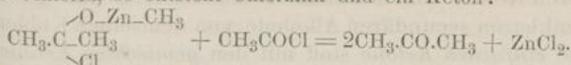
Propan,

der Keton

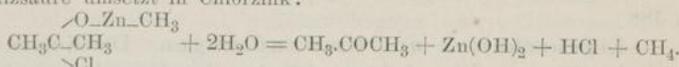
des Kohle

keton hei

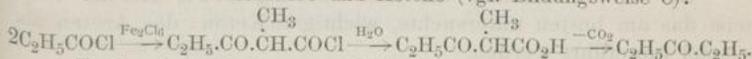
Zersetzt man dieses Additionsproduct mit einem zweiten Molecül Säurechlorid, so entsteht Chlorzink und ein Keton:



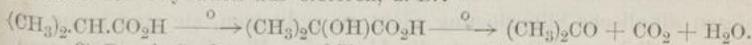
In manchen Fällen, z. B. bei der Darstellung des gewöhnlichen Pinakolins aus Trimethylacetylchlorid und Zinkmethyl, ist es zweckmässiger, das Additionsproduct von Zinkmethyl und Säurechlorid unmittelbar mit Wasser zu zersetzen, wobei sich das Zinkoxydhydrat natürlich mit der Salzsäure umsetzt in Chlorzink:



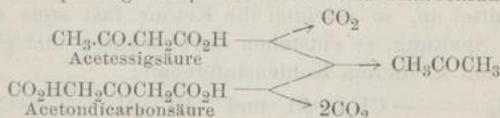
6) Durch Einwirkung von wasserfreiem Eisenchlorid auf Säurechloride. Hierbei entstehen unter Salzsäureabspaltung zunächst Chloride von β -Ketoncarbonsäuren, daraus mit Wasser freie β -Ketoncarbonsäuren, die leicht zerfallen in Kohlensäure und Ketone (vgl. Bildungsweise 8):



7) Durch Oxydation von Dialkyllessigsäuren und den ihnen entsprechenden α -Oxydialkyllessigsäuren; letztere entstehen dabei als Zwischenproducte der Oxydation aus ersteren, z. B.:



8) Durch Spaltung von β -Ketonmono- und dicarbonsäuren, z. B.:



vgl. Acetessigester und Homologe, sowie Acetondicarbonsäure.

Ketone treten bei der trockenen Destillation von Citronensäure, Zucker, Cellulose (Holz) und vielen anderen Kohlenstoffverbindungen auf.

Nomenclatur und Isomerie. Die Bezeichnung Keton ist von dem einfachsten und zuerst bekannt gewordenen Keton, dem Aceton, abgeleitet. Die Namen der Ketone werden durch Zusammenstellung der Namen der Alkyle mit dem Wort Keton gebildet, also Dimethylketon, Methyläthylketon u. s. w.

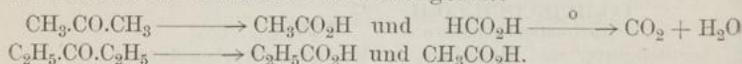
Nach A. Baeyer werden die Ketone als Ketosubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe betrachtet und die mit zwei Alkoholradicalen verbundene Gruppe CO als Ketogruppe bezeichnet. Da nach diesem Vorschlag ein Kohlenstoffatom in dem Namen Ketopropan doppelt bezeichnet wird, rath Kekulé den zweifach an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff als „Oxo“-Sauerstoff zu bezeichnen. Aceton CH_3COCH_3 wäre dann *2-Oxopropan*, Propylaldehyd $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ *1-Oxopropan*. Die „Genfer Namen“ der Ketone werden durch Anhängung der Endsilbe „on“ an den Namen des Kohlenwasserstoffs gebildet: Aceton heisst [*Propanon*], Methyläthylketon heisst [*Butanon*].

Da jedem secundären Alkohol ein Keton entspricht, so ist die Zahl der isomeren Ketone von bestimmtem Kohlenstoffgehalt gleich der Zahl der denkbaren secundären Alkohole von demselben Kohlenstoffgehalt. Die *einfachen Ketone* sind mit den *gemischten Ketonen* von gleich grossem Kohlenstoffgehalt isomer. Die Isomerie der Ketone untereinander beruht also auf der Homologie der mit der CO-Gruppe verbundenen Alkoholradicale. Ueber die Isomerie der Ketone mit anderen Verbindungen s. die Isomerie der Aldehyde S. 188.

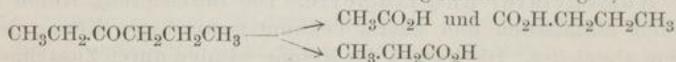
Eigenschaften und Umwandlungen. Die Ketone sind neutrale Körper. Die niederen Glieder der Grenzketone bilden flüchtige, ätherisch riechende Flüssigkeiten, die höheren Glieder der Reihe sind feste Körper.

Bei der Aufzählung der Umwandlungen der Ketone wird meist das am besten untersuchte, wichtigste Keton: das Aceton als Beispiel angeführt werden.

1) Wesentlich unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihr Verhalten bei der Oxydation. Die Ketone vermögen alkalische Silberlösung nicht zu reduciren, sie sind keine so leicht oxydirbaren Körper wie die Aldehyde. Wendet man kräftigere Oxydationsmittel an, so erleiden die Ketone fast stets an der CO Gruppe eine Spaltung, es entstehen Carbonsäuren und gegebenenfalls Ketone mit kleinerem Kohlenstoffgehalt:



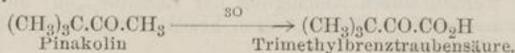
Bei den gemischten Ketonen bleibt die CO Gruppe, wenn beide Alkoholradicale primär sind, nicht, wie man früher anzunehmen geneigt war, ausschliesslich mit dem kleineren Alkoholradical in Verbindung, sondern die Reaction verläuft in den beiden möglichen Richtungen, z. B.:



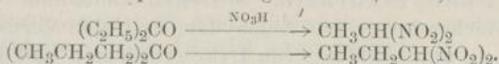
Ist eines der Alkoholradicale secundär, so wird es als Keton abgespalten, das dann weiter oxydirt wird, während mit einem tertiären Alkoholradical die CO-Gruppe als Carboxyl verbunden bleibt.

Die Hauptrichtung der Oxydation ist weniger abhängig von dem Oxydationsmittel als der Oxydationstemperatur (A. 161, 285; 186, 257; B. 15, 1194; 17, R. 315; 18, 2266, R. 178; 25, R. 121).

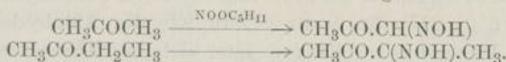
Bemerkenswerth ist, dass es mittelst Kaliumpermanganatlösung gelang, das *Pinakolin* (S. 213) in die entsprechende α -Ketoncarbonsäure von gleich grossem Kohlenstoffgehalt: in die *Trimethylbrenztraubensäure* umzuwandeln:



2) Durch conc. Salpetersäure werden die Ketone ebenfalls gespalten und zum Theil in Dinitroparaffine umgewandelt (S. 158):



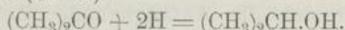
3) Durch Amylnitrit werden die Ketone bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Salzsäure in Isonitrosoketone umgewandelt:



Als *Monozime* von α -Ketoaldehyden oder α -Diketonen werden die Isonitrosoketone später im Anschluss an diese beiden Klassen von Verbindungen abgehandelt.

Ebenso wie bei den Aldehyden beruht auch bei den Ketonen eine Anzahl von Additionsreactionen auf der leichten Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung. Diese Reactionen sind auch bei den Ketonen theilweise von einer Wasserabspaltung unmittelbar gefolgt.

4) Durch nasirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden die Ketone in *secundäre Alkohole* (S. 115) umgewandelt, aus denen sie durch Oxydation entstehen; daneben entstehen ditertiäre Glycole, sog. *Pinakone* (S. 211):



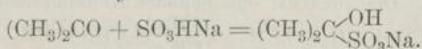
5) Mit *Wasser* vereinigen sich die gewöhnlichen Ketone ebenso wenig wie die gewöhnlichen Aldehyde, wohl aber bilden die polyhalogensubstituirten Acetone mit $4\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{H}_2\text{O}$ Hydrate.

Den *Acetalen* (S. 198) entsprechende Abkömmlinge der Ketone sind nicht bekannt.

6) Dagegen nähern sich die Ketone den Aldehyden in ihrem Verhalten a) gegen Schwefelwasserstoff und b) gegen Mercaptane bei Anwesenheit von Salzsäure: es entstehen polymere Thioketone (S. 214), beziehungsweise den *Mercaptalen* (S. 201) entsprechende Verbindungen, die *Mercaptole* (S. 214), z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$.

7) Mit Säureanhydriden vereinigen sich die Ketone im Gegensatz zu den Aldehyden nicht, nur von dem Pinakolin ist neuerdings bekannt geworden, dass es sich mit Essigsäureanhydrid zu einem bei 65° schmelzenden Diacetat verbindet (B. 26, R. 14).

8) Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich nur solche Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten, zu krystallinischen Verbindungen, die wie die entsprechenden Aldehydabkömmlinge als Salze von Oxysulfonsäuren aufzufassen sind:



Diese Doppelverbindungen können zur Abscheidung und Reinigung der Ketone dienen, welche letzteren aus ihnen durch verdünnte Schwefelsäure oder Sodalösung wiedergewonnen werden.

9) Verhalten der Ketone gegen Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin. a) Gegen Ammoniak verhält sich Aceton abweichend von den Aldehyden, es treten kernsynthetische Reactionen ein unter Bildung von Diacetonamin und Triacetonamin (S. 215). Dagegen setzen sich die Ketone b) mit Hydroxylamin zu Ketoximen (S. 216) und c) mit Phenylhydrazin zu Hydrazonen (S. 217) um, ganz genau wie die Aldehyde (S. 204).

10) Phosphortrichlorid setzt sich mit Aceton unter Salzsäureentwicklung um zu einer bei 35–36° schmelzenden und bei 235° siedenden Verbindung $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (B. 17, 1273; 18, 898).

11) Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid ersetzen den Sauerstoff der Ketone durch zwei Chlor- beziehungsweise zwei Bromatome.

Diese Reaction dient als Darstellungsmethode für die an einem mittelständigen C-Atom zweifach chlor- oder bromsubstituirten Paraffine. Da sich in den „Ketonchloriden“ das Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzen lässt, so vermitteln sie die Umwandlung der Ketone in entsprechende Paraffine (S. 77).

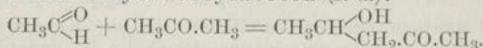
12) Durch Chlor und Brom werden die Wasserstoffatome der Alkylgruppen der Ketone substituirt.

13) Während sich die Anfangsglieder der Aldehyde leicht polymerisiren, kennt man keine polymeren Modificationen eines Ketons.

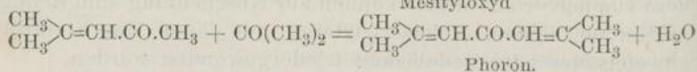
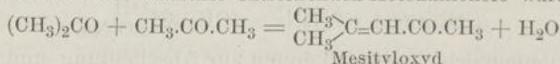
Kernsynthetische Reactionen der Ketone.

Schon bei der Besprechung der Einwirkung von Ammoniak und von Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Aceton (vgl. 9 und 10) haben wir kernsynthetische Reactionen, deren das Aceton fähig ist, kennen gelernt. Wichtiger sind die folgenden:

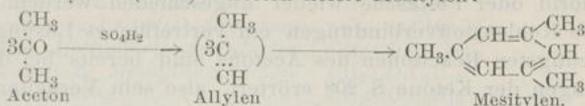
1) Wie sich zwei Aldehydmolecüle zu *Aldol* zu *condensiren* vermögen, so verbinden sich Aldehyd oder Chloral mit Aceton zu Hydracetylaceton und Trichlorhydracetylaceton (s. d.):



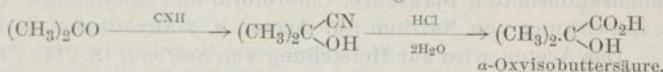
Auch mit anderen Aldehyden lässt sich Aceton condensiren, ohne dass es gelingt, die zunächst sich bildenden Ketonalkohole festzuhalten. Es spaltet sich sofort Wasser ab und es entstehen ungesättigte Verbindungen, entsprechend der Condensation von zwei Molecülen Aldehyd zu *Crotonaldehyd*. So vereinigen sich zwei Molecüle Aceton bei Gegenwart wasserentziehender Mittel unmittelbar unter Wasserabspaltung zu Mesityloxyd (S. 217), das sich mit einem dritten Molecül Aceton zu Phoron (S. 217) condensirt. Die zunächst entstehenden Ketonalkohole waren nicht fassbar:



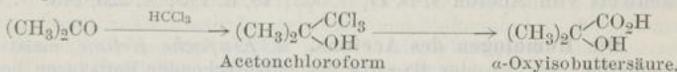
2) Mit concentrirter Schwefelsäure gehen Aceton und einige andere Ketone von geeigneter Constitution in symmetrische trialkylirte Benzolkohlenwasserstoffe über, wahrscheinlich unter Zwischenbildung alkylirter Acetylene (S. 93). Aceton liefert Mesitylen:



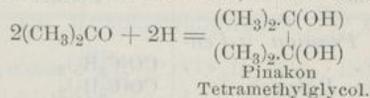
3) Wie die Aldehyde, so verbinden sich die Ketone mit Cyanwasserstoff zu *Oxycyaniden* oder *Cyanhydrinen*, den Nitrilen von α -Oxysäuren, welche im Anschluss an die α -Oxysäuren abgehandelt werden, die man mittelst Salzsäure daraus gewinnen kann:



4) Auch Chloroform vermag sich an Aceton bei Gegenwart von Aetznatron zu addiren und das sog. Acetonchloroform zu liefern, das als Abkömmling der aus ihm darstellbaren α -Oxyisobuttersäure bei dieser abgehandelt wird:



5) Durch nascirenden Wasserstoff ergeben die Ketone neben den secundären Alkoholen (S. 209) die Pinakone, also ditertiäre Glycole:



Aceton, Dimethylketon [*Propanon*] CH_3COCH_3 , Sdep. $56,5^\circ$, ist isomer mit *Propylaldehyd*, *Propylenoxyd*, *Trimethylenoxyd* und *Allylalkohol*. Es findet sich in geringen Mengen im Blut und im normalen Harn; in grösserer Menge im Harn der Diabetiker (*Acetonurie*), in dem es durch Spaltung primär gebildeter Acetessigsäure zu entstehen scheint. Ferner tritt es bei der trockenen Destillation von *Weinsäure*, *Citronensäure* (s. d.), *Zucker*, *Cellulose* (*Holz*) auf; es findet sich daher im rohen *Holzgeist* (S. 119). Man gewinnt es technisch durch Destillation von Calciumacetat oder aus rohem Holzgeist.

Es entsteht ferner: Durch Oxydation von Isopropylalkohol, Isobuttersäure, α -Oxyisobuttersäure. Durch Erhitzen von Chloracetol und Bromacetol $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$ mit Wasser auf $160-180^\circ$, sowie von β -Chlor- und β -Brompropylen $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CH}_2$ mit Wasser auf 200° . In letzterem Fall geht der wohl zunächst gebildete Alkohol: $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$ unter intramolecularer Atomverschiebung in Aceton über (S. 45). In ähnlicher Weise entsteht Aceton auch aus Allylen $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ durch Einwirkung von Schwefelsäure oder HgBr_2 bei Gegenwart von Wasser (S. 192). Ferner bildet es sich bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid, vgl. die allgemeinen Bildungsmethoden der Ketone S. 206.

Das Aceton ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,7920 (20°). Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether; aus der wässrigen Lösung kann es durch Calciumchlorid oder Pottasche wieder abgeschieden werden. Es ist für viele Kohlenstoffverbindungen ein vortreffliches Lösungsmittel. Die wichtigsten Reactionen des Acetons sind bereits bei den Umwandlungen der Ketone S. 208 erörtert, also sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, gegen Oxydationsmittel, Amylnitrit, Schwefelwasserstoff, Mercaptane und Salzsäure, Alkalibisulfit, Ammoniak, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Phosphorpentachlorid, Halogene, Condensationsmittel, Blausäure, Chloroform und Alkalilauge. Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aceton s. β -Allylalkohol S. 135.

Das Aceton wird zur Herstellung von *Sulfonal* (S. 214), *Chloroform* (S. 230) und *Jodoform* (S. 231) verwendet. Die Jodoformbildung dient auch zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Aceton (B. 13, 1002; 14, 1948; 17, R. 503). Ueber andere Reactionen zum Nachweis von Aceton s. B. 17, R. 503; 18, R. 195; A. 223, 143.

Die Homologen des Acetons. a. *Einfache Ketone*, meist durch Destillation der Ca- oder Ba-salze der entsprechenden Fettsäuren bereitet.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Diaethylketon, <i>Propion</i> [<i>3-Pentanon</i>]	$\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—	103°
Di-n-Propylketon, <i>Butyron</i>	$\text{CO}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	—	144°
Di-isopropylketon, <i>Tetramethylacetone</i>	$\text{CO}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	—	124°
n-Capron	$\text{CO}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$	14,6°	226°
Tetraaethylacetone	$\text{CO}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	—	203°
Oenanthon	$\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	30°	263°
Caprylon	$\text{CO}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$	40°	—
Caprion	$\text{CO}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	48°	—
Lauron	$\text{CO}(\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$	69°	—
Myriston	$\text{CO}(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2$	76°	—
Palmiton	$\text{CO}(\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2$	83°	—
Stearon	$\text{CO}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$	88°	—

Das Diaethylketon entsteht auch aus Kohlenoxyd und Kaliumaethyl (S. 182). Tetramethyl- und Tetraaethylacetone sind als Spaltungsproducte des *Pentamethyl-* beziehungsweise *Pentaaethylphloroglucins* (s. d.) erhalten worden, bei der Oxydation dieser Verbindungen durch den Sauerstoff der Luft (B. 25, R. 504).

b. *Gemischte Ketone*. Die meisten dieser Ketone stellt man am zweckmässigsten durch Destillation der Baryumsalze der entsprechenden Fettsäuren mit Baryumacetat dar (S. 186, 206).

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Methylaethylketon [<i>Butanon</i>]	$\text{CH}_3\text{CO.C}_2\text{H}_5$	—	81°
Methylpropylketon [<i>2-Pentanon</i>]	$\text{CH}_3\text{CO.C}_3\text{H}_7$	—	102°
Methylisopropylketon [<i>Methylbutanon</i>]	$\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{CH}_3)_2$	—	96°
Pinakolin , <i>Methyltertiärbutylketon</i>	$\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{CH}_3)_3$	—	106°
Methyloenanthon, <i>Methylhexylketon</i>	$\text{CH}_3\text{CO.C}_6\text{H}_{13}$	—	171°
Methylnonylketon	$\text{CH}_3\text{CO.C}_9\text{H}_{19}$	+15°	225°
Methyldecyketon	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{10}\text{H}_{21}$	21°	247°
Methylundecylketon aus Laurinsäure	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{11}\text{H}_{23}$	28°	263°
Methyldodecyketon	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{12}\text{H}_{25}$	34°	(207°)
Methyltridecyketon aus Myristinsäure	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{13}\text{H}_{27}$	39°	(224°)
Methyltetradecylketon	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{14}\text{H}_{29}$	43°	(231°)
Methylpentadecylketon aus Palmitinsäure	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{15}\text{H}_{31}$	48°	(244°)
Methylhexadecylketon aus Margarinsäure	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{16}\text{H}_{33}$	52°	(252°)
Methylheptadecylketon aus Stearinsäure	$\text{CH}_3\text{CO.C}_{17}\text{H}_{35}$	55°	(265°)

Die eingeklammerten Siedepunkte sind unter 100 mm Druck bestimmt.

Das **Pinakolin** entsteht aus dem Pinakon genannten Hexylen-glycol, dem Tetramethylglycol $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, durch Wasserentziehung, ferner aus Trimethylacetylchlorid und Zinkmethyl (S. 206). Durch Oxydation mit Chromsäure zerfällt es in Trimethyllessigsäure und Ameisensäure, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Trimethylbrenztraubensäure über (s. d.). Durch Reduction liefert es Pinakolyalkohol (S. 132). Aus *homologen Pinakonen* sind homologe Pinakoline erhalten worden, so aus *Methylaethylpinakon* $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH}) \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

das Aethyl-tertiärmylketon $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C.CO.C}_2\text{H}_5$, Sdep. 150°.

Das **Methylnonylketon** bildet den Hauptbestandtheil des Rautenöls aus *Ruta graveolens*, dem es durch Schütteln mit einer conc. Natriumbisulfatlösung entzogen werden kann.

Halogensubstitutionsproducte der Ketone, bes. des Acetons.

Monochloraceton $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$, Sdep. 119°, entsteht durch Einleiten von Chlor in kaltes Aceton (B. 20, R. 48; 25, 2629), am besten bei Gegenwart von Marmor (B. 26, 597); seine Dämpfe greifen die Augen heftig an. **α -Dichloraceton** $\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$, Sdep. 120°, durch Chloriren von Aceton und aus Dichloracetessigsäure (B. 15, 1165). **β -Dichloraceton** $\text{ClCH}_2\text{CO.CH}_2\text{Cl}$, Schmp. 45°, Sdep. 172—174°, aus **α -Dichlorhydrin** $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ (s. d.) durch Oxydation mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure. Höhere Chloracetone s. B. 20, R. 48. Hervorgehoben sei noch das **symmetrische Tetrachloraceton** $\text{Cl}_2\text{CH.COCHCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, Schmp. 48—49°, entsteht durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Chloranilsäure (B. 21, 318) und Triamidophenol (B. 22, R. 666) oder von Chlor auf Phloroglucin (B. 22, 1478).

Perbromaceton $\text{CBr}_3\text{CO.CBr}_3$, Schmp. 110—111°, aus Triamidophenol (B. 10, 1147) und aus Bromanilsäure (B. 20, 2040; 21, 2441), Brom und Wasser.

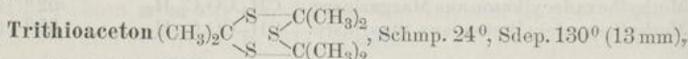
Jodaceton $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{J}$, stechend riechendes Oel, entsteht aus Aceton mit Jod und Jodsäure (B. 18, R. 330). **β -Dijodaceton** $\text{CH}_2\text{J.CO.CH}_2\text{J}$, aus Aceton und Chlorjod.

β -Chlorisobutylmethylketon $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ und Di- β -chlorisobutylketon $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ sind die leicht zeretzlichen Additionsproducte von *Mesityloxyd* beziehungsweise *Phoron* und Salzsäure. ω -Brombutylmethylketon s. *Acetobutylalkohol*.

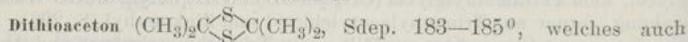
γ -Dibromketone entstehen aus *Oxetonen* (s. d.) durch Addition von 2HBr, z. B. γ -Dibrombutylketon $(\text{CH}_3\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CO}$, aus Dimethyloxeton und 2HBr oder aus Diallylaceton (S. 218) durch Addition von 2HBr.

Geschwefelte Abkömmlinge der Grenzketone.

A. Thioketone und ihre Sulfone. Bei der Einwirkung von *Schwefelwasserstoff* auf ein kaltes Gemisch von Aceton und conc. Salzsäure entsteht zunächst eine flüchtige Verbindung von höchst widerlichem, sich unglaublich rasch verbreitendem Geruch, wahrscheinlich das einfache Thioceton, das nicht näher untersucht ist. Als Endergebniss der Reaction wird das

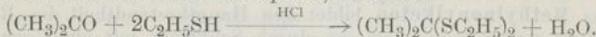


erhalten. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in das *Trisulfonacetone* $[(\text{CH}_3)_2\text{CSO}_2]_3$, Schmp. 302° , über, durch Destillation unter gewöhnlichem Druck verwandelt es sich in



durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Aceton entsteht und durch Oxydation in *Disulfonacetone* $[(\text{CH}_3)_2\text{CSO}_2]_2$, Schmp. $220\text{--}225^\circ$, übergeht.

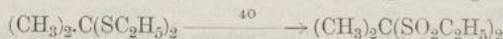
B. Mercaptole und ihre Sulfone. Während den *Acetalen* entsprechende Ketonabkömmlinge nicht bekannt geworden sind, lassen sich die den *Mercaptalen* entsprechenden Ketonabkömmlinge, die sog. *Mercaptole*, auf dieselbe Weise, am besten nämlich durch Einwirkung von Salzsäure auf Ketone und Mercaptane, darstellen:



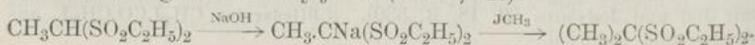
Sie sind wie die Mercaptale unangenehm riechende Flüssigkeiten.

Acetonaethylmercaptopol, *Dithioaethyl dimethylmethan* $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. $190\text{--}191^\circ$, wird aus Mercaptan oder, um den unerträglichen Geruch des Mercaptans zu vermeiden, aus aethylthioschwefelsaurem Natrium (S. 153) und Salzsäure dargestellt. Es verbindet sich mit Jodmethyl (B. 19, 1787; 22, 2592). Aus einer Reihe einfacher und gemischter Ketone sind auf diese Weise die entsprechenden Mercaptole bereitet und meist durch Oxydation in die entsprechenden Sulfone verwandelt worden, von denen einige medicinische Verwendung gefunden haben.

Sulfonal, *Acetondiaethylsulfon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 126° , wurde von Baumann entdeckt und von Kast 1888 als wirksames Schlafmittel in den Arzneischatz eingeführt. Es entsteht aus dem Acetonmercaptopol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat:



und aus dem *Aethylidendiaethylsulfon* (S. 201) durch Behandlung mit Natronlauge und Methyljodid (A. 253, 147):



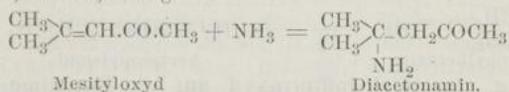
Trional, *Methylaethylketon-diaethylsulfon*, *Diaethylsulfonmethylaethylmethan* $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 75°; Tetronal, *Propiondiaethylsulfon* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 85°; Propiondimethylsulfon $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$, Schmp. 132—133°, und andere „Sulfonate“ werden entsprechend wie das Sulfonal bereitet und wirken ähnlich, während Acetondimethylsulfon $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$, welches keine Aethylgruppe enthält, nicht mehr wie Sulfonal wirkt.

C. **Oxysulfonsäuren der Ketone.** Die Alkalisalze der Oxysulfonsäuren der Ketone liegen in den additionellen Verbindungen der Ketone mit Alkalibisulfiten vor, vgl. z. B. acetonoxy-sulfonsaures Natrium $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{OH} \end{matrix}$ S. 209.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Ketone.

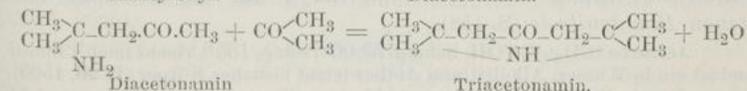
A. **Nitroverbindungen:** Pseudonitrole (S. 158) und Mesodinitroparaffine (S. 159) sind früher im Anschluss an die Mononitroparaffine abgehandelt worden.

B. **Ammoniak und Aceton** (Heintz, A. 174, 133; 198, 42): Bei der Einwirkung von NH_3 auf Aceton entstehen zwei Basen: Diacetonamin und Triacetonamin. Man kann annehmen, dass durch das Ammoniak das Aceton condensirt wird, wie dies die Alkalien und Erdalkalien vermögen, und sich intermediär entstandenes Acetonammoniak mit Aceton oder Ammoniak mit *Mesityloxyd* zu Diacetonamin verbinden, das durch weitere Behandlung mit Aceton in Triacetonamin, mit Aldehyden in Vinyl-diacetonamin (B. 17, 1788), mit Cyanessigestern in ein δ -Lactam (B. 26, R. 450) übergeht:



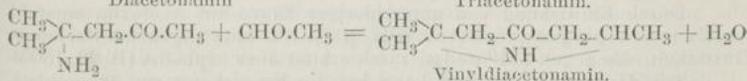
Mesityloxyd

Diacetonamin.



Diacetonamin

Triacetonamin.



Vinyl-diacetonamin.

Das **Diacetonamin** bildet eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die beim Destilliren in Mesityloxyd und NH_3 gespalten wird; umgekehrt verbinden sich Mesityloxyd und NH_3 wieder zu Diacetonamin (B. 7, 1387). Es reagirt stark alkalisch und stellt eine Amidbase dar, die mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze liefert. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das HCl-Salz entsteht Diacetonalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}\text{CH}_3$ (s. d.), welcher durch Abspaltung von Wasser in Mesityloxyd übergeht. Harnstoffderivate des Diacetonamins s. B. 27, 377.

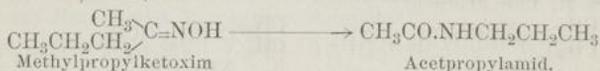
Durch Oxydation mittelst Chromsäuremischung entstehen aus Diacetonamin Amidoisobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (Propalanin) und Amidoisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Das **Triacetamin** krystallisirt wasserfrei in Nadeln, die bei 39,6° schmelzen; mit 1 Mol. Wasser bildet es grosse quadratische Tafeln, die bei 58° schmelzen. Es ist eine Imidbase (S. 160), die schwach alkalisch reagirt; bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht die Nitrosoaminverbindung $C_9H_{16}ON.NO$, die bei 73° schmilzt und mit Natronlauge gekocht Phoron liefert. Durch Salzsäure wird aus der Nitrosoverbindung wieder Triacetamin regenerirt.

Aus dem Triacetamin entsteht durch Aufnahme von 2H, indem die CO Gruppe in CH.OH verwandelt wird, ein Alkamin $C_9H_{18}NO$, das als Tetramethyl-ketopiperidin aufzufassen ist. Letzteres bildet durch Entziehung von Wasser die Base $C_9H_{17}N$, Triacetamin, welche dem Tropidin $C_8H_{13}N$ nahe steht (B. 16, 2236; 17, 1788).

C. Ketoxime (V. Meyer).

Die Ketoxime bilden sich im allgemeinen etwas schwieriger als die Aldoxime. Es ist meist vortheilhaft, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung zur Anwendung zu bringen (B. 22, 605; A. 241, 187). In ihren Eigenschaften sind sie den Aldoximen sehr ähnlich. Sie werden wie diese durch Säuren in ihre Generatoren gespalten und durch Natriumamalgam und Essigsäure in *primäre Amine* (S. 162) übergeführt. Von den Aldoximen unterscheiden sie sich charakteristisch durch ihr Verhalten gegen Säurechloride oder Essigsäureanhydrid, indem sie theils Säureester geben, theils durch diese Reagentien und durch HCl in Eisessig, in Säureamide umgewandelt werden (sog. Beckmann'sche Umlagerung, B. 20, 506, 2580; vgl. auch B. 24, 4018):



Durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die Ketoxime entstehen *Pseudonitrole* (S. 158).

Acetoxim ($\text{CH}_3)_2\text{C:NOH}$, Schmp. 59-60°, Sdep. 135°, riecht nach Chloral und ist ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Körper (B. 20, 1505).

Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Acetoxim entsteht der Unterchlorigsäure-ester $(\text{CH}_3)_2\text{C:N.OCl}$, eine angenehm riechende Flüssigkeit, die gegen 134° siedet, rasch erhitzt aber explodirt (B. 20, 1505).

Sein Hydroxylwasserstoff kann bei der Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden durch Säureradicale ersetzt werden (B. 24, 3537). Mittelst Natriumalkoholat entsteht die Na-Verbindung, welche mit Alkylhaloïden Alkyläther $(\text{CH}_3)_2\text{C:N.OR}$ bildet; letztere zerfallen beim Kochen mit Säuren in Aceton und alkylierte Hydroxylamine NH_2OR (B. 16, 170). Die höheren Acetoxime zeigen ein ganz analoges Verhalten.

Methyläthylketoxim, Sdep. 152—153°. **Methyl-n-propylketoxim**, angenehm riechendes Oel. **Methyl-isopropylketoxim**, Sdep. 157—158°. **Methyl-normalbutylketoxim**, Sdep. 185°. **Methyltertiärbutylketoxim**, Schmp. 74—75°. **n-Butyronoxim**, Sdep. 190—195°. **Isobutyronoxim**, Schmp. 6—8°, Sdep. 181—185°. **Methylnonylketoxim**, Schmp. 42°. **Caprylonoxim**, Schmp. 20°. **Nonylonoxim**, Schmp. 12°. **Lauronoxim** ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}$) $_2\text{C:N.OH}$, Schmp. 39—40°. **Myriston-**

oxim (C.
59°.

stehen
schon in
gehen (

B.
methylene
Bismethy

513; 21

wirkung
Phenylh
Kupferl
Aldehyd

bis 208

mittelba
aus 1,3-

chend v
Kochen
CHCl₂C
chlorac
(B. 25,

riechend
28°, Sd

wassere
wende

Die zun
und (CH

und Me
entsteht

amin (

mit ver
Wasser

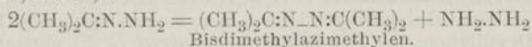
Mesityl
Hydrox

der es
Aceton

oxim (C₁₃H₂₇)₂C:N.OH, Schmp. 51°. **Palmitonoxim** (C₁₅H₃₁)₂C:N.OH, Schmp. 59°. **Stearonoxim** (C₁₇H₃₅)₂C:N.OH, Schmp. 62—63°.

D. Ketazine (Curtius und Thun).

Bei der Einwirkung von überschüssigem Hydrazin auf Ketone entstehen die unbeständigen secundären unsymmetrischen Hydrazine, die schon in der Kälte in die gegen Alkalien sehr beständigen Ketazine übergehen (B. 25, R. 80):



Bisdimethylazimethylen [(CH₃)₂C:N]₂, Sdep. 131°; **Bismethyläthylazimethylen**, Sdep. 168—172°; **Bismethylpropylazimethylen**, Sdep. 195—200°; **Bismethylhexylazimethylen**, Sdep. 290°; **Bisdiaethylazimethylen**, Sdep. 190—195°.

E. **Ketonphenylhydrazone** (E. Fischer, B. 16, 661; 17, 576; 20, 513; 21, 984). Die Phenylhydrazone der Ketone entstehen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketone. Man versetzt so lange das Phenylhydrazin mit dem Keton, bis eine Probe des Gemisches alkalische Kupferlösung nicht mehr reducirt. Sie verhalten sich ähnlich wie die Aldehydphenylhydrazone (S. 204).

Acetonphenylhydrazon (CH₃)₂C:N₂HC₆H₅, Schmp. 16°, Sdep. 165° (91 mm).

Methyl-n-propylketonphenylhydrazon (CH₃)(C₃H₇)C:N₂HC₆H₅, Sdep. 205 bis 208° (100 mm).

Olefin- und Diolefinketone.

Derartige Verbindungen sind durch Condensation von Aceton unmittelbar erhalten worden: Mesityloxyd und Phoron (S. 210), sowie aus 1,3-Ketonalkoholen durch Abspaltung von Wasser.

Aethylidenaceton CH₃CH=CH.COCH₃, Sdep. 122°, riecht ähnlich stehend wie Crotonaldehyd und entsteht aus *Hydracetylaceton* (s. d.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (B. 25, 3166). **Heptachloräthylidenaceton** CHCl₂CCl=CCL.CO.CCl₃, Sdep. 182—185° (13—15 mm), wurde aus *Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure* durch Erhitzen mit Wasser erhalten (B. 25, 2695).

Mesityloxyd (CH₃)₂C=CH.CO.CH₃, Sdep. 130°, eine pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit, und **Phoron** (CH₃)₂C=CH.CO.CH=C(CH₃)₂, Schmp. 28°, Sdep. 196°, entstehen nebeneinander beim Behandeln von Aceton mit wasserentziehenden Mitteln, wie ZnCl₂, CaO, SO₄H₂ und HCl. Am besten wendet man HCl an, mit dem man Aceton unter guter Kühlung sättigt. Die zunächst entstandenen Salzsäureadditionsproducte (CH₃)₂CCL.CH₂.COCH₃ und (CH₃)₂CCL.CH₂.CO.CH₂.CCL(CH₃)₂ werden durch Alkalilauge zersetzt und Mesityloxyd und Phoron durch Destillation getrennt. Mesityloxyd entsteht auch durch Erhitzen von *Diacetonalkohol* (s. d.) und *Diacetonamin* (S. 215) für sich, ferner neben Aceton durch Erhitzen von Phoron mit verdünnter Schwefelsäure, durch die es schliesslich ebenfalls unter Wasseraufnahme in zwei Moleküle Aceton gespalten wird (A. 180, 1). Das Mesityloxyd addirt zwei, das Phoron vier Atome Brom, beide liefern mit Hydroxylamin Oxime.

Geschichte. Das Mesityloxyd wurde 1838 von Kane entdeckt, der es neben Mesitylen durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Aceton erhielt. Kane betrachtete das Aceton damals als Alkohol und

nannte es *Mesitylkohol*. In dem Mesityloxyd und Mesitylen (s. d.) glaubte er Verbindungen gefunden zu haben, die sich zu dem Mesitylalkohol oder Aceton verhalten wie Aethyläther oder Aethyloxyd und Aethylen zu Aethylalkohol. Kekulé entwickelte die später von Claisen begründete Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$ für das Mesityloxyd. Das Phoron wurde von Baeyer entdeckt und die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ von Claisen aufgestellt (A. 180, 1).

3-Isopropylallyl-methylketon $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$, Sdep. 173 bis 174°, ist eine durchdringend nach Amylacetat riechende Flüssigkeit, die durch Destillation von *Cineolsäureanhydrid* (s. d.) entsteht und mit Chlorzink behandelt in *m-Dihydroxytol* (s. d.) übergeht (A. 258, 323). **Isoamylidenacetone** $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$, Sdep. 180° (B. 27, R. 121).

Diallylacetone $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COCH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}_2$, Sdep. 116° (70 mm), entsteht aus Diallyl-acetondicarbonsäureester (vgl. Oxetone).

Pseudoionon $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}.\text{COCH}_3$, Sdep. 143—145° (12 mm) entsteht aus Citral (S. 205) und Aceton. Es verwandelt sich, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, in Jonon, ein mit dem Irisaroma isomeres hydroaromatisches Keton, das auch sehr ähnlich wie das Irisaroma riecht (B. 26, 2699).

4. Einbasische Säuren, Monocarbonsäuren.

Die Carbonsäuren sind durch die Carboxyl genannte Atomgruppe $-\text{CO}.\text{OH}$ gekennzeichnet, in welcher der Wasserstoff durch Metalle und Alkoholradicale unter Bildung von Salzen und Estern ersetzt werden kann. Sie können mit den Sulfosäuren (S. 152) verglichen werden.

Nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Carboxyle, durch welche die Basicität der Carbonsäuren bedingt wird, unterscheidet man ein-, zwei-, dreibasische Säuren u. s. w. oder Mono-, Di- und Tri- u. s. w. Carbonsäuren:

$\text{CH}_3.\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$
Essigsäure	Malonsäure	Tricarballysäure
einbasisch	zweibasisch	dreibasisch.

Die einbasischen gesättigten Säuren können als Verbindungen der Carboxylgruppe mit den Alkylradicalen aufgefasst werden und werden gewöhnlich als Fettsäuren bezeichnet, sie entsprechen den gesättigten Alkoholen und Aldehyden. Durch Austritt von 2 oder 4 Atomen Wasserstoff leiten sich von ihnen die ungesättigten Säuren der Acrylsäure- und Propiolsäure-reihe ab, welche den ungesättigten Alkoholen und Aldehyden entsprechen.

Man unterscheidet:

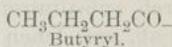
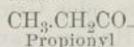
A. Paraffinmonocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ Ameisensäure- oder Essigsäurereihe,

B. Olefinmonocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ Oelsäure- oder Acrylsäurereihe,

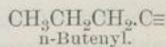
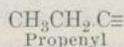
C. Acetylenmonocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$ Propiolsäurereihe,
 D. Diolefinarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Nomenclatur. Die Namen sämtlicher Carbonsäuren endigen auf „säure“: Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. Die „Genfer Nomenclatur“ (S. 48) leitet die Namen der Carbonsäuren, wie die der Alkohole (S. 112), Aldehyde (S. 188) und Ketone (S. 207) von den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ab, also Ameisensäure = [*Methansäure*], Essigsäure = [*Aethansäure*] u. s. w.

Als Radical der Säure bezeichnet man den mit der Hydroxylgruppe verbundenen Rest:



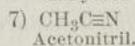
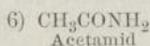
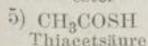
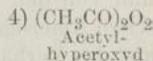
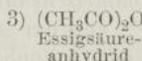
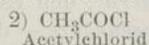
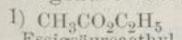
Die Namen der in den Säureradicalen mit Sauerstoff verbundenen dreierwerthigen Kohlenwasserstoffreste bezeichnet man durch Einschlebung der Silbe „en“ in den Namen des entsprechenden Alkoholradicals:



Die Gruppe $CH\equiv$ nennt man indessen nicht nur Methenylgruppe, sondern auch Methingruppe.

Uebersicht über die Abkömmlinge der Monocarbonsäuren.

Durch Veränderung der Carboxylgruppe leiten sich zahlreiche Körperklassen von einer Säure ab, von denen bei den Fettsäuren nur die Salze in unmittelbarem Anschluss an jede Säure abgehandelt werden. Die anderen Körperklassen werden nach den Fettsäuren für sich besprochen, es sind: 1) die beim Ersatz des Wasserstoffs der Carboxylgruppe durch Alkoholradicale entstehenden Ester (S. 249). Die Verbindungen der Säureradicalen mit Halogenen, besonders mit Chlor: 2) die Chloride (*Bromide* und *Jodide*) der Säuren (S. 253). Die Verbindungen der Säureradicalen mit O: 3) die Säureanhydride (S. 256); mit O_2 : 4) die Säurehyperoxyde (S. 257); mit SH: 5) die Thiosäuren (S. 257); mit NH_2 : 6) die Säureamide (S. 258) und 7) die Säurenitrile (S. 261). Von der Essigsäure leiten sich daher ab:



Neben die Säureamide und Nitrile stellen sich: 8) Amidchloride (S. 264), 9) Imidchloride (S. 264), 10) Imidoäther (S. 265), 11) Thioamide (S. 265), 12) Amidine (S. 265), 13) Hydroxamsäuren (S. 266), 14) Nitrolsäuren (S. 157), 15) Amidoxime (S. 266).

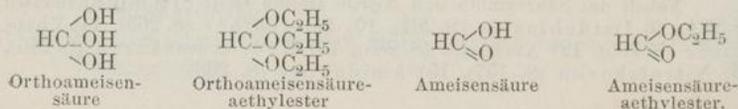
- | | | |
|---|--|--|
| 8) $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{NH}_2$
Acetamidchlorid
unbeständig | 9) $\text{CH}_3\text{CCl:NH}$
Acetimidchlorid
unbeständig | 10) $\text{CH}_3\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \end{matrix}$
Acetimidäthyl-
äther |
| 11) $\text{CH}_3\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{S} \end{matrix}$
Thioacetamid | 12) $\text{CH}_3\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \end{matrix}$
Acetamidin | 13) $\text{CH}_3\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NOH} \end{matrix}$
Acethydroxamsäure |
| 14) $\text{CH}_3\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{NOH} \end{matrix}$
Aethylnitrosäure (S. 157) | 15) $\text{CH}_3\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N.OH} \end{matrix}$
Acetamidoxim. | |

Ferner leiten sich von einer Carbonsäure durch Ersatz der Wasserstoffatome des mit der Carboxylgruppe verbundenen Radicals durch substituierende Atome oder Gruppen zahlreiche Verbindungen ab, von denen nur die Halogensubstitutionsproducte im Anschluss an die oben aufgezählten Umwandlungsproducte der Fettsäuren abgehandelt werden.

Aus allen diesen Abkömmlingen lassen sich durch einfache Reactionen die Fettsäuren selbst wiedergewinnen.

In der Einleitung zu den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen der Methankohlenwasserstoffe wurde bereits angedeutet, dass man Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren als Anhydride nicht existenzfähiger zweisäuriger bezw. dreisäuriger Alkohole auffassen kann, bei denen die Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen würden (S. 109). Bei den Aldehyden war an diese Auseinandersetzung zu erinnern, denn es waren z. B. in den Acetalen Aether dieser in freiem Zustand gewöhnlich nicht existenzfähigen Glycole und im Chloralhydrat ein solches Glycol selbst zu beschreiben. Auch die den Carbonsäuren entsprechenden dreisäurigen Alkohole sind nicht existenzfähig, aber Aether derselben sind ebenfalls bekannt. Man hat für die hypothetischen dreisäurigen Alkohole, als deren Anhydride die Carbonsäuren zu betrachten sind, einen besonderen Namen eingeführt: man nennt sie die den Carbonsäuren entsprechenden Orthosphären, sich damit an die Bezeichnung der dreibasischen Phosphorsäure als *Orthophosphorsäure* $\text{PO}(\text{OH})_3$ anlehnd (A. 139, 114; J. (1859), 152; B. 2, 115).

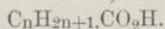
Man spricht also von der „*hypothetischen Orthoameisensäure*“ und von den „*Orthoameisensäureestern*“, den Estern der „dreibasischen Ameisensäure“, von der *Ameisensäure* — die man im Hinblick auf das Verhältniss der Orthophosphorsäure zur *Metaphosphorsäure* $\text{PO}(\text{OOH})$ als *Metaameisensäure* bezeichnen könnte — und den *Ameisensäureestern*:



Das der Orthoameisensäure entsprechende Chlorid, Bromid und Jodid ist das *Chloroform*, das *Bromoform* und das *Jodoform*.

Nur bei der Ameisensäure beanspruchen die *Orthosäurederivate* eine besondere Bedeutung, sie werden im Anschluss an die Abkömmlinge der gewöhnlichen Ameisensäure abgehandelt. Die Namen der in den Orthosäuren angenommenen Reste der Alkoholradicale werden aus den Namen der Alkyle durch Einschlebung der Silbe „en“ gebildet: $\text{CH}\equiv$ Methenyl (oder Methin), $\text{CH}_2\equiv$ Aethenyl (S. 219).

A. Einbasische gesättigte Säuren, Paraffinmonocarbonsäuren



Das erste Glied der Reihe ist die Ameisensäure H.COOH . Diese Säure unterscheidet sich von den sämtlichen homologen und den ungesättigten Monocarbonsäuren dadurch, dass sie nicht nur den Charakter einer einbasischen Carbonsäure, sondern auch den eines Aldehydes zeigt. Man könnte sie als *Oxyformaldehyd* $\text{HO.C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ bezeichnen, wenn man den Aldehydcharakter im Namen zum Ausdruck bringen wollte. Im chemischen Verhalten steht sie der *Glyoxylsäure* $\text{CHO.CO}_2\text{H}$ (s. d.) näher als der Essigsäure. Vor der Essigsäure und ihren Homologen soll daher die Ameisensäure mit ihren Abkömmlingen betrachtet werden.

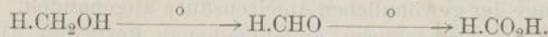
Die Ameisensäure und ihre Abkömmlinge.

Nicht nur der aldehydische Charakter zeichnet die Ameisensäure vor der Essigsäure und ihren Homologen aus, sondern auch das Fehlen eines dem Acetylchlorid (s. d.) und Essigsäureanhydrid (s. d.) entsprechenden Chlorides und Anhydrides. Dagegen entsteht aus der Ameisensäure durch Wasserentziehung das *Kohlenoxyd*, eine Umwandlung, wie sie keine der höheren Homologen zeigt. Das Nitril (S. 224) der Ameisensäure, die *Blausäure* oder *Cyanwasserstoffsäure*, zeigt abweichend von den indifferenten Nitrilen der Homologen den Charakter einer Säure. Die Ameisensäure ist eine 12mal stärkere Säure als die Essigsäure, wie die aus dem elektrischen Leitvermögen abgeleiteten Affinitätsconstanten zeigen (Ostwald).

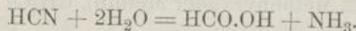
Als Anhang schliessen wir der Ameisensäure das Kohlenoxyd CO und dessen stickstoffhaltigen Abkömmlinge, die sog. *Isocyanitrile* oder *Carbylamine* $\text{C}=\text{N}-\text{R}'$ an.

Ameisensäure HCO.OH , *Acidum formicicum*, findet sich im freien Zustande in den Ameisen, in den Raupen des Processionsspinners: *Bombyx processionea*, den Brennesseln, Fichtennadeln

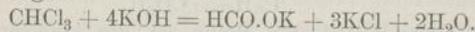
und in verschiedenen thierischen Secreten (Schweiss), und kann durch Destillation dieser Substanzen mit Wasser gewonnen werden. Künstlich entsteht sie 1) Durch Oxydation des ihr entsprechenden primären Methylalkohols und des Formaldehydes:



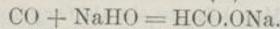
2) Durch Erhitzen von Cyanwasserstoff, dem Nitril der Ameisensäure, mit Alkalien oder Säuren:



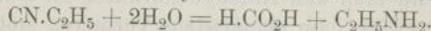
3) Aus Chloroform (Dumas) und aus Chloral (Liebig) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge:



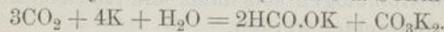
Bemerkenswerth ist 4) die directe Bildung von Salzen der Ameisensäure durch Einwirkung von CO auf conc. Kalilauge bei 100°, oder leichter auf Natronkalk bei 200–220° (Berthelot, A. 97, 125; Geuther, A. 202, 317; Merz und Tibiriçá, B. 13, 718):



5) Aus Isocyaniden oder Carbylaminen durch Säuren (S. 233):



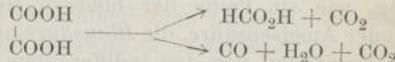
6) Durch Reduction von Kohlensäure bei der Einwirkung von feuchtem Kohlendioxyd auf Kalium (Kolbe u. Schmitt, A. 119, 251):



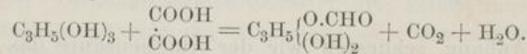
Aehnlich werden Ammoniumcarbonat und wässrige Lösungen primärer Carbonate von Natriumamalgam, ferner Zinkcarbonat von Kalilauge und Zinkstaub zu Formiaten reducirt.

7) Gewöhnlich stellt man die Ameisensäure aus Oxalsäure dar, am besten durch Erhitzen mit Glycerin (Berthelot).

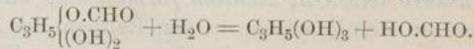
Erhitzt man Oxalsäure für sich, so zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure, oder Kohlenoxyd und Wasser, wobei die letztere Zersetzung vorwiegt:



Erhitzt man dagegen die Oxalsäure ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) mit Glycerin auf 100–110° in einem Destillationsapparat, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung zunächst *Mono*- (und *Di*-) *formin*, d. h. der *Monoameisensäureester des Glycerins*:



Bei weiterem Eintragen krystallisirter Oxalsäure spaltet sich letztere zunächst in wasserfreie Oxalsäure $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ und Wasser, welches das *Monoformin* in Glycerin und überdestillirende Ameisensäure zerlegt:



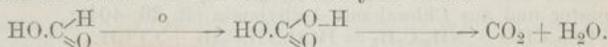
Man erhält so eine anfangs sehr verdünnte, später 56 pctige Amei-

sensäure: Wendet man gleich anfangs entwässerte Oxalsäure an, so erhält man eine 95–98 pctige Ameisensäure.

Um *wasserfreie Ameisensäure* darzustellen zerlegt man das aus der verdünnten Säure mit Bleioxyd oder Bleicarbonat erhaltene Bleiformiat bei 100° durch Schwefelwasserstoff, oder entwässert hochprocentige Ameisensäure mit B_2O_3 (B. 14, 1709).

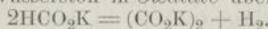
Die wasserfreie Ameisensäure schmilzt bei +8,6°, siedet bei 100,6° (760 mm) und zeigt bei 20° das spec. Gew. 1,22. Sie besitzt einen stechenden Geruch und erzeugt auf der Haut Blasen. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether und bildet mit Wasser ein Hydrat $4CH_2O_2 + 3H_2O$, das constant bei 107,1° (760 mm) siedet, unter Dissociation in Ameisensäure und Wasser.

Auf 160° erhitzt zerfällt die Ameisensäure in CO_2 und Wasserstoff. Die gleiche Zersetzung erleidet sie schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von pulverförmigem Rhodium, Iridium und Ruthenium, weniger leicht durch Platinschwamm. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zerfällt die Ameisensäure in *Kohlenoxyd* und Wasser. Aus der Aldehydnatur der Ameisensäure erklären sich ihre reducirenden Eigenschaften, ihre Fähigkeit aus Silberlösungen Silber, aus Quecksilberoxyd Quecksilber zu fällen, während sie selbst zu *Kohlensäure* oxydirt wird:

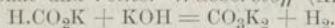


Formiate. Die Salze der Ameisensäure sind in Wasser leicht löslich mit Ausnahme des in 36 Theilen kalten Wassers löslichen Bleisalzes $(HCO_2)_2Pb$, das in glänzenden Nadeln krystallisirt, und des Silbersalzes HCO_2Ag , das sich am Licht rasch schwärzt.

Zersetzungen der Formiate. 1) Die Alkalisalze gehen bei 250° unter Entwicklung von Wasserstoff in *Oxalate* über:

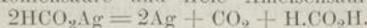


2) Durch Erhitzen von Kaliumformiat mit Kaliumhydroxyd entsteht Kaliumcarbonat und *reiner Wasserstoff* (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 38):



3) Das Ammoniumformiat geht beim Erhitzen auf 230° in *Formamid* über: $H.CO_2NH_4 \xrightarrow[230^\circ]{-H_2O} H.CONH_2$.

4) Das Silbersalz und Quecksilbersalz zersetzen sich beim Erwärmen in *Metall*, Kohlensäure und freie Ameisensäure:



5) Das Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit den Calciumsalzen der höheren Fettsäuren: *Aldehyde* (S. 186).

Die *Monochlorameisensäure* $CClO.OH$ wird als Chlorkohlensäure im Anschluss an die Kohlensäure beschrieben werden.

Ester der Ameisensäure: angenehm riechende Flüssigkeiten, entstehen 1) aus Ameisensäure Alkohol und Salzsäure oder Schwefel-

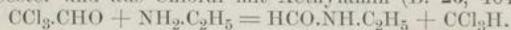
säure; 2) aus Natriumformiat und alkylschwefelsauren Salzen; 3) aus Glycerin, Oxalsäure und Alkoholen.

Ameisensäuremethylester Sdep. 32,5°. Ameisensäureäthylester Sdep. 54,5°. n-Propylester Sdep. 81°. n-Butylester Sdep. 107°. Höhere Ester s. A. 233, 253. Allylester Sdep. 82—83°. Der Ameisensäureäthylester dient zur Bereitung von künstlichem Rum und Arrak. Er dient zur Vereinigung der Formylgruppe mit organischen Radicalen: s. Formylacetone u. a. m.

Formamid HCONH₂, das *Amid der Ameisensäure* (vgl. Säureamide), wird 1) durch Erhitzen von Ammoniumformiat (S. 223) auf 230° (B. 12, 973; 15, 980), 2) durch Erhitzen von Aethylformiat mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, 3) durch Kochen von Ameisensäure mit Rhodanammonium (B. 16, 2291) gewonnen. Es bildet eine mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare dicke Flüssigkeit, die bei 192—195° C. unter theilweiser Zersetzung siedet. Bei raschem Erhitzen zerfällt es in CO und NH₃. Durch Phosphorsäureanhydrid entsteht aus ihm *Cyanwasserstoff*. Mit Chloral (S. 196) verbindet es sich zu Chloralformamid CCl₃.CH(OH)NHCHO, Schmp. 114—115°, das als Schlafmittel Verwendung findet.

Quecksilberoxyd löst sich in ihm unter Bildung von Quecksilberformamid (CHO.NH)₂Hg auf; eine schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, die zu subcutanen Injectionen Anwendung findet.

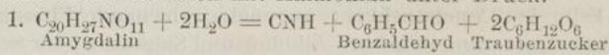
Aethylformamid HCO.NH.C₂H₅, Sdep. 199°, entsteht aus Ameisensäureester und aus Chloral mit Aethylamin (B. 26, 404):

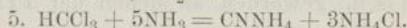
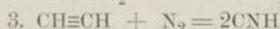
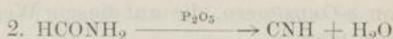


Formylhydrazin HCONHNH₂, Schmp. 54°.

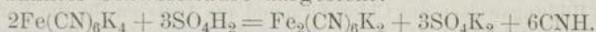
Cyanwasserstoff, *Blausäure*, *Formonitril* CNH, das *Nitril der Ameisensäure* (vgl. Säurenitrile), ist ein furchtbares Gift. Er findet sich in freiem Zustande in allen Theilen des javanischen Baumes *Pangium edule Reinw.* angehäuft (B. 23, 3548). Der Cyanwasserstoff bildet sich: 1) Aus *Amygdalin* (s. d.), einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glycosid, das in geeigneten Bedingungen unter Wasseraufnahme in Cyanwasserstoff, *Traubenzucker* und *Bittermandelöl* oder *Benzaldehyd* zerfällt (Liebig und Wöhler, A. 22, 1). Eine auf diese Weise erhaltene wässrige Lösung, die sehr wenig Blausäure enthält, ist als *aqua amygdalarum amararum* officinell; in ihr ist Blausäure der wirksame Bestandtheil.

2) Aus Formamid mit Phosphorsäureanhydrid. 3) Synthetisch aus einem Gemisch von Acetylen und Stickstoff beim Durchschlagen elektrischer Funken (Berthelot). 4) Aus Cyan und Wasserstoff unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladung. 5) Aus Chloroform durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck.





Der Cyanwasserstoff wird aus Metalleyaniden, besonders aus gelbem Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure dargestellt:

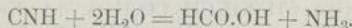


Der so erhaltenen wässrigen Blausäure wird durch Destillation über Chlorealcium oder Phosphorpentoxyd das Wasser entzogen.

Geschichte. Der Cyanwasserstoff wurde 1782 von Scheele entdeckt. Wasserfrei erhielt ihn Gay-Lussac 1811 im Verlaufe seiner berühmten Untersuchungen über das Radical Cyan. Er erkannte in der Cyanwasserstoff- oder Blausäure die Wasserstoffverbindung eines aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radicales, für welches er den Namen Cyanogène (*ζάβανος* blau, *γεννάω* hervorbringen) vorschlug.

Eigenschaften. Der wasserfreie Cyanwasserstoff ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,697 bei 18°, die bei -15° krystallinisch erstarrt und bei +26,5° siedet. Er besitzt einen eigenthümlichen, kratzenden, an Bittermandelöl erinnernden Geruch, und ist äusserst giftig. Er ist eine schwache Säure und färbt blauen Lackmus schwach röthlich. Seine Alkalisalze werden durch Kohlensäure zerlegt. Aehnlich den Halogenwasserstoffen reagirt er mit Metalloxyden unter Bildung von Metalleyaniden. Aus der Lösung von Silbernitrat fällt er Silbercyanid CNAg als weissen käsigen Niederschlag (Anorgan. Ch. 7. Aufl. S. 262).

Umwandlungen. 1) Die wässrige Blausäure zersetzt sich sehr leicht beim Stehen, unter Bildung von Ammoniumformiat und braunen Körpern; bei Gegenwart einer geringen Menge starker Säuren ist sie beständiger. Mit Mineralsäuren erwärmt, zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und Ammoniak:



2) Trockener Cyanwasserstoff vermag sich direct mit den gasförmigen Halogenwasserstoffen zu vereinigen (S. 229) zu krystallinischen Verbindungen; mit Salzsäure wahrscheinlich zu *Formimidchlorid* ($\text{H}\cdot\text{CCl}=\text{NH}$)₂HCl (B. 16, 352). Cyanwasserstoff verbindet sich auch additionell mit einigen Metallchloriden, wie Fe₂Cl₆, SbCl₅.

3) Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird Cyanwasserstoff in Methylamin verwandelt (S. 162).

4) Cyanwasserstoff verbindet sich unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung mit *Aldehyden* und *Ketonen* zu Cyan-

hydrinen, den *Nitrilen* von α -Oxysäuren, die auf diesem Weg kernsynthetisch erhalten werden können.

Von besonderer Bedeutung ist diese wichtige Synthese für den Aufbau der Aldosen (s. d.) geworden, zu denen der Traubenzucker gehört.

Constitution. Die Bildung der Blausäure aus Formamid einer- und ihre Umwandlung in ameisensaures Ammonium andererseits befürworten, sie als Nitril der Ameisensäure aufzufassen (vgl. Säurenitrile). Ebenso sprechen die Bildungsweisen aus Chloroform und aus Acetylen für die Formel $\text{H.C}\equiv\text{N}$. Die Ersetzbarkeit des mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffs durch Metalle zeigen auch das *Acetylen* (S. 90) und andere mit negativen Gruppen versehene Kohlenstoffverbindungen, wie die *Nitroethane* (S. 156). Allein von den Salzen leiten sich durch Ersatz der Metallatome durch Alkyle zwei Klassen von Verbindungen ab. Die eine enthält, wie es die Formel $\text{H.C}\equiv\text{N}$ verlangt, die Alkyle an Kohlenstoff gebunden: Nitrile der Monocarbonsäuren, wie $\text{CH}_3\text{-CN}$, die andere aber enthält die Alkyle an Stickstoff gebunden: Isonitrile oder Carbylamine, wie $\text{C}\equiv\text{N.CH}_3$. Letztere sind stickstoffhaltige Abkömmlinge des *Kohlenoxyds*, die im Anschluss an diese Verbindung (S. 232) abgehandelt werden. In mancher Hinsicht erinnert das Verhalten der Blausäure an das der Isonitrile und man hat in neuester Zeit daher auch die Formel $\text{HN}=\text{C}$ für Blausäure in Betracht gezogen (A. 270, 328).

Nachweis. Um geringe Mengen Blausäure im freien Zustande oder in ihren löslichen Metallsalzen nachzuweisen, sättigt man die Lösung mit Kalilauge, fügt eisenoxydhaltige Eisenoxydsalzlösung hinzu und kocht kurze Zeit. Hierauf fügt man Salzsäure hinzu, um die gefällten Eisenoxyde zu lösen; ungelöst bleibendes Berlinerblau (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 464) beweist die Anwesenheit von Cyanwasserstoff (S. 6). Noch empfindlicher ist folgende Reaction. Man fügt zu der Blausäurelösung einige Tropfen gelbes Schwefelammonium und verdampft zur Trockniss; es hinterbleibt dann Schwefelcyanammonium, das Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth färbt.

Polymerisation der Blausäure. Bei längerem Stehen von wässriger Blausäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, oder aus wasserfreier, mit einem Stückchen Cyankalium versetzter Blausäure scheiden sich neben braunen Körpern weisse in Aether lösliche Krystalle, von derselben procentischen Zusammensetzung wie Blausäure ab. Da sie sich beim Kochen in *Glycocoll* $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (s. d.), Kohlensäure und Ammoniak spalten, so hält man sie für: *Amidomalonsäurenitril* $(\text{CN})_2\text{CHNH}_2$ (B. 7, 767). Bei 180° zersetzen sie sich explosionsartig unter theilweiser Rückbildung von Blausäure.

Salze der Blausäure: Cyanide und Doppelcyanide. Bei der grossen Bedeutung, welche einige Cyanide und Doppelcyanide für die analytische Chemie haben, sind die Cyanmetalle, wie auch die Blausäure selbst, bereits in der anorg. Chemie an verschiedenen Stellen berücksichtigt. In der organischen Chemie dienen die Metallcyanide zur Einführung der *Cyangruppe* in Kohlenstoffverbindungen: vgl. *Säurenitrile*, α -*Ketonsäuren* u. a. m.

Die Cyanide der Alkalimetalle können durch directe Einwirkung dieser Metalle auf *Cyngas* erhalten werden; so verbrennt Kalium in *Cyngas* mit rothem Licht zu Cyankalium: $C_2N_2 + K_2 = 2CNK$. Sie bilden sich auch beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Verbindungen mit Alkalimetallen (S. 6). Die stark basischen Metalle lösen sich in Cyanwasserstoff zu Cyaniden. Allgemeiner ist ihre Bildung bei der Einwirkung von Blausäure auf Metalloxyde und Metallhydroxyde: $CNH + KOH = CNK + H_2O$; $2CNH + HgO = Hg(CN)_2 + H_2O$. Die unlöslichen Cyanide der Schwermetalle werden am besten durch doppelte Umsetzung der Metallsalze mit Cyankalium gewonnen.

Die Cyanide der leichten Metalle, namentlich der Alkali- und Erdalkalimetalle, sind in Wasser leicht löslich, reagiren alkalisch und werden schon durch Kohlensäure zerlegt, unter Ausscheidung von Cyanwasserstoff; dagegen sind sie in der Glühhitze sehr beständig. Die Cyanide der schweren Metalle sind dagegen in Wasser meist unlöslich und werden nur durch starke Säuren zerlegt; beim Glühen zerfallen die Cyanide der edlen Metalle in *Cyngas* und Metalle.

Von den einfachen Cyaniden sind für die organische Chemie die folgenden besonders wichtig:

1) **Cyankalium** CNK. Darstellung, Eigenschaften und technische Verwendung dieses Körpers, der ebenso giftig wie Blausäure ist, vgl. Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 313, 463.

Die wässerige oder alkoholische Lösung bräunt sich an der Luft und zersetzt sich, schneller beim Kochen, in ameisensaures Kalium und Ammoniak. Beim Schmelzen an der Luft, wie auch mit leicht reducibaren Metalloxyden, nimmt das Cyankalium Sauerstoff auf und verwandelt sich in *isocyansaures Kalium* (s. d.). Mit Schwefel geschmolzen bildet es *Schwefelcyankalium* (s. d.).

2) **Cyanammonium**, *Ammoniumcyanid* $CNNH_4$ entsteht: durch directe Vereinigung von CNH mit Ammoniak, beim Erhitzen von Kohle in Ammoniakgas, durch Einwirkung von Ammoniak auf *Chloroform* (S. 224, 231) durch Einwirkung der dunklen electrischen Entladung auf *Methan* und Stickstoff, beim Durchleiten von *Kohlenoxyd* mit Ammoniak durch glühende Röhren. Man erhält es am besten durch Sublimation eines Gemenges von Cyankalium oder trockenem Ferrocyankalium mit Salmiak. Es bildet farblose Würfel, ist in Alkohol leicht löslich und sublimirt schon bei 40° unter theilweiser Zersetzung in NH_3 und CNH. Beim Aufbewahren färbt es sich dunkel und erleidet Zersetzung. Mit Formaldehyd bildet es *Methylenamidoacetonitril* (vgl. Glycocoll).

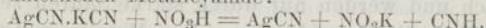
Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure erhalten, oder am besten durch Kochen von Berlinerblau (8 Th.) und Quecksilberoxyd (1 Th.) mit Wasser, bis die blaue Färbung verschwunden ist. Es löst sich leicht in heissem Wasser (in 8 Th.

kalten Wassers) und krystallisirt in glänzenden quadratischen Säulen. Beim Erhitzen zerfällt es in *Cyngas* (s. d.) und Quecksilber.

Silbercyanid AgCN vgl. Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 389.

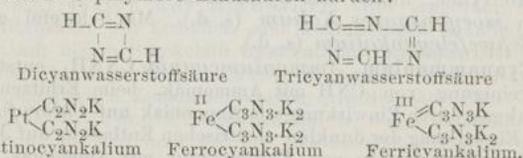
Cyankalium dient vor allem dazu, Säurenitrile verschiedener Art darzustellen, indem man es in Doppelzersetzung bringt mit Halogenalkylen, alkylschwefelsauren Salzen, halogensubstituirten Fettsäuren. In manchen Fällen ist **Cyanquecksilber** oder **Cyansilber** geeigneter, z. B. zur Darstellung der *α -Ketonsäurenitrile* (s. d.) aus den Säurechloriden oder -bromiden. Bemerkenswerth ist, dass durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Cyansilber sog. *Isonitrile* oder *Carbylamine* entstehen, in denen das Alkoholradical mit Stickstoff verbunden ist. Ueber die Erklärung dieser Reaction s. S. 232.

Zusammengesetzte Metalleyanide. Die in Wasser unlöslichen Cyanide der Schwermetalle lösen sich in wässriger Cyankaliumlösung zu krystallisirbaren, in Wasser löslichen Doppelcyaniden. Die meisten dieser Verbindungen verhalten sich wie Doppelsalze; sie werden durch Säuren schon in der Kälte zerlegt, unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Fällung der unlöslichen Metalleyanide:



In andern dagegen ist das Schwermetall an die Cyangruppe fester gebunden und es können in ihnen diese Metalle nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Derartige Cyanverbindungen bilden namentlich Eisen, Kobalt, Platin, ferner auch Chrom und Mangan in der Oxydstufe. Durch stärkere Säuren wird aus ihnen in der Kälte nicht Blausäure abgeschieden, sondern es werden Metalleyanwasserstoffsäuren frei, welche Salze zu bilden vermögen: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 4\text{HCl} = \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4 + 4\text{KCl}$.

Manche Chemiker führen diese Metalleyanwasserstoffsäuren auf folgende hypothetische polymere Blausäuren zurück:



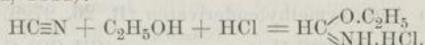
Die wichtigsten der zusammengesetzten Metalleyanide, vor allem das **Ferroeyankalium** oder **gelbe Blutlaugensalz**, die Ausgangssubstanz für die Darstellung der Cyanverbindungen, sind schon in dem anorganischen Theil dieses Lehrbuches S. 462 u. a. abgehandelt worden.

Nitroprussidnatrium $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die Nitroprussidwasserstoffsäure, deren Constitution noch nicht festgestellt ist, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferroeyankalium. Die vom Salpeter abfiltrirte Lösung liefert mit Soda neutralisirt das Nitroprussidnatrium.

trium: rothe Prismen, leicht löslich in Wasser, empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien und Schwefelwasserstoff, der mit Nitroprussidnatrium eine violette Färbung liefert.

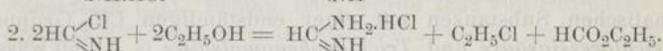
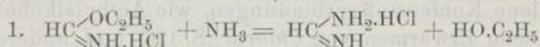
In nächster Beziehung zu der Blausäure und dem Formamid stehen die Formimidoäther, das Formamidin und das Formamidoxim, Vertreter von Körpergruppen, denen wir bei der Essigsäure und ihren Homologen wieder begegnen.

Formimidoäther, wie $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix}$, nur als salzsaure Salze bekannt, entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf Cyanwasserstoff und Alkohole (B. 16, 354, 1644):



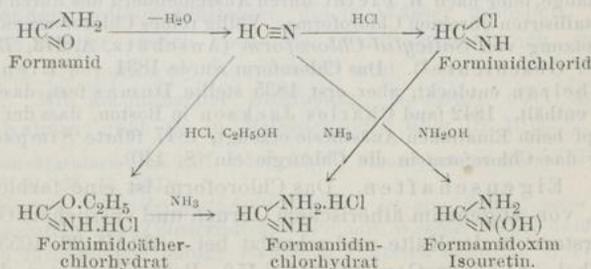
Beim Stehen mit Alkoholen werden sie in *Orthoameisensäureester* (S. 230) verwandelt, mit Ammoniak und primären oder secundären Aminen bilden sie Amidine.

Formamidin, Methenylamidin $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix}$ ist in seinen Salzen bekannt, sein Chlorhydrat entsteht 1) aus *Formimidoethylätherchlorhydrat* mit Ammoniak [B. 16, 375, 1647], 2) aus Formimidchlorid, dem Additionsproduct von Salzsäure an Blausäure, beim Erwärmen mit Alkohol.



Formamidoxim, Methenylamidoxim, *Isouretin* $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N(OH)} \end{smallmatrix}$, Schmp. 104 bis 105°, isomer mit *Harnstoff* $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ entsteht beim Verdunsten der alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und Cyanwasserstoff (Lossen und Schifferdecker A. 166, 295).

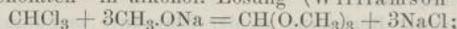
Den genetischen Zusammenhang dieser Verbindungen mit dem Formamid, der Blausäure und dem Formimidchlorid veranschaulicht das folgende Schema:



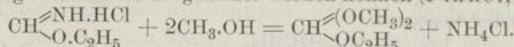
Formazywasserstoff $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N=N.C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N.NH.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Schmp. 119–120°, entsteht aus der Formazylocarbonsäure (s. Oxalsäurederivate).

Derivate der Orthoameisensäure (S. 220).

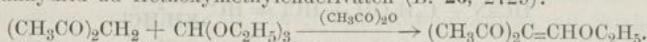
Orthoameisensäureester entstehen 1) durch Erhitzen von *Chloroform* mit Natriumalkoholaten in alkohol. Lösung (Williamson und Kay A. 92, 346):



2) durch Umsetzung der *Formimidoäther* (S. 229) mit Alkoholen, wodurch auch gemischte Ester gebildet werden können (Pinner, B. 16, 1645);



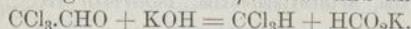
Alkoholisches Alkali führt sie in Alkaliformiate, Eisessig in Essigester und gewöhnliche Ameisenester über. Mit Acetylaceton, Acetessigester, Malonsäureester verbindet sich Orthoameisenester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu Aethoxymethylenderivaten (B. 26, 2729):



Orthoameisensäuremethylester $\text{CH}(\text{O.CH}_3)_3$, Sdep. 102°. **Orthoameisensäureäthylester** $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Sdep. 146°. **Orthoameisensäureallylester** $\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_5)_3$, Sdep. 196–205° (B. 12, 115).

Aus Chloroform und Natriumercaptiden entstehen **Orthothioameisensäureester** (B. 10, 185).

Chloroform, *Trichlormethan* CHCl_3 entsteht: 1) durch Chlorirung von CH_4 oder CH_3Cl ; 2) bei der Einwirkung von Chlorkalk auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen, wie Aethylalkohol, Aceton u. a.; 3) beim Erwärmen von *Chloral* (S. 196) und anderen aliphatischen Substanzen mit einer endständigen CCl_3 Gruppe, wie *Trichloressigsäure* und *Trichlorphenomalsäure* (s. d.) mit wässriger Kali- oder Natronlauge neben *Alkaliformiat* und anderen Salzen:



Technisch wird das Chloroform durch Behandlung von Alkohol und Aceton mit Bleichkalk dargestellt, wobei der Bleichkalk sowohl oxydierend als chlorierend wirkt und das entstandene CCl_3CHO oder $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ durch Aetzkalk zersetzt wird (Mechanismus der Reaction: Z i n c k e, B. 26, 501 Anm.). Reineres Chloroform gewinnt man durch Spaltung von reinem Chloral mit Kalilauge, oder nach R. Pictet durch Ausschleudern des durch starke Kälte krystallisirten unreinen Chloroforms. Völlig reines Chloroform entsteht durch Zersetzung von *Salicylid-Chloroform* (Anschütz, A. 273, 73).

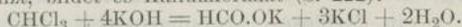
Geschichte¹⁾. Das Chloroform wurde 1831 von Liebig und von Soubeiran entdeckt, aber erst 1835 stellte Dumas fest, dass es Wasserstoff enthält. 1842 fand Charles Jackson in Boston, dass der Chloroformdampf beim Einathmen Anästhesie erzeugt, 1847 führte Simpson in Edinburgh das Chloroform in die Chirurgie ein (S. 140).

Eigenschaften. Das Chloroform ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehm ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack; es erstarrt in der Kälte und schmilzt bei -62° (B. 26, 1053). Es siedet bei $+61,5^\circ$, sp. Gew. 1,5008 bei 15° . Beim Einathmen der Dämpfe verursacht das Chloroform Bewusstlosigkeit und wirkt zugleich anästhesirend. Es vermag nicht zu brennen. Beim Leiten durch glühende Röhren liefert es C_6Cl_6 .

¹⁾ Der Schutz des Chloroforms vor Zersetzung am Licht und sein erstes Vierteljahrhundert: E. Biltz. 1892.

Umwandlungen. 1) Beim Aufbewahren oxydirt sich Chloroform im Tageslicht durch den Luftsauerstoff zu *Phosgen* (s. d.), das auch mittelst Chromsäure aus Chloroform erhalten werden kann. Um etwa sich bildendes Phosgen zu zerstören, versetzt man das Chloroform mit Alkohol bis zu 1 pct.

2) Durch Chlor wird es in CCl_4 verwandelt. 3) Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, bildet es Kaliumformiat (S. 222):



4) Mit Natriumalkoholat entsteht *Orthoameisensäureester*. 5) Mit alkoh. Ammoniak auf 180° erhitzt, bildet es Cyanammonium und Salmiak; bei Gegenwart von Kalilauge findet schon bei gew. Temperatur eine energische Reaction statt, nach der Gleichung $\text{CHCl}_3 + \text{NH}_3 + 4\text{KOH} = \text{CNK} + 3\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$. 6) Mit primären Basen und Kalilauge erwärmt, liefert es die abscheulich riechenden *Isonitrile* (S. 232), eine Reaction, die sowohl zum Nachweis des Chloroforms als primärer Amine dienen kann.

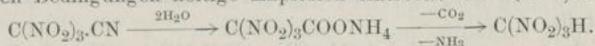
7) An Aceton addirt sich Chloroform s. α -Oxyisobuttersäure. 8) Mit Natriumacetessigester setzt es sich in *m-Oxyvitinsäure* (s. d.) um. 9) Mit Phenolen und Natronlauge liefert es aromatische Oxyaldehyde (s. d.).

Bromoform CHBr_3 , Schmp. $+7,8^\circ$, Sdep. 151° , spec. Gew. $2,9$ (bei 15°), entsteht aus Alkohol oder Aceton mit Brom und Alkalilauge oder Kalk (Lüwig 1832), auch aus *Tribrombrenztraubensäure* (s. d.).

Jodoform CHI_3 , Schmp. 120° , wurde 1832 von Serullas entdeckt, seinen Wasserstoffgehalt wies Dumas 1834 nach. Es findet eine ausgedehnte Anwendung bei der Wundbehandlung. Jodoform entsteht bei der Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Aethylalkohol, Aldehyd, Aceton und verschiedene andere Substanzen, welche eine Methylgruppe enthalten; reiner Methylalkohol bildet dagegen kein Jodoform (B. 13, 1002). Seiner Bildung geht wohl die Entstehung von *Trijodaldehyd* und *Trijodaceton* voraus, die gegen Alkali höchst unbeständig sein werden. Das Jodoform krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind. Es riecht safranähnlich, verdunstet schon bei mittlerer Temperatur und destillirt mit Wasserdämpfen. Mit alkoholischer Kalilösung, HJ-Säure oder arsenigsaurem Kalium geht es in *Methylenjodid* über (S. 101).

Fluorchloroform CHCl_2Fl , Sdep. $14,5^\circ$, **Fluorchlorbromoform** CHClFlBr , Sdep. 38° (B. 26, R. 781).

Nitroform, *Trinitromethan* $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, ist eine Säure, sein Ammoniumsalz entsteht aus *Trinitroacetonitril* mit Wasser, wobei unter nicht bekannten Bedingungen heftige Explosion eintreten kann (B. 7, 1744):



Es bildet ein farbloses dickes Oel, das unter 15° erstarrt und bei raschem Erhitzen heftig explodirt.

Formyltrisulfosäure, *Methintrisulfosäure* $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$ entsteht aus *Chlorpikrin* $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$ (s. d.) und Natriumsulfit, sowie aus *methylsulf-*

saurem Calcium mit rauchender Schwefelsäure. Die Säure ist sehr beständig selbst gegen kochende Alkalien.

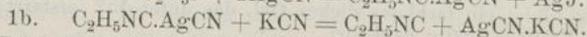
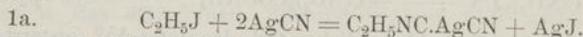
Es gehören noch hierher *Dibromnitromethan* (S. 157), *Nitromethandisulfosäure* (A. 161, 161) und *Oxymethandisulfosäure* $\text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ (B. 6, 1032), *Dichlor-methanmonosulfosäure*, *Dichlor-methylalkohol* als Essigester bekannt (S. 251).

Anhang. **Kohlenoxyd** CO und **Isonitrile** oder **Carbylamine**.

Kohlenoxyd CO , ein farbloses, brennbares Gas, das Product der unvollständigen Verbrennung von Kohlenstoff, ist bereits in dem anorg. Theil dieses Lehrbuches (7. Aufl. S. 257) abgehandelt worden, hier sollen die für die organische Chemie wichtigsten Bildungsweisen und Umwandlungen kurz zusammengestellt werden. Das Kohlenoxyd entsteht aus 1) Ameisensäure, 2) Oxalsäure und anderen Säuren, wie Milchsäure und Citronensäure durch Schwefelsäure. Es entsteht auch 3) aus Blausäure, wenn man bei deren Darstellung aus Ferrocyankalium $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ statt verdünnter concentrirte Schwefelsäure anwendet, welche die Blausäure in Formamid und dieses sofort in Ammoniak und Kohlenoxyd umwandelt. Auch durch Erhitzen entsteht aus Formamid Kohlenoxyd.

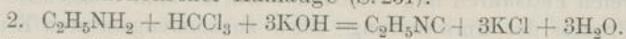
Verhalten. 1) Mit Wasserstoff gemischt liefert das Kohlenoxyd unter dem Einfluss electricischer Funken *Methan* (S. 74). Als ungesättigte Verbindung vereinigt sich das Kohlenoxyd 2) mit Sauerstoff zu *Kohlendioxyd* und 3) Chlor zu *Kohlenoxydchlorid* oder Phosgen. Sehr merkwürdig ist, dass es sich auch mit einigen Metallen unmittelbar vereinigt. 4) Mit Kalium zu Kohlenoxydkalium oder *Hexaoxybenzolkalium* (s. d.) $\text{C}_6\text{O}_6\text{K}_3$; 5) mit Nickel zu einer Verbindung: *Kohlenoxydnickel* $(\text{CO})_4\text{Ni}$ (Mond, Quincke und Langer, B. 23, R. 628). Es verbindet sich mit Alkalioxydhydraten zu Alkaliformiaten (S. 222), sowie 6) mit Natriummethylat und Natriumaethylat zu essigsaurem beziehungsweise propionsaurem Natrium.

Isonitrile, Isocyanide oder **Carbylamine** sind mit den *Alkylcyaniden* oder den *Säurenitrilen* isomer, sie unterscheiden sich von den Nitrilen dadurch, dass sie die Alkylgruppen an Stickstoff gebunden enthalten. Die Isonitrile wurden zuerst 1866 von Gautier (A. 151, 239) durch Einwirkung von Jodalkylen (1 Mol.) auf Cyansilber (S. 228) (2 Mol.) und Zersetzung des Additionsproductes von Cyansilber und Alkylisonitrilen durch Destillation mit Cyankalium dargestellt:



Kurze Zeit später fand A. W. Hofmann (A. 146, 107) die Bildungs-

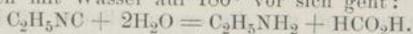
weise der Isonitrile beim Erwärmen von Chloroform und primären Aminen mit alkoholischer Kalilauge (S. 231):



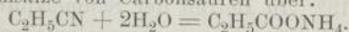
3. Als Nebenproduct entstehen die Isonitrile bei der Darstellung der Nitrile (S. 261) aus Jodalkylen oder alkylschwefelsauren Salzen und Cyankalium.

Eigenschaften. Die Carbylamine sind farblose, destillirbare Flüssigkeiten, die äusserst widerlich riechen. In Wasser sind sie schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether.

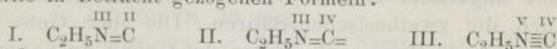
Umwandlungen. 1) Die Isonitrile sind durch ihre Zersetzbarkeit in Ameisensäure (S. 222) und primäre Amine (S. 162) charakterisirt, eine Reaction, die leicht bei der Einwirkung verdünnter Säuren (HCl) und beim Erhitzen mit Wasser auf 180° vor sich geht:



Im Gegensatz hierzu gehen die Nitrile unter Aufnahme von Wasser in die Ammoniumsalze von Carbonsäuren über:



Daraus schliesst man, dass in den Nitrilen die Alkylgruppe mit Kohlenstoff in den Isonitrilen mit Stickstoff verbunden ist. Von den für die Isonitrile in Betracht gezogenen Formeln:



gibt Nef, der einige aromatische Isonitrile sorgfältig untersuchte, der Formel I den Vorzug (A. 270, 267). 2) Durch Fettsäuren werden die Isonitrile in alkylierte Fettsäureamide umgewandelt. 3) Aehnlich der Blausäure (S. 224) vereinigen sich die Isonitrile mit HCl zu krystallinischen Verbindungen: wahrscheinlich salzsaure Salze von Alkylformimidchloriden $2\text{CH}_3\text{NC} \cdot 3\text{HCl} = [\text{CH}_3\text{N}=\text{CHCl}]_2\text{HCl}$, welche durch Wasser in Ameisensäure und Aminbasen gespalten werden. 4) Durch Quecksilberoxyd werden die Isonitrile in Isocyan säureäther $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}=\text{CO}$ unter Abscheidung von Quecksilber umgewandelt.

Methylisocyanid, *Methylcarbylamin*, *Isoacetoni trül* CH_3NC , Sdep. 59°. Aethylisocyanid, *Aethylcarbylamin*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$, Sdep. 79°. Allylisocyanid, Sdep. 106°.

Die Essigsäure und ihre Homologen, die Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2\text{H}$.

Die sämmtlichen Homologen der Essigsäure kann man als mono-, di- und trialkylierte Essigsäuren auffassen und auch so bezeichnen. Man erhält alsdann Namen, die eine ebenso klare Vorstellung von der Constitution dieser Säuren geben, wie die *Carbinol*-namen von der Constitution der Alkohole (S. 111).

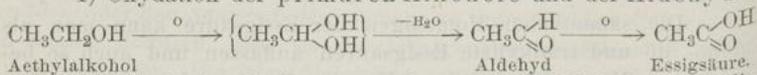
Die Säuren dieser Reihe werden Fettsäuren genannt, weil ihre höheren Glieder in den natürlichen Fetten enthalten sind. Die Fette sind esterartige Verbindungen der Fettsäuren, namentlich Ester des Glycerins, eines dreierwerthigen Alkohols. Durch Kochen derselben mit Kali- oder Natronlauge erhält man die Alkalisalze

der Fettsäuren, die sog. Seifen, aus welchen durch Mineralsäuren die freien Fettsäuren abgeschieden werden. Man bezeichnet daher den Process der Umwandlung eines zusammengesetzten Esters in Säure und Alkohol als Verseifung und überträgt diesen Ausdruck auch auf die Umwandlung anderer Abkömmlinge der Säuren in die Säuren selbst, also z. B. auf die Ueberführung der Nitrile in die entsprechenden Säuren.

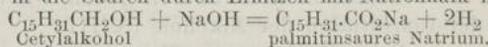
Die niederen Fettsäuren sind, mit Ausnahme der ersten Glieder, Oele, die höheren, von der *Caprinsäure* beginnend, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die ersteren können unzersetzt destillirt werden, während die letzteren eine theilweise Zersetzung erleiden und nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliren; mit Wasserdämpfen sind nur die ersten Glieder flüchtig. Die Siedetemperaturen der Säuren gleicher Structur steigen mit der Differenz von CH_2 um etwa 19° . In Betreff der Schmelzpunkte ist es bemerkenswerth, dass die Säuren von normaler Structur mit einer geraden Zahl von C-Atomen höher schmelzen, als die nächstfolgenden Säuren mit ungerader Anzahl (S. 54). Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die zweibasischen Säuren. Die spec. Gew. der Fettsäuren nehmen schrittweise ab, indem der Gehalt an Sauerstoff geringer wird, und die Säuren sich gleichsam den Kohlenwasserstoffen nähern. Die niederen Glieder sind in Wasser leicht löslich; mit steigendem Moleculargewicht nimmt die Löslichkeit in Wasser stetig ab. In Alkohol und namentlich Aether sind alle leicht löslich. Die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier. Die Acidität nimmt mit steigendem Moleculargewicht ab; es äussert sich dies deutlich in der Abnahme der Neutralisationswärme und der Anfangsgeschwindigkeit bei der Esterificirung der Säuren.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren sind folgende:

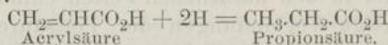
1) Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde:



Bei den hoch-molecularen normalen primären Alkoholen wird die Umwandlung in die Säuren durch Erhitzen mit Natronkalk herbeigeführt:



2) Aus ungesättigten Monocarbonsäuren durch Addition von Wasserstoff:

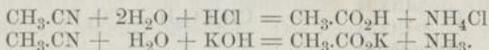


3) Aus Oxyensäuren durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur:

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H} + 2\text{HJ} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$
 und den halogensubstituirten Säuren durch Reduction mit Natriumamalgam.

Für einige leicht in die Säuren selbst umwandelbare Abkömmlinge sind kernsynthetische Bildungsweisen bekannt, die für den Aufbau der Säuren von Bedeutung sind.

4) Synthese der Fettsäurenitrile. Die Alkylcyanide, auch Nitrile der Fettsäuren genannt, entstehen durch Umsetzung von Cyankalium mit Halogenalkylen oder alkylschwefelsauren Alkalisalzen. Erhitzt man die Alkylcyanide oder Fettsäurenitrile mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren, so geht die CN Gruppe in die Carboxylgruppe über, während sich der Stickstoff als Ammoniak abspaltet. In gleicher Weise entsteht aus Blausäure Ameisensäure (S. 222):

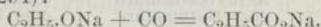


Diese Reaction vermittelt den Aufbau der Fettsäuren aus den Alkoholen.

Die Ueberführung der Nitrile in die Säuren wird in vielen Fällen zweckmässiger durch Erwärmen mit Schwefelsäure (mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) ausgeführt; die Fettsäure scheidet sich dann auf der Lösung als Oel aus (B. 10, 262).

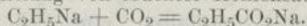
Um die Nitrile direct in Ester der Säuren überzuführen, löst man dieselben in Alkohol und leitet HCl ein oder erwärmt mit Schwefelsäure (Ber. 9, 1590).

5) Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumalkoholate bei 160—200°, eine Reaction, die nur bei Natriummethylat und Natriumäthylat einfach verläuft (A. 202, 294):

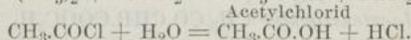


In gleicher Weise entsteht aus Kohlenoxyd und Natriumoxydhydrat Ameisensäure (S. 222).

6) Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumalkyle (A. 111, 234), eine Reaction, die nur mit Natriummethyl und Natriumaethyl (S. 182) ausgeführt ist und sich vergleichen lässt mit der Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung von feuchter Kohlensäure auf Kalium (Kaliumwasserstoff):

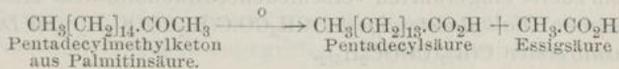


7) Einwirkung von Phosgengas COCl_2 auf die Zinkalkyle, wobei zunächst Chloride der Säureradiale gebildet werden, welche dann mit Wasser Säuren geben:

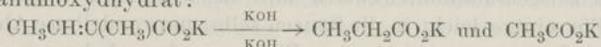


Bildungsweisen, die auf dem Abbau längerer Kohlenstoffketten beruhen:

8) Spaltung von Ketonen durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (S. 208):

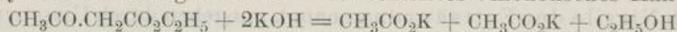


9) Spaltung ungesättigter Säuren durch Schmelzen mit Kaliumoxydhydrat:

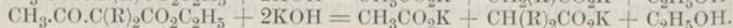
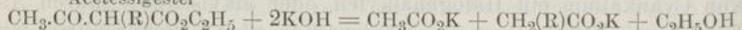


Angelicasaures Kalium Kaliumpropionat Kaliumacetat.

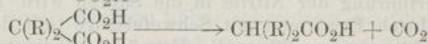
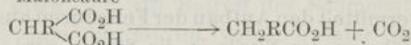
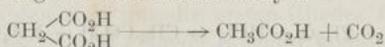
10) Spaltung von Acetessigester, sowie mono- und dialkylierter Acetessigester durch concentrirtes alkoholisches Kali:



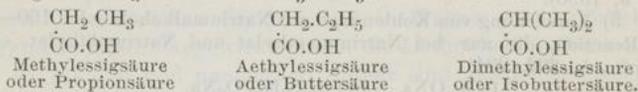
Acetessigester



11) Spaltung von Dicarbonsäuren, in welchen beide Carboxyle mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, durch Erhitzen unter Abgabe von Kohlendioxyd:



Die nach den beiden letzten Methoden gebildeten Säuren kann man als directe Derivate der Essigsäure $\text{CH}_3.\text{COOH}$ auffassen, in welcher 1 und 2H Atome der CH_3 Gruppe durch Alkyle ersetzt sind, — daher die Bezeichnungen *Methyl-* und *Dimethyllessigsäure* u. s. w.:

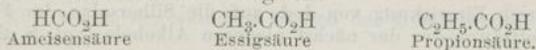


Zum Verständniss der Bedeutung der beiden letzten Bildungsweisen sei vorgreifend auf Folgendes hingewiesen:

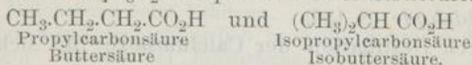
Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Acetessigesters (s. d.) ist der Essigäther, für die Gewinnung des Malonsäureesters der Chloressigester. *Acetessigester* $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CH}_2\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$ und *Malonsäureester* $\text{CH}_2(\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ enthalten eine CH_2 Gruppe, die mit zwei CO Gruppen verbunden ist. In einer solchen CH_2 Gruppe lässt sich ein Wasserstoffatom durch Natrium und letzteres mittelst Jodalkylen durch eine Alkylgruppe ersetzen. Es entstehen auf diesem Weg *Monoalkylacetessigester* $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CHR}.\text{COOC}_2\text{H}_5$ und *Monoalkylmalonsäureester* $\text{CHR}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. In diesen monoalkylierten Verbindungen ist nunmehr das noch übrige zweite Wasserstoffatom der CH_2 Gruppe durch Natrium, hierauf durch Behandlung der Natriumverbindung mit Jodalkyl durch ein gleichartiges oder durch ein von dem zuerst eingeführten verschiedenes Alkoholradical ersetzbar: es entstehen *Dialkylacetessigester* $\text{CH}_3\text{CO}.\text{C}(\text{R})_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ und *Dialkylmalonsäureester* $\text{C}(\text{R})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Bei der Leichtigkeit, mit der sich die sämtlichen Reactionen ausführen lassen, die zur Herstellung der alkylirten Acetessigester und Malonsäureester nöthig sind, bieten diese Verbindungen ein bequemes Material zur Vermittlung einer Kernsynthese der mono- und dialkylirten Essigsäuren. Die Spaltung der Malonsäure und der alkylirten Malonsäuren bietet dabei den Vorzug, dass sie nur in einer Richtung verläuft, während die alkylirten Acetessigester neben der Säurespaltung noch die Ketonspaltung unter Abtrennung der Carboxylgruppe erleiden (S. 207).

Isomerie. Jede Monocarbonsäure entspricht einem primären Alkohol. Die Zahl der isomeren Monocarbonsäuren von bestimmtem Kohlenstoffgehalt ist daher, wie bei den Aldehyden, der Natur der Sache nach gleich der Zahl der denkbaren primären Alkohole (S. 111) von demselben Kohlenstoffgehalt. Die Isomerie wird bedingt durch die Isomeren der mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenwasserstoffradicale. Von den ersten drei Gliedern der Grenzreihe $C_nH_{2n}O_2$ sind keine Isomere möglich:



Dem vierten Gliede $C_4H_8O_2$ entsprechen zwei Structurfälle:



Von dem fünften Gliede $C_5H_{10}O_2 = C_4H_9.CO_2H$ sind 4 Isomere möglich, da es 4 Butylgruppen C_4H_9 gibt u. s. w.

Umwandlungen. In der Einleitung zu den Monocarbonsäuren wurde eine gedrängte Uebersicht über die zahlreichen Abkömmlinge gegeben, die sich theilweise aus den Säuren oder ihren Salzen unmittelbar darstellen lassen. Die wichtigsten Reactionen sind die folgenden:

- 1) Säuren und Alkohole liefern bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure Ester (S. 249).
- 2) Salze und Halogenalkyle oder alkylschwefelsaure Salze liefern Ester.
- 3) Säure oder Salze mit Chlorverbindungen des Phosphors liefern Säurechloride (S. 253) und Säureanhydride (S. 256).
- 4) Ammoniumsalze der Säuren liefern durch Abspaltung von Wasser Säureamide (S. 258) und Säurenitrile (S. 261).
- 5) Durch Einwirkung von Halogenen entstehen *halogensubstituirte Säuren*.
- 6) Gegen Oxydationsmittel sind die Fettsäuren sehr beständig, sie werden nur langsam angegriffen. Durch Einwirkung von Sal-

petersäure auf solche Fettsäuren, welche eine tertiäre Gruppe enthalten, entstehen Nitroderivate (B. 15, 2318).

Bei der Besprechung der *Paraffine*, der *Grenzkohole*, *Grenzaldehyde* und *Grenzketone* haben wir Bildungsweisen dieser Körperklassen kennen gelernt, die auf Umwandlungsreactionen der Fettsäuren, ihrer Salze oder ihrer nächsten Abkömmlinge beruhen. Wir wollen dieselben an dieser Stelle zusammenfassen.

1) Durch Reduction höherer Fettsäuren mit Jodwasserstoff entstehen *Paraffine* (S. 77).

2) Durch Destillation der Calciumsalze der Fettsäuren mit Natronkalk entstehen *Paraffine* (S. 77).

3) Bei der Electrolyse concentrirter Lösungen der Kaliumsalze der Fettsäuren treten *Paraffine* auf (S. 78).

4) Säurechloride, auch Säureanhydride, liefern bei der Reduction *Aldehyde* (S. 187) und *primäre Alkohole* (S. 115).

5) Säurechloride liefern mit Zinkalkylen *Ketone* (S. 206) und *tertiäre Alkohole* (S. 116).

6) Durch Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Fettsäuren entstehen Fettsäureester der nächst niederen Alkohole (vgl. S. 248).

7) Durch Destillation der Calciumsalze mit Calciumformiat entstehen *Aldehyde* (S. 186).

8) Durch Destillation der Calciumsalze für sich allein oder des aequimolecularen Gemisches zweier entstehen *einfache* beziehungsweise *gemischte Ketone*.

9) Durch Reduction der Säurenitrile entstehen *primäre Amine* (S. 162), die sich mit salpetriger Säure in die entsprechenden Alkohole umwandeln lassen.

10) Die Amide der Säuren werden durch Brom und Natronlauge unter Abspaltung von CO als Kohlensäure in die nächst niederen *primären Amine* umgewandelt. Eine Reaction, die zum Abbau der Fettsäuren dient (S. 248).

Die Bildungsweisen aus Körpern von bekannter Constitution und die Umwandlung in solche ergeben die Constitution der Fettsäuren.

Essigsäure [*Aethansäure*] CH_3COOH , Acidum aceticum. Die Essigsäure, die sich beim freiwilligen Sauerwerden alkoholischer Flüssigkeiten bildet, ist die am längsten bekannte Säure. Der Essig und der Begriff „sauer“ wurden daher z. B. bei den Römern durch nahe miteinander verwandte Worte bezeichnet. Erst im Mittelalter wurde der Holzessig bekannt.

Im Pflanzenreich findet sich die Essigsäure sowohl in freiem Zustande, als auch in Form von Salzen und Estern. So wurde bei dem n-Hexyl- und dem n-Octylalkohol erwähnt, dass sie in Form ihrer *Essig-*

ester i
der F

und b
und an
Kohlen
sehr b

1
sind be
abgehat

und Re
CCl₃,CC

ketonen
8
tung m
9

10
mittelst
zerstreu

dass zu
Volum
setzung
Chlor i
mit Kal
daher I
menten
erreicht

alkoho
dem v
essig u

gähru
pilz, M
bewirkt
der Sch
rungsfl
liche B
ständ

ester im ätherischen Oel des Samens von *Heracleum giganteum* und der Früchte von *Heracleum sphondylium* auftreten.

Sie entsteht bei der Verwesung vieler organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation von Holz, Zucker, Weinsäure und anderen Verbindungen, ferner bei der Oxydation zahlreicher Kohlenstoffverbindungen, denn sie selbst ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Die theoretisch bemerkenswerthen Bildungsweisen der Essigsäure sind bereits unter den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren (S. 234) abgehandelt, sie sollen daher hier nur kurz zusammengestellt werden.

1) Oxydation von Aethylalkohol und Acetaldehyd.

2) Reduction von Oxyessigsäure oder Glycolsäure $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ und Reduction der chloresubstituirten Essigsäure, wie Trichloressigsäure $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Synthetisch: 3) Aus Cyanmethyl oder Acetonitril.

4) Aus Natriummethylat und Kohlenoxyd.

5) Aus Natriummethyl und Kohlendioxyd.

6) Aus Phosgen mit Zinkmethyl.

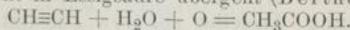
Durch Abbau: 7) Aus Aceton und vielen gemischten Methylketonen durch Oxydation.

8) Aus vielen ungesättigten Säuren der Oelsäurereihe durch Spaltung mit Kali.

9) Aus Acetessigester mit alkoholischem Kali.

10) Aus Malonsäure beim Erhitzen.

Bemerkenswerth ist schliesslich noch die Synthese der Essigsäure mittelst Acetylen, welches bei Einwirkung von Luft und Kalilauge im zerstreuten Tageslicht in Essigsäure übergeht (Berthelot, 1870):



Geschichte. Ende des 18. Jahrhunderts erkannte Lavoisier, dass zur Umwandlung von Alkohol in Essigsäure Luft nöthig ist, deren Volum sich dabei verringert. 1814 stellte Berzelius die Zusammensetzung der Essigsäure fest. 1830 führte Dumas die Essigsäure durch Chlor in Trichloressigsäure über, deren Rückverwandlung in Essigsäure mit Kaliumamalgam und Wasser Melsens 1842 bewirken lehrte. Als es daher Kolbe 1843 gelang, die *Trichloressigsäure* (S. 270) aus den Elementen aufzubauen, war damit auch die erste Synthese der Essigsäure erreicht.

Man gewinnt die Essigsäure 1) durch Oxydation von Aethylalkohol beziehungsweise aethylalkoholhaltigen Flüssigkeiten. Nach dem verschiedenen Ursprung unterscheidet man *Weinessig*, *Obstessig* und *Bieressig*.

1) Schnelllessigfabrikation (1823, Schützenbach). Die Essiggährung alkoholhaltiger Flüssigkeiten besteht in der durch den *Essigpilz*, *Mycoderma aceti*, dessen Keime sich immer in der Luft befinden, bewirkten Uebertragung des Luftsauerstoffs auf Alkohol (Pasteur). Bei der Schnelllessigfabrikation bewirkt man durch Vergrößerung der Berührungsfläche der alkoholischen Flüssigkeit mit der Luft eine ausserordentliche Beschleunigung der Oxydation. Grosse hölzerne Bottiche, sog. Essigständer, werden mit Hobelspähen gefüllt, die man vorher mit Essig be-

feuchtet; alsdann werden die verdünnten (10 pct.) alkoholischen Lösungen, das „Essiggut“, aufgegossen. Der untere Theil der Bottiche, die in einem 25—30° warmen Raum (der Essigstube) aufgestellt sind, ist mit einem Siebboden versehen und enthält ringsum Löcher, welche der Luft Eintritt in das Innere gestatten. Die am Boden angesammelte herabgeflossene Flüssigkeit wird nochmals, ein- oder zweimal, aufgegossen, bis aller Alkohol in Essigsäure verwandelt ist.

2) Holzessigfabrikation. Bedeutende Mengen von Essigsäure werden auch durch trockene Destillation von Holz in gusseisernen Retorten gewonnen, ein Process, der bereits bei dem Methylalkohol (S. 119) erwähnt wurde. Das wässrige Destillat, welches Essigsäure, Holzgeist, Aceton und Brenzöle enthält, wird mit Soda neutralisirt, zur Trockniss verdampft und das rückständige Natriumsalz auf 230—250° erhitzt. Hierbei werden die verschiedenen organischen Beimengungen grösstentheils zerstört, während essigsaures Natrium unverändert bleibt. Aus dem so gereinigten Natriumsalz wird dann durch Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure abgeschieden, welche man durch nochmalige Destillation über Kaliumchromat reinigt.

Eigenschaften. Die wasserfreie Essigsäure bildet bei niedrigen Temperaturen eine blätterig krystallinische Masse, den sog. Eisessig, welche bei 16,7° zu einer scharf riechenden Flüssigkeit schmilzt, vom spec. Gew. 1,0497 bei 20°, die bei 118° siedet. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Hierbei findet anfangs eine Contraction statt; es nimmt daher das sp. Gew. zu, bis die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrate $C_2H_4O_2 + H_2O = CH_3C(OH)_2$ entspricht: das sp. Gew. beträgt dann 1,0748 (77—80 pct.) bei 15°. Bei weiterer Verdünnung nimmt das sp. Gew. wieder ab, so dass eine 43pctige Lösung dasselbe sp. Gew. besitzt, wie wasserfreie Essigsäure. Der gewöhnliche Essig ist eine 5—15 pct. Essigsäure enthaltende wässrige Lösung. Essigsäure ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Kohlenstoffverbindungen. Auch die Halogenwasserstoffsäuren lösen sich sehr leicht in Eisessig (B. 11, 1221). Reine Essigsäure darf einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben. Essigsäure wird nachgewiesen durch Umwandlung beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure in den flüchtigen Essigesther (S. 251) oder durch Umwandlung in Kakodyloxyd (S. 175).

Salze der Essigsäure, Acetate. Die Essigsäure bildet mit einem Aequivalent der Basen leicht lösliche, krystallinische Salze. Mit Eisen, Aluminium, Blei und Kupfer bildet sie auch basische Salze, die in Wasser schwer löslich sind. Die Salze der Alkalien besitzen die Fähigkeit, sich mit noch einem Molecül Essigsäure zu sauren Salzen zu vereinigen, wie $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$, sog. übersaures Kaliumacetat.

Essigsäures Kalium, *Kaliumacetat* $C_2H_3KO_2$, zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Alkohol. Uebersaures Kaliumacetat $C_2H_3O_2K + C_2H_4O_2$, Schmp. 148°, perlmutterglänzende Blättchen. Zweifach

saures
in ne
+ 3H₂
wasser
krystal
Calcium
H₂O si

zu unlö
krystal
als bas
nium a
wendet
Erhitze

lösen v
den vie
säusslich
Kocht m
sich ba
und C₂
findet
basisch

sche K
vor un
Luftzut
Kupfer

8
98 Th.

abgehan

1

2

3

4

5

6

7

P

D

punkte
Isomere

Rich

saures Kaliumacetat $C_2H_3O_2K + 2C_2H_4O_2$, Schmp. 148° , wird bei 200° in neutrales Salz und Essigsäure zersetzt. Natriumacetat $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$, grosse rhombische Säulen, verwittert. Beim Erhitzen bleibt das wasserfreie Salz bis 310° unverändert. Ammoniumsalz $C_2H_3O_2(NH_4)$, krystallinische Masse, die beim Erhitzen in Wasser und Acetamid zerfällt. Calciumacetat $(C_2H_3O_2)_2Ca + H_2O$ und Baryumacetat $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$ sind in Wasser leicht löslich.

Ferroacetat $(C_2H_3O_2)_2Fe$ oxydirt sich in wässriger Lösung leicht zu unlöslichem basischen Ferriacetat. Ferriacetat $(C_2H_3O_2)_3Fe_2$ ist nicht krystallisirbar. Beim Kochen der tiefbrannen Lösung wird alles Eisen als basisches Eisenoxydsalz gefällt. Ganz ähnlich verhält sich Aluminiumacetat. Beide Salze werden in der Färberei als Beizen verwendet, da sie sich mit der Baumwollfaser zu verbinden vermögen. Die beim Erhitzen entstehenden basischen Salze vermögen *Farbstoffe* zu binden.

Das neutrale Bleiacetat $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$ wird durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure gewonnen und krystallisirt in glänzenden vierseitigen Prismen, die an der Luft verwittern. Es besitzt einen süßlichen Geschmack (daher auch Bleizucker genannt) und wirkt giftig. Kocht man die wässrige Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte, so bilden sich basische Bleisalze mit verschiedenem Bleigehalt, z. B. $C_2H_3O_2PbOH$ und $C_2H_3O_2Pb \cdot O \cdot Pb \cdot O \cdot Pb \cdot C_2H_3O_2$. Ihre alkalisch reagirende Lösung findet als Bleiessig Anwendung. Kohlensäure fällt aus der Lösung basische Bleicarbonate: Bleiweiss (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 425).

Kupferacetat $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$ ist in Wasser löslich. Basische Kupfersalze kommen im Handel unter dem Namen Grünspan vor und werden durch Behandeln von Kupferplatten mit Essigsäure bei Luftzutritt gewonnen. Doppelsalze von essigsaurem und arsenigsaurem Kupfer bilden das sog. Schweinfurter Grün.

Silberacetat $C_2H_3O_2Ag$, glänzende Nadeln oder Blättchen, die in 98 Th. Wasser von 14° löslich sind.

An verschiedenen Stellen wurden die Zersetzungen der Acetate abgehandelt, es sind die folgenden:

- 1) Kaliumacetat liefert bei der Electrolyse: *Aethan* oder Dimethyl (S. 76).
- 2) Natriumacetat mit Natronkalk erhitzt liefert *Methan* (S. 75).
- 3) Kaliumacetat mit arseniger Säure erhitzt liefert *Kakodyloxyd* (S. 75).
- 4) Ammoniumacetat verliert beim Erhitzen Wasser, es entsteht *Acetamid* (S. 258).
- 5) Calciumacetat ergibt beim Erhitzen: *Aceton* (S. 187).
- 6) Calciumacetat und Calciumformiat ergeben beim Erhitzen: *Aldehyd* (S. 187).
- 7) Calciumacetat und die Calciumsalze höherer Fettsäuren liefern beim Erhitzen gemischte Methylalkylketone (S. 187).

Propionsäure. Buttersäuren. Valeriansäuren.

Die folgende Zusammenstellung enthält Schmelzpunkte, Siedepunkte und spezifische Gewichte der normalen Säuren und ihrer Isomeren.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.	Sp. Gew.
Propionsäure, Methylessigsre.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$	—	140 ^o	0,9920 (18 ^o)
n-Buttersäure, Aethylessigsre.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	—	163 ^o	0,9587 (20 ^o)
Isobuttersre., Dimethylessigs.	$\text{CH}_3 > \text{CH- CO}_2\text{H}$	—	155 ^o	0,9490 (20 ^o)
n-Valeriansre., n-Propylessigs.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	—	186 ^o	0,9568 (0 ^o)
Isovalerians., Isopropylessigs.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}_2\text{ CO}_2\text{H}$	—	174 ^o	0,9470 (0 ^o)
Methylaethylessigsäure	$\text{CH}_3 > \text{CH- CO}_2\text{H}$	—	175 ^o	0,9410 (21 ^o)
Trimethylessigsre., Pivalins.	$(\text{CH}_3)_3\text{-C- CO}_2\text{H}$	35 ^o	163 ^o	—

Propionsäure, Methylessigsäure [*Propansäure*] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren (S. 234):

1) Durch Oxydation von *Propylaldehyd* und *n-Propylalkohol* mit Chromsäure. 2) Durch Reduction von *Acrylsäure* $\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. 3) Durch Reduction von *Milchsäure* $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ und *Glycerinsäure* $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$. Synthetisch: 4) Aus *Aethylalkohol* durch Umwandlung von Jodaethyl in Cyanaethyl oder Propionitril. 5) Aus Natriumäthylat und Kohlenoxyd. 6) Aus Natriumäthyl und Kohlendioxyd. Durch Abbau: 7) Aus Methyläthyl-, Methylpropyl-, Diaethylketon durch Oxydation. 8) Aus Methylacetessigester mit alkoholischem Kali neben Aethylmethylketon. 9) Aus Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure beim Erhitzen.

Bemerkenswerth ist ihre Bildung durch Spaltpilzgährung aus äpfelsaurem und milchsaurem Kalk (B. 12, 479; 17, 1190).

Die Propionsäure wurde zuerst 1847 von Gottlieb durch Schmelzen von Rohrzucker mit Aetzkali erhalten. Den ihr von Dumas beigelegten Namen Propionsäure, abgeleitet von *πρωτος* der erste, *πικρον* fett, verdankt sie ihrer Eigenschaft, sich mit Chlorcalcium aus der wässerigen Lösung als Oel abscheiden zu lassen, sie ist die erste Säure, die im Verhalten sich den höheren Fettsäuren nähert.

Baryumsalz $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, Prismen. Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$, schwer löslich in Wasser.

Buttersäuren $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Es sind deren 2 Isomere möglich (s. o.):

1) Die **normale Buttersäure, Aethylessigsäure** [*Butansäure*], *Gährungsbuttersäure*, kommt im freien Zustande und als Glycerinester im Pflanzen- und Thierreich vor, namentlich in der Kuhbutter, (bis 5 pct. neben viel Glyceriden von Palmitin-, Stearin- und Oelsäure), in der sie 1814 von Chevreul im Verlauf seiner klassischen Untersuchungen über die Fette aufgefunden wurde. Als Hexylester findet sie sich im Oele von *Heracleum giganteum*, als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*. In freiem Zustande ist sie in der Fleischflüssigkeit und im Schweiss beobachtet worden. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren und bildet sich bei der Buttersäure-Gährung von Zucker, Stärke und Milch-

säure (s. d.), sowie bei der Verwesung und der Oxydation der *Eiweisskörper*.

Man gewinnt die Buttersäure gewöhnlich durch die Buttersäuregärung von Zucker oder Stärke, welche früher durch Zusatz von faulenden Substanzen eingeleitet wurde. Nach Fitz bewirkt man die Buttersäuregärung von Glycerin oder Stärke besser durch directen Einsaat von Spaltpilzen (Schizomyceten), namentlich von *Butyl-Bacillus* und *Bacillus subtilis* (B. II, 49, 53).

Die Buttersäure ist eine dicke, ranzig riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus der wässrigen Lösung durch Salze ausgeschieden. Ihr Aethylester siedet bei 120°.

Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$ (A. 213, 67) bildet glänzende Blättchen und ist in der Wärme schwerer in Wasser löslich als in der Kälte (in 3,5 Th. bei 15°); die kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen.

2) **Isobuttersäure, Dimethylelessigsäure [Methylpropansäure]** $(CH_3)_2CH.CO_2H$, findet sich im freien Zustande im Johannisbrode, den Schoten von *Ceratonia siliqua*, als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*, als Aethylester im Crotonöl. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen, s. S. 234.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert die Isobuttersäure: α -Oxyisobuttersäure (s. d.), durch Einwirkung conc. Salpetersäure: *Dinitropropan* (S. 159).

Die Isobuttersäure ist der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht mit Wasser. Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ ist in heissem Wasser leichter löslich wie in kaltem.

Valeriansäuren $C_5H_{10}O_2$. Es sind deren 4 Isomere möglich (vgl. die Zusammenstellung S. 242):

1) **Normale Valeriansäure, n-Propylelessigsäure [Pentansäure]** $CH_3.(CH_2)_3.CO_2H$ entsteht nach einigen der allgemeinen Bildungsweisen, s. S. 234.

Die gew. officinelle **Valeriansäure** oder **Baldriansäure** findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Thierreich und in vielen Pflanzen, namentlich in der Baldrianwurzel von *Valeriana officinalis* und Angelicawurzel von *Angelica Archangelica* und wird aus ihnen durch Kochen mit Wasser oder Sodalösung gewonnen. Sie besteht aus einem Gemenge von *Isovaleriansäure* mit *optisch activer Methylaethylelessigsäure* und ist daher ebenfalls activ. Künstlich wird ein ähnliches Gemenge durch Oxydation von Gährungsamylalkohol (S. 130) mittelst Chromsäuremischung gewonnen. Mit Wasser bildet die Valeriansäure ein officinelles Hydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$, das in 26,5 Th. Wasser von 15° löslich ist.

2) **Isovaleriansäure, Isopropylelessigsäure [3-Methylbutansäure]**

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, ist synthetisch dargestellt worden nach einigen der allgemeinen Bildungsweisen S. 234. Sie bildet eine ölige, nach Baldrian riechende Flüssigkeit.

Durch Oxydation mit MnO_4K bildet die Isovaleriansäure β -Oxyisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure wird ebenfalls die CH Gruppe angegriffen, unter Bildung von *Methoxybernsteinsäure*, β -Nitroisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ und β -Dinitropropan $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ (B. 15, 2324), vgl. das Verhalten von Isobuttersäure.

Ihre Salze fühlen sich, wie die aller höheren Fettsäuren, meist fettig an; in kleinen Stücken auf Wasser geworfen nehmen sie, indem sie sich auflösen, eine rotirende Bewegung an. Baryumsalz $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba}$ Calciumsalz $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$, ziemlich luftbeständige, leicht lösliche Nadeln. Das Zinksalz $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet grosse, glänzende Blätter; beim Kochen scheidet seine Lösung ein basisches Salz aus.

3) *Methylaethylessigsäure* [*2-Methylbutansäure*] $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ist daher, wie der entsprechende Alkohol (S. 130), in zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification denkbar. Auf synthetischem Weg ist die optisch inactive Modification bereitet worden, die man bis jetzt noch nicht in ihre Componenten zerlegt hat. Calciumsalz $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$. Eine *optisch active Methylaethylessigsäure* findet sich, wie oben erwähnt, neben der Isopropylelessigsäure, in der Baldrian- und Angelicawurzel, sowie in den Oxydationsproducten von Gährungsamylalkohol, allein man hat sie, in Folge der geringen Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze, nicht von Isopropylelessigsäure frei gewinnen können (A. 204, 159).

4) Die *Trimethylelessigsäure*, *Pivalinsäure* [*Dimethylpropansäure*] $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ist aus dem tertiären Butyljodid $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$ (S. 99) mittelst des Cyanids erhalten worden; ferner durch Oxydation von *Pinakolin* (S. 213). Sie riecht ähnlich wie Essigsäure und löst sich in 40 Theilen Wasser von 20°. Baryumsalz $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$. Calciumsalz $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$.

Höhere Fettsäuren.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Schmelzpunkte und Siedepunkte der höheren Fettsäuren von 6 Kohlenstoffatomen an. Die eingeklammerten Siedepunkte sind bei 100 mm Druck bestimmt.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
n-Caprinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	+8°	205°
Isobutylelessigsäure	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	—	200°
Sec. Butylelessigs. (B. 26, R. 931)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	—	197°
Diaethylelessigsäure	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CHCO}_2\text{H}$	—	190°
Methyl-n-propylelessigsäure	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \end{matrix} \text{CO}_2\text{H}$	—	193°
Methyl-isopropylelessigsäure	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CHCO}_2\text{H}$	—	191°
Dimethylaethylelessigsäure	$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CO}_2\text{H}$	-14°	187°

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
n-Heptylsäure, Oenanthylsre.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$	-10,5 ⁰	223 ⁰
Methyl-n-butylelessigsäure .	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \text{CHCO}_2\text{H}$	—	210 ⁰
Aethyl-n-propylelessigsäure .	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \text{CHCO}_2\text{H}$	—	209 ⁰
Methyl-diaethylelessigsäure .	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \text{C.CO}_2\text{H}$	—	208 ⁰
n-Octylsäure, Caprylsäure .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	16,5 ⁰	237 ⁰
n-Nonylsäure, Pelargonsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	12,5 ⁰	254 ⁰
n-Caprinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	31,4 ⁰	270 ⁰
n-Undecylsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CO}_2\text{H}$	28,5 ⁰	(212,5 ⁰)
n-Laurinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	43,5 ⁰	(225 ⁰)
n-Tridecylsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2\text{H}$	40,5 ⁰	(236 ⁰)
n-Myristinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	53,8 ⁰	(220,5 ⁰)
n-Pentadecylsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CO}_2\text{H}$	51 ⁰	(260 ⁰)
n-Palmitinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	62 ⁰	(278,5 ⁰)
n-Margarinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2\text{H}$	59,9 ⁰	(280,5 ⁰)
n-Stearinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	69,2 ⁰	(291 ⁰)
Di-n-octylelessigsäure	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_2\text{CHCO}_2\text{H}$	38,5 ⁰	—
n-Arachinsäure	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	75 ⁰	—
Cerotinsäure	$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$	78 ⁰	—
Melissinsäure	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$	90 ⁰	—

Von diesen Fettsäuren finden sich fast ausschliesslich die normalen mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in den natürlichen fetten Oelen und festen Fetten, die meist aus den Glycerinestern dieser Säuren bestehen. Technisch wichtig sind die Palmitinsäure und die Stearinsäure.

Capronsäure, n-Hexylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ kommt als Glycerinester in der Kuhbutter, in der Ziegenbutter und im Cocosnussöl vor, sie entsteht neben Buttersäure bei der Buttersäuregärung.

Oenanthylsäure, n-Heptylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$ ist als Oxydationsproduct des *Oenanthols* (S. 196) leicht zugänglich.

Caprylsäure, n-Octylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$ kommt als Glycerinester in der Ziegenbutter und vielen Fetten und Oelen vor; ferner findet sie sich im Weinfuselöl.

Pelargonsäure, n-Nonylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ findet sich in den Blättern von *Pelargonium roseum*; sie entsteht auch durch Oxydation des im Rautenöl enthaltenen *n-Nonylmethylketons* (S. 213), der *Oelsäure* (S. 281) und durch Schmelzen der Undecylensäure mit Kali.

Caprinsäure, n-Decylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ ist in der Kuhbutter, der Ziegenbutter, dem Cocosnussöl und vielen Fetten

enthalten; als Amylester kommt sie im Fuselöl vor. Sie ist die erste normale, bei gewöhnlicher Temperatur feste Fettsäure.

n-Undecylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CO}_2\text{H}$ entsteht durch Reduction der *Undecylensäure* (S. 280) aus Ricinusöl.

Laurinsäure, n-Dodecylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$, findet sich als Glycerinester besonders in den Früchten der Lorbeeren: *Laurus nobilis* und in den Pichurimbohnen, als *Cetylester* im Wallrath.

Myristinsäure, n-Tetradecylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$, findet sich in der Muscatbutter: von *Myristica moschata*, als Cetylester im Wallrath, Cocosnussöl, im Myristin (B. 18, 2011; 19, 1433), in den Erdmandeln (B. 22, 1743) und in der Rindergalle (B. 25, 1829), und als freie Säure, sowie als Methyl ester in der Iriswurzel (B. 26, 2677).

Palmitinsäure, n-Hexadecylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$. Ihr Glycerinester bildet zugleich mit dem der Stearinsäure und der Oelsäure den Hauptbestandtheil der festen thierischen Fette. In grösserer Menge ist die Palmitinsäure, theilweise in freiem Zustande, im Palmöl enthalten. Als *Cetylester* bildet sie den Hauptbestandtheil des Wallrath, als *Myricylester* den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Am vortheilhaftesten gewinnt man sie aus dem Olivenöl, dem Glyceride der Palmitinsäure und Oelsäure; ferner aus japanischem Bienenwachs, das nur aus Palmitinsäure-glycerinester besteht (B. 21, 2265). Künstlich erhält man sie aus Cetylalkohol beim Erhitzen mit Natronkalk (S. 132, 234) auf 270° ; ferner durch Schmelzen von *Oelsäure* mit Kalihydrat u. s. w.

Margarinsäure, n-Heptadecylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2\text{H}$ scheint nicht in den Fetten vorzukommen; man erhält sie künstlich durch Kochen von Cetylcyanid mit Kalilauge.

Stearinsäure, n-Octadecylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$ kommt mit Palmitinsäure und Oleinsäure als gemischtes Glycerid in den festen thierischen Fetten, den Talgarten, vor.

Arachinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$ findet sich namentlich im Erdnussöl von *Arachis hypogaea*. Synthetisch ist sie aus Acetessigester mittelst Octadecyljodid (aus Stearylaldehyd) erhalten worden (B. 17, R. 570). Die aus Cacaobutter gewonnene sog. **Theobromsäure**, bei 72° schmelzend, scheint mit der Arachinsäure identisch zu sein.

Cerotinsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$ oder $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ (A. 224, 225) findet sich im freien Zustande im Bienenwachs und kann demselben durch kochenden Alkohol entzogen werden. Ferner bildet sie als Cerylester den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses.

Melissinsäure $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ entsteht aus Myricylalkohol (S. 133, 234) durch Erhitzen von Natronkalk und bildet einen wachstartigen Körper, der bei 88° schmilzt, aber wie es scheint, ein Gemenge von zwei Säuren darstellt.

Die hier nicht erwähnten, in die Tabelle aufgenommenen Fettsäuren sind nach den allgemein synthetischen Bildungsweisen erhalten worden, einige werden uns später als Oxydationsproducte oder Reductionsproducte verwickelt zusammengesetzter aliphatischer Verbindungen begegnen-

gleich
weisen
fachste
für die
dem V
Bildun
auf die
dungsv
hols,
daraus
zu tria
essigs
essigs
erhalte
aus d
(S. 238
auch d
von L
ausgeh
Oenan

C
Meth

C
C
Aethy

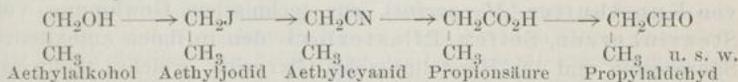
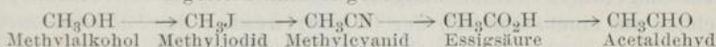
in Betr
der ge
Methyl
Säure
Silbers

tischer
von b
und al
Constit
($\text{C}_{17}\text{H}_{34}$
decyl
säure
und e
dieses

C_{17}
 C_{17}
Stear
 C_{17}
 C_{17}
Marg

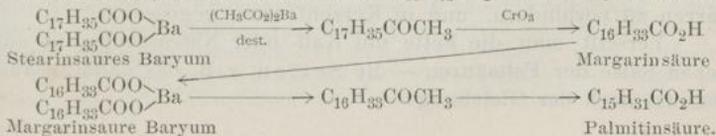
Aufbau und Abbau der Fettsäuren.

Die synthetischen Bildungsweisen der Fettsäuren sind nicht alle gleich geeignet zum Aufbau derselben. Die Anwendbarkeit der Bildungsweisen 5, 6 und 7 (S. 235) beschränkt sich auf die Synthese der einfachsten Glieder der Reihe. Weit geeigneter als diese Reactionen sind für die Synthese der höheren mono- und dialkylirten Essigsäuren die auf dem Verhalten von Acetessigsäureester und Malonsäureester beruhenden Bildungsweisen 10 und 11, allein man kann der Natur der Sache nach auf diesem Wege keine trialkylirten Essigsäuren bereiten. Nur die Bildungsweise 4, die Synthese eines Säurecyanids aus dem Jodid eines Alkohols, der ein Kohlenstoffatom weniger enthält als das Cyanid und die daraus bereitete Säure, führt nicht nur zu mono- und di-, sondern auch zu trialkylirten Essigsäuren, die Nitrile der letzteren, z. B. der *Trimethyl-essigsäure*, der *Dimethyläthyl-essigsäure* und der *Diaethylmethyl-essigsäure*, sind aus den Jodiden der entsprechenden tertiären Alkohole erhalten worden. Die Nitrilsynthese vermittelt den Aufbau der Säuren aus den Alkoholen, und da man nach der Umwandlungsreaction 4 (S. 238) die Säuren zu Aldehyden und primären Alkoholen reduciren kann, auch den Aufbau dieser Körperklassen. In systematischer Weise wurden von Lieben, Rössl und Janacek (A. 187, 126) vom Methylalkohol ausgehend die normalen Säuren und die entsprechenden Alkohole bis zur *Oenanthsäure* dargestellt nach folgendem Schema:

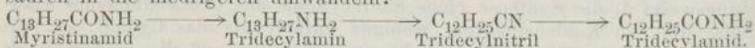


Für den Abbau der normalen Fettsäuren kommen drei Reactionen in Betracht. 1) Die Bildungsweise 8 (S. 235) der Carbonsäuren: Oxydation der gemischten Methyl-n-alkylketone, bei welcher die CO-Gruppe mit der Methylgruppe in Verbindung bleibt. 2) Die Umwandlung 9 (S. 236) der Säureamide durch Brom und Alkalilauge. 3) Die Einwirkung von Jod auf Silbersalze.

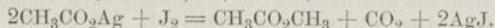
Die erste der drei Reactionen wurde von F. Krafft in systematischer Weise zum Abbau der *Stearinsäure* bis zu normalen Fettsäuren von bekannter Constitution verwendet, wodurch für die Stearinsäure und alle aus ihr erhaltenen niederen Homologen ebenfalls die normale Constitution folgte. Durch Destillation von *stearinsäurem Baryum* ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2$)₂Ba und *essigsäurem Baryum* (CH_3CO_2)₂Ba entsteht *Heptadecylmethylketon* $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COCH}_3$, welches durch Oxydation in *Margarinsäure* $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{H}$ und Essigsäure gespalten wird. *Margarinsäures Baryum* und essigsäures Baryum liefern *Hexadecylmethylketon* $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, dieses bei der Oxydation *Palmitinsäure* $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{H}$ und Essigsäure u. s. w.:



Die zweite Methode wurde von A. W. Hofmann (B. 19, 1433) entdeckt, sie wird genauer erst bei den Säureamiden und Nitrilen abgehandelt (S. 260, 262), hier soll nur eine schematische Darstellung ihres Verlaufes gegeben werden. Die Amide der Säuren werden durch Brom und Natronlauge unter Abspaltung der CO Gruppe als CO₂ in die nächst niederen primären Amine umgewandelt, die durch weitere Behandlung mit Brom und Natronlauge das Nitril einer um ein Kohlenstoffatom ärmeren Carbonsäure liefern, deren Amid derselben Umwandlung fähig ist. Auf diese Weise kann man die leichter zugänglichen höheren normalen Fettsäuren in die niedrigeren umwandeln:



3) Einwirkung von Jod auf Silbersalze: Silberacetat liefert neben CO₂ den Essigsäuremethylester; Silbercapronat neben CO₂ den Capronsäureamylester (B. 25, R. 581; 26, R. 237):



Technische Verwerthung der Fette und fetten Oele.

Die thierischen Fette, vor allen Hammeltalg und Rindertalg, deren Natur durch Chevreul's im Anfang dieses Jahrhunderts ausgeführte Untersuchungen aufgeklärt wurde, bestehen hauptsächlich aus einem Gemisch der Glycerinester der *Palmitinsäure*, *Stearinsäure* und *Oelsäure*, die man als Palmitin, Stearin und Olein zu bezeichnen pflegt. Man verwendet sie zur Bereitung von Kunstbutter (*Margarine*), zur technischen Gewinnung von Stearinkerzen, Seifen, Pflastern aus den in ihnen enthaltenen Säureresten und zur Herstellung des Glycerins, welches theilweise als solches verbraucht, theils in *Nitroglycerin* (s. d.) umgewandelt wird. Ausser den Talgarten finden als Rohstoffe noch Palmfett, Cocosnussöl und Olivenöl Verwendung.

Das sog. Stearin der Stearinkerzen besteht aus einem Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Zur Stearinfabrikation werden feste Fette, namentlich Rinder- und Hammeltalg, mit Kalhydrat oder Schwefelsäure oder überhitztem Wasserdampf verseift und die abgeschiedenen freien Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Das gelbe, halb feste Destillat, ein Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure und Oleinsäure, wird durch Pressen zwischen erwärmten Platten von der flüssigen Oelsäure befreit. Die hinterbliebene feste Masse wird dann mit etwas Wachs oder Paraffin zusammengeschmolzen, um das Krystallisiren beim Erstarren zu verhindern, und in Kerzenformen gegossen.

Verseift man die Fette mit Kali- oder Natronlauge, so entstehen Salze der Fettsäuren — die Seifen, z. B. das palmitinsaure Natrium nach der Gleichung:

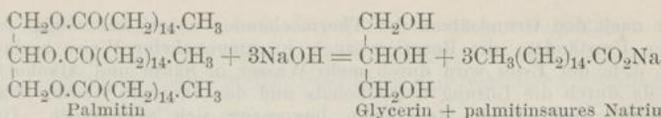
Die Na
Kalisal
natrium
wenig
Wasser
Fettsä
Die an
oder g
salze,
Wasser
(Empl

auch O
aus der
aus Alk
zuerst
Fällung
und fü
Hierbei
aus; m
acetat.
man au
Schmel
Der Sch
als die

verhan
stehen

mit Al

statt; s
man ein
Zeit ein
und da
darauf,



Die Natronsalze sind fest und hart (Kernseifen), während die Kalisalze weiche Massen darstellen (Schmierseifen); durch Chlor-natrium lassen sich die Kaliseifen in Natronseifen überführen. In wenig Wasser lösen sich diese Alkalisalze klar auf, durch viel Wasser erleiden sie aber eine Zersetzung, indem etwas Alkali und Fettsäure frei werden; es beruht hierauf die Wirkung der Seifen. Die anderen Metallsalze der Fettsäuren sind in Wasser sehr schwer oder gar nicht löslich, lösen sich aber meist in Alkohol. Die Bleisalze, welche direct durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten werden können, bilden die sog. Bleipflaster (*Emplastra*).

Die natürlichen Fette enthalten fast stets mehrere Fettsäuren (häufig auch Oelsäure). Um die Säuren von einander zu trennen, scheidet man sie aus den Alkalisalzen mittelst Salzsäure aus und krystallisiert sie fractionirt aus Alkohol; die weniger löslichen, höheren Fettsäuren scheiden sich dabei zuerst aus. Leichter erreicht man die Trennung mittelst fractionirter Fällung. Man löst die freien Säuren in Alkohol, sättigt sie mit Ammoniak und fügt eine alkoholische Lösung von essigsauerm Magnesium hinzu. Hierbei scheidet sich zuerst das Magnesiumsalz der höheren Fettsäure aus; man filtrirt dasselbe ab und fällt die Lösung wieder mit Magnesiumacetat. Die aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Säuren unterwirft man aufs Neue derselben Behandlung, bis bei weiterer Fractionirung der Schmelzpunkt der Säure unverändert bleibt — das Zeichen der Reinheit. Der Schmelzpunkt eines Gemenges zweier Fettsäuren liegt meist niedriger als die Schmelzpunkte beider Säuren (ähnlich wie bei den Metalllegirungen).

Abkömmlinge der Fettsäuren.

1. Ester der Fettsäuren.

Die Ester der organischen Säuren sind in ihrem Gesamtverhalten denen der Mineralsäuren ganz ähnlich (S. 141) und entstehen nach ähnlichen Reactionen.

Bildungsweisen. 1) Durch directe Verbindung der Säuren mit Alkoholen, wobei zugleich Wasser gebildet wird:



Diese Umsetzung findet, wie schon erwähnt (S. 142), nur allmählich statt; sie wird durch Erhitzen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Nimmt man ein Gemenge gleicher Aeq. Alkohol und Säure, so tritt nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, wo keine Esterbildung mehr stattfindet, und das Gemenge zugleich Alkohol und Säure enthält. Es beruht dies darauf, dass die Wärmetönung der Reaction eine sehr geringe ist, und

daher nach den Grundsätzen der Thermochemie, unter nur wenig modificirten Umständen, die Reaction auch in umgekehrter Weise verlaufen kann, d. h. der Ester wird durch mehr Wasser in Säure und Alkohol zerlegt, da durch die Lösung des Alkohols und der Säure in Wasser Wärme entwickelt wird. Beide Reactionen begrenzen sich gegenseitig. Durch überschüssigen Alkohol kann mehr Säure, durch überschüssige Säure mehr Alkohol in Ester umgewandelt werden. Vollständiger und schneller verläuft die Esterbildung, wenn die Reactionsproducte dem Gemenge beständig entzogen werden. Es geschieht das entweder durch Destillation, wenn der Ester leicht flüchtig ist, oder durch Binden des entstandenen Wassers mittelst Schwefelsäure oder HCl, wodurch zugleich die positive Wärmetönung der Reaction beträchtlich erhöht wird (vgl. dagegen A. 211, 208).

Practisch ergeben sich hieraus folgende Verfahren zur Darstellung der Ester: a) Man destillirt das Gemenge der Säure oder ihres Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure. b) Oder (bei schwer flüchtigen Estern) man löst die Säure oder ihre Salze in überschüssigem Alkohol, oder den Alkohol in der Säure, leitet unter Erwärmen HCl-Gas ein, oder fügt Schwefelsäure hinzu, und fällt mittelst Wasser den Ester. c) Die Nitrile der Säuren können unmittelbar in Ester übergeführt werden, indem man sie in Alkohol löst und HCl einleitet oder mit etwas verdünnter Schwefelsäure erhitzt (S. 263).

Ausführliche Untersuchungen über die Esterbildung, welche für die chemische Dynamik von Bedeutung sind, wurden von Berthelot angestellt. Von der einfachen Annahme ausgehend, dass die Mengen Alkohol und Säure, welche sich in der Zeiteinheit verbinden (die Schnelligkeit der Reaction), proportional sind dem Product der reagirenden Massen, deren Menge beständig abnimmt, stellt Berthelot eine Formel auf, nach welcher die Reactionsgeschwindigkeit in jedem Zeitmomente und der Grenzwert berechnet werden kann. Eine ähnliche Formel ist von van t'Hoff abgeleitet worden (B. 10, 669); dieselbe gilt nach Guldberg-Waage und Thomsem für alle begrenzten Reactionen (B. 10, 1023). Eine Zusammenstellung der verschiedenen bezüglichen Berechnungen s. B. 17, 2177; 19, 1700. In neuerer Zeit sind diese Untersuchungen über die Esterbildung von Menschutkin auf die verschiedenen homologen Reihen der Säuren und Alkohole ausgedehnt worden (A. 195, 334; 197, 193; B. 15, 1445, 1572; 21, R. 41). Danach besitzen die primären normalen Alkohole die gleiche Reactionsfähigkeit mit Ausnahme des Methylalkohols, der eine grössere Reactionsfähigkeit zeigt. Die secundären Alkohole werden langsamer esterificirt und noch langsamer die tertiären Alkohole. Bei den Säuren übertrifft die Ameisensäure die Essigsäure und diese die Homologen an Anfangsgeschwindigkeit der Esterificirung, die mit wachsendem Molecül allmählich abnimmt. Die Säuren, bei welchen an der Carboxylgruppe ein primäres Alkyl steht, haben die grösste, die mit secundärem Alkyl eine kleinere und die mit tertiärem Alkyl die kleinste Anfangsgeschwindigkeit.

Ferner sind folgende Bildungsweisen bemerkenswerth: 2) Umsetzung von Alkylestern der Mineralsäuren mit den Salzen organischer Säuren.

(S. 256)

neutra
aber r
Fruch
und fi
essen
alle F
sich in

Volum

die F
Schne
(S. 23)
scher

s. A. 5

in Am

Ester

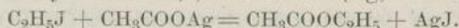
durch
überge

oder b

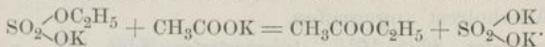
CH₃
Durch
150°

Gew.

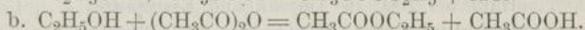
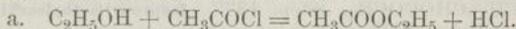
a) Von Alkylhaloïden (J) mit Salzen (Ag) der Säuren:



b) Von alkylschwefelsauren Salzen mit fettsauren Alkalisalzen:



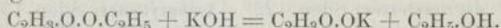
3) Einwirkung der *Säurechloride* (S. 253) oder *Säureanhydride* (S. 256) auf Alkohole oder Alkoholate:



Eigenschaften. Die Ester der Fettsäuren sind meist flüssige, neutrale Flüssigkeiten, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser aber meist unlöslich ist. Viele derselben besitzen einen angenehmen Fruchtgeruch, werden in grösserem Maassstab technisch dargestellt und finden eine ausgedehnte Anwendung als künstliche Fruchtessenzenzen; durch Mengen der verschiedenen Ester lassen sich fast alle Fruchtgerüche darstellen. Die höheren Fettsäureester finden sich in den natürlichen Wachsorten.

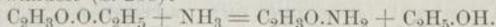
Ueber die Sdep. der Fettsäureester, ihre spec. Gew. und spec. Volume s. B. **14**, 1274; A. **218**, 337; **220**, 290, 319; **223**, 247.

Umwandlungen. 1) Durch Erhitzen mit Wasser werden die Fettsäureester theilweise in Alkohol und Säure gespalten. Schneller und vollständig findet diese Zerlegung „Verseifung“ (S. 234, 249) beim Erwärmen mit Alkalien, namentlich in alkoholischer Lösung statt:

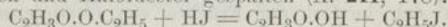


Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung durch verschiedene Basen s. A. **228**, 257; **232**, 103; B. **20**, 1634.

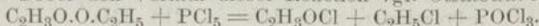
2) Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Ester werden diese in Amide verwandelt (S. 259):



3) Beim Erhitzen mit den Halogenwasserstoffsäuren werden die Ester in Säuren und Haloïdester gespalten (A. **211**, 178):



4) Bei der Einwirkung von PCl_5 wird der extraradical Sauerstoff durch Chlor ersetzt und beide Radicale werden in Halogenverbindungen übergeführt. Ueber den Verlauf dieser Reaction vgl. *Oxalsäureester*:



5) Die Ester mit hohen Alkoholradicalen zerfallen beim Erhitzen oder beim Destilliren unter Druck in Fettsäuren und *Olefine* (S. 86).

Ester der Essigsäure. Essigsäure-methylester, *Methylacetat* $C_2H_3O_2$. CH_3 , Sdep. $57,5^0$, sp. Gew. 0,9577 (0^0), findet sich im rohen Holzgeist. Durch Chlor wird zuerst der Alkoholrest substituirt: $C_2H_3O_2.CH_2Cl$, Sdep. 150^0 , $C_2H_3O_2.CHCl_2$, Sdep. 148^0 .

Essigsäureäthylester, *Essigester* $C_2H_3O_2.C_2H_5$, Sdep. 77^0 , sp. Gew. 0,9238 (0^0), wird aus Essigsäure, Alkohol und Schwefelsäure

technisch dargestellt; als *Aether aceticus* officinell. Er ist das Ausgangsmaterial zur Bereitung des *Acetessigesters* $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (s. d.), dem einen Generator des *Antipyrins*. Durch Chlor wird ebenfalls der Alkoholrest angegriffen.

n-Propylester, Sdep. 101⁰. **Isopropylester**, Sdep. 91⁰. **n-Butylester**, Sdep. 124⁰. **Isobutylester**, Sdep. 116⁰. **Sec. Butylester**, Sdep. 111⁰. **Tert. Butylester**, Sdep. 96⁰. **n-Amylester**, Sdep. 148⁰. **n-Propylmethylcarbinolacetat** $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\cdot\text{CHOCOCH}_3$, Sdep. 133⁰. **Isopropylmethylcarbinolacetat**, Sdep. 125⁰, zerfällt bei 200⁰ in Amylen und Essigsäure.

Isobutylcarbinolacetat, *Essigester des Gährungsamylalkohols*, Sdep. 140⁰, ertheilt seiner verdünnten alkoholischen Lösung den Geruch nach Birnen und findet als Birnöl (pear-oil) Anwendung.

E.-n-hexylester, Sdep. 169—170⁰, findet sich im Oel von *Heracleum giganteum*, er riecht obstartig. **E.-n-octylester**, Sdep. 207⁰, findet sich ebenfalls im Oel von *Heracleum giganteum*, riecht nach Apfelsinen. Höhere Essigsäureester s. A. 233, 260. **Allylester**, Sdep. 90—100⁰.

Orthoessigsäureester $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Sdep. 132⁰, entsteht beim Erwärmen von *α-Trichloroathan* oder *Methylchloroform* CH_3CCl_3 (S. 105) mit Natriumaethylat in ätherischer Lösung.

Ferner haben wir in den Additionsproducten der Aldehyde und Essigsäureanhydrid die Essigester (S. 199) der in freiem Zustand nicht existenzfähigen Glycole kennen gelernt, als deren Anhydride man die Aldehyde auffassen kann.

Bei den mehrsättrigen Alkoholen werden später stets ihre Essigester beschrieben, aus deren Verseifung man einen Rückschluss auf die Zahl der in dem Alkohol vorhandenen Hydroxylgruppen ziehen kann.

Ester der Propionsäure. **Methylester**, Sdep. 79,5⁰. **Aethylester**, Sdep. 98,8⁰. **n-Propylester**, Sdep. 122⁰. **Isobutylester**, Sdep. 137⁰. **Isoamylester**, Sdep. 160⁰, riecht ähnlich wie Ananas, vgl. A. 233, 253.

Ester der n-Buttersäure. **Methylester**, Sdep. 102,3⁰, riecht nach Reinetten. **Aethylester**, Sdep. 120,9⁰, riecht ananasartig, wird zur künstlichen *Rumfabrikation* verwendet, seine alkoholische Lösung bildet das künstliche Ananasöl (*pineapple oil*). **n-Propylester**, Sdep. 143⁰. **Isopropylester**, Sdep. 128⁰. **Isobutylester**, Sdep. 157⁰. **Isoamylester**, Sdep. 178⁰, riecht nach Birnen. **n-Hexylester**, Sdep. 205,1, und **n-Octylester**, Sdep. 244 bis 245⁰, finden sich im Oel der Früchte von *Heracleum giganteum*, letzterer auch im Oel der reifen Früchte von *Pastinaca sativa* (A. 163, 193; 166, 80; 233, 272).

Ester der Isobuttersäure. **Methylester**, Sdep. 92,3⁰. **Aethylester**, Sdep. 110⁰. **n-Propylester**, Sdep. 135⁰ (A. 218, 334).

Ester der Valeriansäuren. **n-Aethylester**, Sdep. 144⁰ (A. 233, 274). **Aethylester**, Sdep. 135⁰. **Isoamylester**, Sdep. 194⁰. **Methylaethyllessigsäureaethylester**, Sdep. 133,5⁰ (A. 195, 120). **Trimethyllessigsäureaethylester**, Sdep. 118⁰ (A. 173, 372).

Ester der Hexylsäuren. **n-H.-aethylester**, Sdep. 167⁰. **Isobutyl-essigsäure-aethylester**, Sdep. 161⁰.

n-Heptylsäureaethylester, Sdep. 187—188⁰. **n-Octylsäureaethylester**, Sdep. 207—208⁰ (A. 233, 282). **n-Nonylsäureaethylester**, Sdep. 227—228⁰. **n-Caprin-**

säure-aethylester

10—11

ra th
betref
arten
Ester
die Fe
Der V

der Sc
lus un
stallin
siren
C₁₆H₃₁
oder l
unzer
und F
fällt e

Gemen
C₃₀H₆₁
rin e
Ueber

schmilz
ester (

C₂₇H₅₃
Ceryla

steht
der S
dunge
weil n
und d
Bildur

säure-äthylester, Sdep. 243—245°. n-Caprinsäure-isoamylester siedet nicht unzersetzt bei 275—290°; Hauptbestandtheil des Weinfuselöls.

Laurinsäure-äthylester, Sdep. 269°. Myristinsäure-äthylester, Schmp. 10—11°, Sdep. 295°.

Wallrath und die Wacharten.

Einige hochmoleculare Ester kommen fertig gebildet im Wallrath und in den Wacharten vor, wie schon mehrfach bei den betreffenden Alkoholen und Säuren erwähnt wurde. Die Wacharten unterscheiden sich von den Fetten dadurch, dass sie aus Estern hochmolecularer einsäuriger Alkohole bestehen, während die Fette aus Estern des dreisäurigen Alkohols: Glycerins bestehen. Der Wallrath gehört zu den Wacharten.

Der **Wallrath**, *Cetaceum*, *Sperma Ceti*, findet sich in dem Oele der Schädelknochen der Wale, namentlich des *Physeter macrocephalus* und scheidet sich beim Stehen und Abkühlen als weisse krystallinische Masse aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Er besteht aus **Palmitinsäure-cetyléster** $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33}$, der aus heissem Alkohol in wachsglänzenden Nadeln oder Blättern krystallisirt und bei 49° schmilzt. Im Vacuum ist er unzersetzt flüchtig; unter Druck destillirt, zerfällt er in *Hexadecylen* und *Palmitinsäure*. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt er in *Palmitinsäure* (S. 246) und *Cetylalkohol* (S. 132).

Die **Wacharten**. Das gew. Bienenwachs besteht aus einem Gemenge von Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ mit *Palmitinsäure-myricylester* $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$. Beim Kochen des Wachses mit Alkohol wird die Cerotinsäure; *Cerin* extrahirt, während der Ester: *Myricin* hinterbleibt (A. 224, 225). Ueber andere Bestandtheile des Bienenwachses s. A. 235, 106.

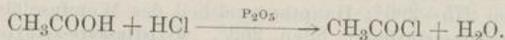
Das *Carnaubawachs*, aus den Blättern des Carnaubabaumes, schmilzt bei 83° und enthält freien *Cerylalkohol* und verschiedene Säureester (A. 223, 283).

Das *chinesische Wachs* besteht aus *Cerotinsäure-ceryléster* $C_{27}H_{54}O_2 \cdot C_{27}H_{55}$. Durch alkoholisches Kali wird es in *Cerotinsäure* und *Cerylalkohol* zerlegt.

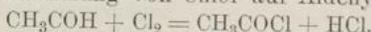
2. Säurehaloide oder Haloïdanhydride der Säuren.

Unter Haloïdanhydriden der Säuren oder Säurehaloïden versteht man die Verbindungen, welche durch Ersetzung des Hydroxyls der Säuren durch Halogene entstehen; sie sind die Halogenverbindungen der Säureradiale (S. 219). Man nennt sie Haloïdanhydride, weil man sie als gemischte Anhydride (S. 256) der Fettsäuren und der Halogenwasserstoffsäuren auffassen kann, entsprechend der Bildungsweise I) der Säurechloride.

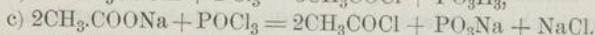
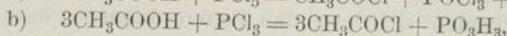
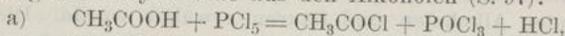
Säurechloride. 1) Aus Fettsäure und Chlorwasserstoff mit P_2O_5 :



2) Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyde:

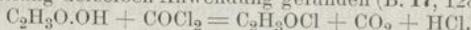


Weit wichtiger ist die Bildungsweise: 3) Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen auf Säuren oder Salze, entsprechend der Bildung der Alkylhaloide aus den Alkoholen (S. 97):



Im letzteren Falle entsteht bei Anwendung eines Ueberschusses von fettsaurem Salz das Anhydrid der Fettsäure (S. 256). Die Einwirkung besonders auf die Salze ist sehr heftig.

4) In ähnlicher Weise wie die Phosphorchloride wirkt auch Kohlenoxychlorid auf die freien Säuren und ihre Salze, indem Säurechloride und Säureanhydride gebildet werden, ein Verfahren, das zu fabrikmässiger Darstellung derselben Anwendung gefunden (B. 17, 1285; 21, 1267):

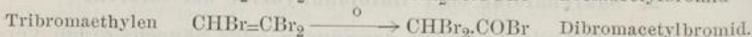
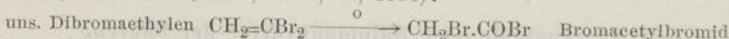


5) Durch Einwirkung von Phosgen auf Zinkalkyle entstehen ebenfalls Säurechloride (S. 235).

Geschichte. Das erste Säurechlorid erhielten Liebig und Wöhler 1832 beim Behandeln von *Benzaldehyd* C_6H_5COH mit Chlor, es war das Benzoylchlorid C_6H_5COCl , das Chlorid der einfachsten aromatischen Säure, der Benzoësäure. 1846 entdeckte Cahours die Bildungsweise aromatischer Säurechloride durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monocarbonsäuren. 1851 stellte Gerhardt (A. 87, 63) durch Behandlung von Natriumacetat mit Phosphoroxychlorid zuerst das Acetylchlorid dar.

Säurebromide. 1) In ähnlicher Weise wie die Chlorverbindungen des Phosphors wirken seine Bromverbindungen auf die Fettsäuren oder ihre Salze. Anstatt fertigem Bromphosphor kann man auch ein Gemenge von Phosphor (amorphem) und Brom zur Anwendung bringen.

2) Eine sehr merkwürdige Reaction führt von einigen Bromderivaten des Aethylens zu Bromiden gebromter Essigsäuren durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, wobei eine intramoleculare Atomverschiebung (S. 44) stattfindet (B. 13, 1980; 21, 3356):



Säurejodide. Die Jodide der Säureradiale können nicht aus den Säuren, wohl aber aus den Säureanhydriden, durch Einwirkung von Jodphosphor, sowie aus Säurechloriden mit Jodcalcium gewonnen werden.

Säurefluoride. Acetylfluorid, ein Phosgen-ähnlich riechendes Gas, entsteht aus Acetylchlorid mit AgF oder AsF_3 (B. 25, R. 502).

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Haloïdanhydride der Säuren sind stechend riechende Flüssigkeiten, welche an

der L
unter
perau
säuren
sprech

2) Mit
gesetz
Salze
der S
(S. 259)

könne
werde
Säure
7) Du
cyanid
an die
(s. d.),
der B
Anhye

steht
wird
(3 Th.
noch S
nigun
Natriu
vom s
Umwä
produ

CH_3CH
n-Butyl
n-B.-Jo
Isob.-b
113,5-
essigsä
(CH_2)₄
134-

23, 23

der Luft rauchen. Sie sind schwerer als Wasser, sinken darin unter und zersetzen sich damit 1) schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Carbonsäuren* und Halogenwasserstoffsäuren. Die Reaction ist um so energischer, je leichter die entsprechende Säure in Wasser löslich ist.

Aehnlich reagiren die Säurechloride auf viele andere Körper.

2) Mit den Alkoholen oder den Alkoholaten bilden sie die zusammengesetzten Aether oder *Ester* (S. 251). 3) Bei der Einwirkung auf Salze oder die freien Monocarbonsäuren entstehen die *Anhydride der Säuren* (S. 256). 4) Mit Ammoniak entstehen die *Säureamide* (S. 259) u. s. w.

5) Durch Natriumamalgam, oder besser Natrium und Alkohol können die Säurechloride in *Aldehyde* und *Alkohole* übergeführt werden (S. 115, 187). 6) Durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die Säurechloride entstehen *Ketone* und *tertiäre Alkohole* (S. 206, 116). 7) Durch Einwirkung von Cyansilber gehen sie in die sog. *Säurecyanide* über, die als Nitrile der α -Ketoncarbonsäuren im Anschluss an diese Säuren beschrieben werden. 8) Di- und Polycarbonsäuren (s. d.), welche die Fähigkeit haben Anhydride zu bilden, gehen bei der Behandlung mit Säurechloriden, besonders Acetylchlorid, in ihre Anhydride über.

Acetylchlorid [*Aethanoylchlorid*] CH_3COCl , Sdep. 55°. Es entsteht nach der allgemeinen Bildungsweise der Säurechloride und wird dargestellt durch Einwirkung von PCl_3 (2 Th.) auf Essigsäure (3 Th.) oder von POCl_3 (2 Mol.) auf Essigsäure (3 Mol.), so lange noch Salzsäure entweicht, und dann destillirt (A. 175, 378). Zur Reinigung destillirt man das Chloracetyl nochmals über wenig trocknes Natriumacetat. Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,130 (0°). Mit Wasser zersetzt es sich sehr energisch. Umwandlungen s. o. Durch Chlor wird es in Chlorsubstitutionsproducte übergeführt, in Chloride der Chloressigsäuren (S. 270).

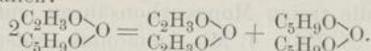
Acetylbromid, Sdep. 81°. Acetyljodid, Sdep. 108°. Propionylchlorid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$, Sdep. 80°. P.-bromid, Sdep. 104°. P.-jodid, Sdep. 127°. n-Butyrylchlorid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$, Sdep. 101°. n-B.-bromid, Sdep. 128°. n-B.-jodid, Sdep. 146—148°. Isobutyrylchlorid $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl}$, Sdep. 92°. Isob.-bromid, Sdep. 116—118°. Isovalerylchlorid $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCl}$, Sdep. 113,5—114,5°. Isov.-bromid, Sdep. 143°. Isov.-jodid, Sdep. 168°. Trimethyl-essigsäurechlorid $(\text{CH}_3)_3\text{C.COCl}$, Sdep. 105—106°. n-Capronsäurechlorid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$, Sdep. 151—153°. Diäthylacetylchlorid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCOCl}$, Sdep. 134—137°. Dimethyläthyl-essigsäurechlorid $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C.COCl}$, Sdep. 132°.

Ueber die Chloride höherer Fettsäuren s. B. 17, 1378; 19, 2982; 23, 2384.

3. Säureanhydride.

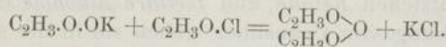
Die Säureanhydride sind die Oxyde der Säureradicale. In den Anhydriden der einbasischen Säuren sind zwei Säureradicale durch ein Sauerstoffatom verbunden; sie entsprechen den Oxyden der einwerthigen Alkoholradicale — den Aethern.

Die einfachen Anhydride, welche zwei gleiche Radicale enthalten, sind meist unzersetzt destillirbar, während die gemischten Anhydride, mit zwei verschiedenen Radicalen, bei der Destillation in zwei einfache Anhydride zerfallen:



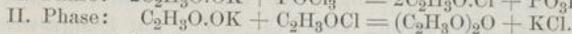
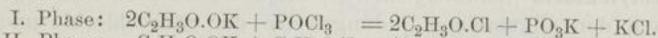
Man scheidet sie daher aus dem Reactionsproduct nicht durch Destillation, sondern durch Extraction mit Aether ab.

Bildungsweisen. 1a) Durch Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die wasserfreien Salze, namentlich die Alkalisalze der Säuren:



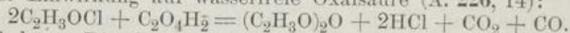
1b) Die Anhydride der höheren Fettsäuren können auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf letztere gewonnen werden (B. 10, 1881).

2) Einwirkung von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf die trockenen Alkalisalze der Säuren (4 Mol.). Das zunächst gebildete Säurechlorid wirkt sogleich auf überschüssiges Salz ein wie bei Bildungsweise 1:



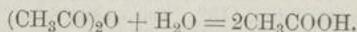
3) Aehnlich wie POCl_3 wirkt auch Phosgen COCl_2 , wobei zugleich Säurechloride gebildet werden (S. 254).

4) Eine directe Umwandlung der Säurechloride in Säureanhydride erfolgt bei ihrer Einwirkung auf wasserfreie Oxalsäure (A. 226, 14):

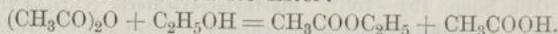


Geschichte. Die Säureanhydride wurden 1851 von Charles Gerhardt entdeckt. Auf die Bedeutung dieser Entdeckung für die *Typentheorie* wurde schon in der Einleitung hingewiesen (S. 23).

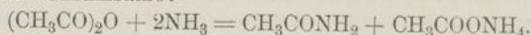
Eigenschaften und Verhalten. Die Säureanhydride sind flüssige oder feste Körper von neutraler Reaction, die in Aether löslich sind. Ihr Siedepunkt liegt höher als derjenige der zugehörigen Säure. 1) Durch Wasseraufnahme gehen sie in die freien Säuren über:



2) Mit Alkoholen bilden sie Ester:



3) Mit NH_3 und primären und secundären Aminen geben sie Amide und Ammoniumsalze:



4) Mit HCl, HBr, HJ erhitzt zerfallen sie in Säurehaloide und freie Säure: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{COCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$.

5) Durch Cl_2 werden sie in Säurechloride und gechlorte Säuren verwandelt: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{COCl} + \text{ClCH}_2\text{COOH}$.

6) Durch Natriumamalgam werden die Anhydride in Aldehyde und primäre Alkohole umgewandelt.

7) An Aldehyde addiren sich die Anhydride zu Estern (S. 190).

Essigsäureanhydrid [*Aethansäureanhydrid*] $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, Sdep. 137° , ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,073 (20°).

Man stellt es durch Destillation eines Gemenges von wasserfreiem Natriumacetat (3 Th.) mit POCl_3 (1 Th.), oder des Reactionsproductes von gleichen Theilen Acetylchlorid und Natriumacetat dar.

Propionsäureanhydrid $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$, Sdep. 168° . **Buttersäureanhydrid**, Sdep. $191-193^\circ$. **Isobuttersäureanhydrid**, Sdep. $181,5^\circ$. **n-Caprönsäureanhydrid** siedet bei $241-243^\circ$ unt. Zers. **Oenanthsäureanhydrid** siedet bei $255-258^\circ$ unt. Zers. **Pelargonsäureanhydrid**, Schmp. $+5^\circ$. **Palmitinsäureanhydrid**, Schmp. 64° .

4. Säurehyperoxyde.

Die Hyperoxyde der Säureradiale entstehen beim Erwärmen der Chloride oder der Anhydride in ätherischer Lösung mit Baryumhyperoxyd (Brodie, Pogg. **121**, 382):



Acetylhyperoxyd ist eine dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es ist sehr unbeständig, wirkt stark oxydirend, scheidet Jod aus KJ Lösung aus und entfärbt Indigo-Lösung. Im Sonnenlicht wird es zersetzt; beim Erwärmen explodirt es heftig. Durch Barytwasser wird es zerlegt, unter Bildung von Baryumacetat und Baryumhyperoxyd.

5. Thiosäuren.

Denkt man sich den Sauerstoff einer Monocarbonsäure durch Schwefel ersetzt, so sind drei Fälle möglich:

1) R'.CO.SH Thiosäuren [*Thiolsäuren*].

2) R'.CS.OH Thionsäuren.

3) R'.CS.SH Dithionsäuren [*Thionthiolsäuren*].

Aliphatische Säuren nur der ersten Art sind bekannt. Die erste Thiosäure, die Thiacetsäure CH_3COSH , ist von Kekulé (A. **90**, 309) durch Einwirkung von *Phosphorpentasulfid* auf Essigsäure erhalten worden:

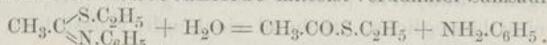


In analoger Weise werden aus den Säureanhydriden durch Phosphorsulfid die Thioanhydride gebildet. Die Thiosäuren entstehen auch durch Einwirkung der Säurechloride auf Kaliumsulfhydrat.

Die widerlich riechenden Thiosäuren entsprechen den Thioalkoholen oder Mercaptanen (S. 147), ihre Sulfanhydride den Säureanhydriden und den einfachen Sulfiden, ihre Disulfide den Hyperoxyden und Alkyldisulfiden:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	CH_3COSH	CH_3COOH
Aethylmercaptan	Thiacetsäure	Essigsäure
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{S}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
Aethylsulfid	Thiacetsäureanhydrid	Essigsäureanhydrid
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}_2$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{S}_2$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_2$
Aethyldisulfid	Acetyldisulfid	Acetylhyperoxyd.

Die Ester der Thioisäuren entstehen aus den Salzen der letzteren durch Einwirkung von Alkylhaloïden, und durch Umsetzung von Säurechloriden mit Mercaptanen oder Mercaptiden. Ferner werden sie durch Zersetzung der alkylirten Isothioacetanilide mittelst verdünnter Salzsäure gebildet:



Aethylisothioacetanilid Thioessigsäureester Anilin.

Durch conc. Kalilauge werden die Ester in Fettsäuren und Mercaptane gespalten.

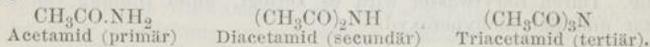
Thiacetsäure, Thioessigsäure [Aethanthiolsäure] CH_3COSH ist eine farblose, bei 93° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,074 bei 10° . Sie riecht nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff, und ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Das Bleisalz $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O.S})_2\text{Pb}$ krystallisirt in feinen Nadeln und zersetzt sich leicht unter Bildung von Schwefelblei. Der Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.S.C}_2\text{H}_5$ siedet bei 115° .

Acetylsulfid $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{S}$ ist ein schweres, in Wasser unlösliches gelbes Oel, das bei 157° siedet. Durch Wasser wird es allmählich in Essigsäure und Thioessigsäure zerlegt (B. 24, 3548, 4251).

Acetyldisulfid $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{S}_2$ entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kaliumdisulfid oder von Jod auf die Salze der Thioisäure.

6. Säureamide.

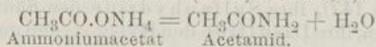
Die Säureamide entsprechen den Alkylaminen. Der Wasserstoff des Ammoniaks kann durch Säureradicale vertreten werden unter Bildung primärer, secundärer und tertiärer Säureamide:



Neuerdings wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass die Constitution der primären Säureamide durch die Formel $\text{R}'\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH} \end{array}$ auszudrücken sei (vgl. Benzamid), von der sich die Imidoäther (S. 265) ableiten.

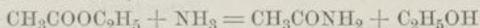
Ebenso wie im Ammoniak kann auch der Wasserstoff der primären und secundären Alkylamine durch Säurereste vertreten werden, wodurch gemischte Amide entstehen.

Allgemeine Bildungsweisen. 1) Durch trockene Destillation, besser durch Erhitzen auf etwa 230° (B. 15, 979) der Ammoniumsalze der Fettsäuren (Kündig, 1858). (Zuerst wurde diese Methode 1830 von Dumas bei dem Ammoniumoxalat zur Anwendung gebracht und so *Oxamid* (s. d.) erhalten):



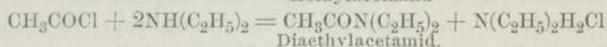
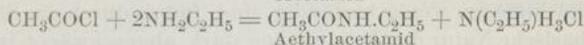
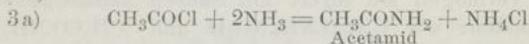
Anstatt der Ammoniumsalze kann man auch ein Gemenge von Natriumsalz und Chlorammonium anwenden. Ueber die Geschwindigkeit und Grenzen der Säureamidbildung s. B. 17, 848.

2) Durch Einwirkung von Ammoniak und primären und secundären Aminen auf Ester (1834 erhielt Liebig auf diese Weise aus Oxaläther: Oxamid):

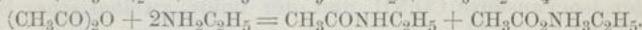


Die Reaction findet besonders in Wasser löslicheren Estern schon in der Kälte statt, sonst erhitzt man mit wässrigem oder besser alkoholischem Ammoniak. Die Reaction gehört zu den sog. umkehrbaren, indem durch Einwirkung von Alkoholen auf Säureamide: Ester und Ammoniak gebildet werden (B. 22, 24).

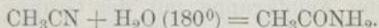
3) Durch Einwirkung a) der Säurehaloide, b) der Säureanhydride auf Ammoniak, primäre und secundäre Alkylamine. (Dieses Verfahren wurde zuerst von Liebig und Wöhler 1832 verwendet, um aus Benzoylchlorid das Amid der Benzoësäure darzustellen.)



Die Reaction eignet sich besonders für die Gewinnung der Amide der höheren Fettsäuren (B. 15, 1728).

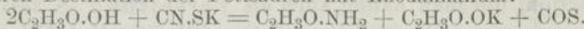


4) Durch Addition von Wasser zu den Säurenitrilen (S. 263):



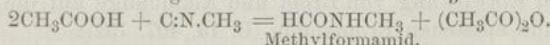
Die Anlagerung von Wasser an das Alkylcyanid erfolgt häufig durch Einwirkung conc. Salzsäure in der Kälte oder durch Mengen des Nitrils mit Eisessig und conc. Schwefelsäure (B. 10, 1061). Auch durch Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung werden die Nitrile unter Entwicklung von Sauerstoff in Amide verwandelt (B. 18, 355).

5) Durch Destillation der Fettsäuren mit Rhodankalium:



Zweckmässiger ist es, das Gemenge blos zu erhitzen (B. 16, 2291; 15, 978). Zur Darstellung von Acetamid kocht man einige Tage lang Eisessig und Rhodanammium. Die aromatischen Säuren geben bei dieser Reaction Nitrile.

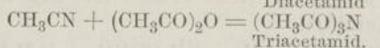
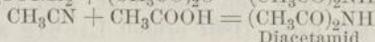
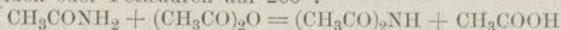
6) Durch Einwirkung von Fettsäuren auf *Carbylamine* (S. 233):



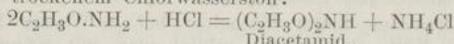
7) Durch Einwirkung von Fettsäuren auf *Isocyan säureester* (s. d.):



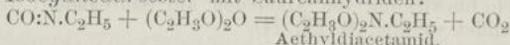
Secundäre und tertiäre Amide gewinnt man 1) durch Erhitzen der primären Säureamide (B. 23, 2394), Alkylcyanide oder Säurenitrile mit Säureanhydriden oder Fettsäuren auf 200°:



2) Die secundären Amide entstehen auch durch Erhitzen der primären Amide mit trockenem Chlorwasserstoff:



3) Gemischte secundäre Amide entstehen ferner bei der Zusammenwirkung der *Isocyan säureester* mit Säureanhydriden:

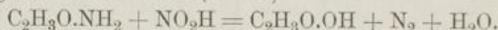


Eigenschaften und Verhalten. Die Amide der Fettsäuren sind meist feste, krystallinische Körper, die sich in Alkohol und Aether lösen. Die niederen Glieder sind auch in Wasser löslich und destilliren unzersetzt. Da sie die basische Amidgruppe enthalten, so vermögen sie direct mit Säuren salzartige Verbindungen zu bilden: wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH}_2.\text{NO}_3\text{H}$ und $(\text{CH}_3\text{CO.NH}_2)_2.\text{HCl}$, welche indessen wenig beständig sind, indem durch das Säureradical die basische Natur der Amidgruppe stark abgeschwächt ist. Andererseits hat durch das Säureradical die Amidgruppe die Fähigkeit erlangt, ein Wasserstoffatom gegen Metalle, z. B. Quecksilber oder Natrium (B. 23, 3037), auszutauschen und so Metallverbindungen zu geben, wie Quecksilberacetamid $(\text{CH}_3\text{CO.NH})_2\text{Hg}$, welche den Salzen der Isocyan säure CO:NH und der Imide zweibasischer Säuren zu vergleichen sind.

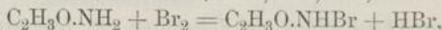
Die Bindung der Amidgruppe mit der Gruppe CO in den Säureradicalen ist nur eine schwache im Vergleich zu der Bindung mit den Alkylen in den Aminen (S. 163). Die Säureamide gehen daher leicht unter Wasseraufnahme in Ammoniumsalze oder Säuren und Ammoniak über. Es findet dies schon 1) beim Erhitzen mit Wasser statt, leichter beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, eine Reaction, die man häufig auch als Verseifung (S. 234) bezeichnet:



2) Aehnlich den primären Aminen werden auch die primären Amide durch salpêtrige Säure zersetzt (S. 165):



3) Bei der Einwirkung von Brom und Alkalilauge auf die primären Säureamide entstehen Bromamide (B. 15, 407, 752):



welche weiter Amine bilden (S. 163). 4) Beim Erwärmen mit Phos-

phorsä
lecül

ein Ers
bildeten
ClH un

82°, S
Wasser
halten
spiel g
Mala
erst er

thylamid
diethyl

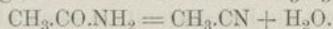
Wasser
(CH₃CO

NHBr

Sdep. 2
Schmp.
n-Capron
Methyl-h
aethyl-a
95°, Sd
amid, S
Schmp.
Myristin
Schmp.
109°, S
26, 284

denen
— ein
atome
Nitrilb

phorsäureanhydrid oder mit Phosphorchlorid verlieren sie ein Molecül Wasser und gehen in *Nitrile* oder *Alkylcyanide* über:



Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid findet hierbei zunächst ein Ersatz des Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome statt; die so gebildeten Amchloride (S. 264), wie $\text{CH}_3\text{.CCl}_2\text{.NH}_2$, verlieren zwei Molecüle ClH unter Bildung von Nitrilen.

Formamid H.CO.NH_2 s. S. 224.

Acetamid, Essigsäureamid [*Aethanamid*] $\text{CH}_3\text{CO.NH}_2$, Schmp. 82° , Sdep. 222° , krystallisirt in langen Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Um die Bildungsweisen und das Verhalten der Säureamide zu erläutern, wurde stets Acetamid als Beispiel gewählt, dasselbe wurde 1847 von Dumas, Leblanc und Malaguti durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigester zuerst erhalten.

Acet-methylamid $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, Schmp. 28° , Sdep. 206° . **Acet-dimethylamid** $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, Sdep. $165,5^\circ$. **Acet-aethylamid**, Sdep. 205° . **Acet-diaethylamid**, Sdep. $185-186^\circ$.

Diacetamid $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}$, Schmp. 77° , Sdep. $222,5-223,5^\circ$, ist in Wasser leicht löslich (B. 23, 2395), Darstellung s. S. 260. **Methyldiacetamid** $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{N.CH}_3$, Sdep. 192° . **Aethyl-diacetamid**, Sdep. $185-192^\circ$.

Triacetamid $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{N}$, Schmp. $78-79^\circ$, Darstellung s. S. 260.

Acetchloramid CH_3CONHCl , Schmp. 110° . **Acetbromamid** $\text{CH}_3\text{CO.NHBr} + \text{H}_2\text{O}$, grosse Tafeln, schmilzt wasserfrei bei 108° (B. 15, 410).

Höhere homologe primäre Säureamide.

Propionamid, Schmp. 79° , Sdep. 213° . **n-Butyramid**, Schmp. 115° , Sdep. 216° . **Isobutyramid**, Schmp. 128° , Sdep. $216-220^\circ$. **n-Valeramid**, Schmp. $114-116^\circ$. **Trimethylacetamid**, Schmp. $153-154^\circ$, Sdep. 212° . **n-Capronamid**, Schmp. 100° , Sdep. 255° . **Methyl-n-propylacetamid**, Schmp. 95° . **Methyl-isopropylacetamid**, Schmp. 129° . **Isobutyl-acetamid**, Schmp. 120° . **Di-aethyl-acetamid**, Schmp. 105° , Sdep. $230-235^\circ$. **Oenanthsäureamid**, Schmp. 95° , Sdep. $250-258^\circ$. **n-Caprylsäureamid**, Schmp. $105-106^\circ$. **Pelargonsäureamid**, Schmp. $92-93^\circ$. **n-Caprinsäureamid**, Schmp. 98° . **Laurinsäureamid**, Schmp. 102° , Sdep. $199-200^\circ$ (12,5 mm). **Tridecylamid**, Schmp. $98,5^\circ$. **Myristinsäureamid**, Schmp. 102° , Sdep. 217° (12 mm). **Palmitinsäureamid**, Schmp. 106° , Sdep. $235-236^\circ$ (12 mm). **Stearinsäureamid**, Schmp. $108,5-109^\circ$, Sdep. $250-251^\circ$ (12 mm) (B. 15, 977, 1729; 19, 1433; 24, 2781; 26, 2840).

7. Fettsäurenitrile oder Alkylcyanide.

Unter Fettsäurenitrilen versteht man Verbindungen, in denen ein mit einer Alkylgruppe verbundenes Kohlenstoffatom $\text{R'.C}\equiv$ — ein in jeder Fettsäure enthaltener Rest — die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzt, z. B. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ Acetonitril. In den *Nitrilbasen* ist das Stickstoffatom zwar ebenfalls mit drei Valenzen

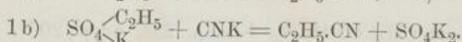
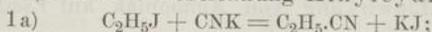
an Kohlenstoff gebunden, aber an drei verschiedene Kohlenstoffatome dreier Alkylreste.

Man bezeichnet die Fettsäurenitrile auch als Alkylecyanide, weil man sie als Alkyläther des Cyanwasserstoffs $H.C\equiv N$ auffassen kann.

Als Zwischenglieder beim Aufbau der Fettsäuren aus den Alkoholen (S. 247) beanspruchen die Fettsäurenitrile oder Alkylecyanide eine ganz besondere Bedeutung.

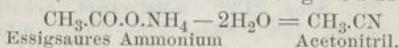
Sie entstehen nach folgenden allgemeinen Bildungsweisen:

1) Kernsynthetisch aus den Alkoholen a) durch Erhitzen der Alkylhaloide mit Cyankalium in alkoholischer Lösung auf 100° ; b) durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschweifelsäuren mit Cyankalium (daher die Bezeichnung Alkylecyanide):

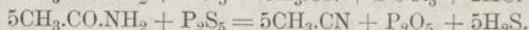
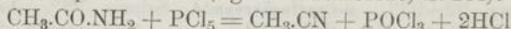


Bei der ersten Reaction bilden sich zugleich in geringer Menge Isocyanide (S. 233). Zu ihrer Entfernung schüttelt man des Destillat mit wässriger Salzsäure, wodurch die Isonitrile in Ameisensäure und primäre Amine umgewandelt werden, bis der widerliche Geruch der Isocyanide verschwunden ist, neutralisirt dann mit Soda und entwässert die Nitrile mit Chlorcalcium.

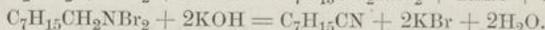
2) Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren mit Phosphorsäureanhydrid oder ähnlichen wasserentziehenden Mitteln (daher die Bezeichnung: Säurenitrile):



Hierbei entsteht als Zwischenproduct das entsprechende Säureamid. Man kann 3) die Nitrile auch aus den Säureamiden durch Entziehung von Wasser bereiten beim Erhitzen mit CaO , P_2O_5 (S. 260), P_2S_5 oder mit Phosphorchlorid (vgl. Amidchloride, S. 264):

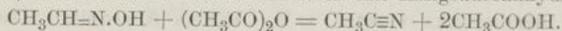


4) Aus den primären Aminen (S. 163) mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen durch Einwirkung von Brom und Alkalilauge:



Da man die primären Amine durch Brom und Alkalilauge aus den um ein Kohlenstoff reicheren Säureamiden gewinnen kann, so gestatten diese Reactionen den Abbau der Fettsäuren (S. 247).

5) Aus Aldoximen durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid:



Fertig gebildet finden sich verschiedene Nitrile im Knochenöle-

Geschichte. 1834 entdeckte Pelouze (A. 10, 249) das Propionitril durch Destillation von aethylschwefelsaurem Baryum und Cyankalium. 1847 erhielt Dumas das Acetonitril durch Destillation von Ammoniumacetat für sich oder mit Phosphorsäureanhydrid, sowie von Acetamid (S. 261) mit Phosphorpentoxyd. Dumas, Malaguti und Leblanc (A. 64, 334) einer- und Frankland und Kolbe (A. 65, 269, 288, 299) andererseits lehrten 1847 die Fettsäurenitrile in die entsprechenden Fettsäuren mit Alkalilauge oder verdünnten Säuren umwandeln und zeigten damit, welche Bedeutung die Säurenitrile für die synthetische organische Chemie besitzen.

Eigenschaften und Verhalten. Die Nitrile sind in Wasser meist unlösliche Flüssigkeiten von ätherischem Geruch, die unzeretzt destilliren und neutral reagiren.

Ihre Reactionen beruhen auf der leichten Lösung der dreifachen Stickstoff-Kohlenstoffbindung, es sind meist Additionsreactionen. Die Fettsäurenitrile sind als ungesättigte Verbindungen aufzufassen, in demselben Sinne wie die Aldehyde und Ketone (S. 28, 186). Sie unterscheiden sich von der Blausäure, dem Nitril der Ameisensäure, durch ihren neutralen Charakter. Soweit die Umwandlungen der $C\equiv N$ Gruppe in Betracht kommen, ist ihr Verhalten dem der Blausäure (S. 225), dem Nitril der Ameisensäure, sehr ähnlich.

1) Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in primäre Amine (S. 162) umgewandelt (Mendius).

Am zweckmäßigsten führt man die Reduction mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung aus (B. 22, 812).

2) Mit Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich die Nitrile zu Amid- und Imidhaloïden (S. 264).

3) Sie vereinigen sich mit Wasser unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure und gehen in Säureamide (S. 259) über. Erhitzt man sie mit Wasser auf 100° , so nehmen die zuerst gebildeten Säureamide ein zweites Molecül Wasser auf, um sich in Fettsäure und Ammoniak umzuwandeln. Leichter findet die Verseifung der Nitrile statt beim Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure). Wirken die Säuren in absolut alkoholischer Lösung auf die Nitrile, so entstehen Ester.

4) Mit Schwefelwasserstoff vereinigen sie sich zu Thiamiden (S. 265).

5) Mit Alkoholen und Salzsäure gehen sie in Imidoäther über (S. 265).

6) Mit den Fettsäuren und den Fettsäureanhydriden bilden sie secundäre und tertiäre Säureamide (S. 260).

7) Mit Ammoniak und primären Aminen vereinigen sie sich zu Amidinen (S. 265).

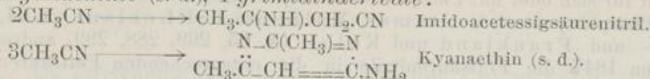
8) Mit Hydroxylamin entstehen Amidoxime (S. 266).

Alle diese Reactionen beruhen auf der Additionsfähigkeit der Nitrile unter Lösung der dreifachen Kohlenstoff-Stickstoffbindung.

Sehr merkwürdig ist die polymerisirende Wirkung von metallischem

Natrium auf Nitrile. In ätherischer Lösung entstehen dimoleculare Nitrile: *Imide* von β -Ketonensäurenitrilen.

Beim Erhitzen mit Natrium auf 150° entstehen trimoleculare Nitrile, sog. *Kyanaethine* (s. d.), *Pyrimidinderivate*:



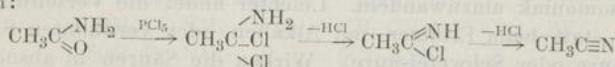
Acetonitril, Methylcyanid [Aethannitril] CH_3CN , Schmp. -41° , Sdep. $81,6^{\circ}$, sp. Gew. 0,789 (15°), ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Man stellt es meist dar durch Erhitzen von Acetamid mit P_2O_5 . Was seine Bildungsweisen, seine Geschichte und seine Umwandlungsreactionen betrifft, so vgl. den allgemeinen Theil der Fettsäurenitrile.

Höhere homologe Nitrile. Propionitril, *Aethylcyanid [Propanitril]* $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, Sdep. 98° , sp. Gew. 0,801 (0°). *n*-Butyronitril, Sdep. $118,5^{\circ}$. *Isobutyronitril*, Sdep. 107° . *n*-Valeriansäurenitril, Sdep. $140,4^{\circ}$. *Isopropylacetonitril*, Sdep. 129° . *Methylaethylacetonitril*, Sdep. 125° . *Trimethylacetonitril*, Schmp. $15-16^{\circ}$, Sdep. $105-106^{\circ}$. *Isobutylacetonitril*, Sdep. 154° . *Diaethylacetonitril*, Sdep. $144-146^{\circ}$. *Dimethylaethylacetonitril*, Sdep. $128-130^{\circ}$. *n*-Oenanthsäurenitril, Sdep. $175-178^{\circ}$. *n*-Caprylsäurenitril, Sdep. $198-200^{\circ}$. *Pelargonsäurenitril*, Sdep. $214-216^{\circ}$. *Methyl-n-hexylacetonitril*, Sdep. 206° . *Lauronitril*, Sdep. 198° (100 mm). *Tridecylsäurenitril*, Sdep. 275° . *Myristinsäurenitril*, Schmp. 19° , Sdep. $226,5^{\circ}$ (100 mm). *Palmitonitril*, Schmp. 29° , Sdep. $251,5^{\circ}$ (100 mm). *Cetylcyanid*, Schmp. 53° . *Stearonitril*, Schmp. 41° , Sdep. $274,5^{\circ}$ (100 mm).

Mit den Säureamiden und Säurenitrilen stehen eine Anzahl von Körperklassen in systematischen und genetischen Beziehungen, die im Anschluss an die Nitrile abzuhandeln sind.

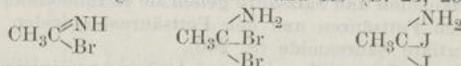
8. Amidchloride und 9. Imidchloride (Wallach, A. 184, 1).

Die Amidchloride sind die ersten unbeständigen Einwirkungsproducte von PCl_5 auf Säureamide, sie spalten Salzsäure ab und gehen in Imidchloride über, die bei nochmaliger Abspaltung von Salzsäure Nitrile liefern:



Acetamid (Acetamidchlorid) (Acetimidchlorid) Acetonitril.

Aus den Nitrilen entstehen die Imidchloride durch Anlagerung von HCl. Noch leichter als HCl lagern sich HBr und HJ (B. 25, 2541) an Nitrile:



Acetimidbromid Acetamidbromid Acetamidjodid.

Ist ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch ein Alkoholoradical ersetzt, so sind die Imidchloride beständiger. Beim Erwärmen aber verlieren sie theilweise Salzsäure und geben chlorhaltige Basen.

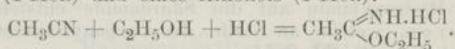
1) Die Imidchloride gehen mit Wasser wieder in die *Säureamide* zurück. Das Chloratom der Imidchloride ist so reaktionsfähig wie das

Chloratom der Säurechloride. 2) Durch Einwirkung von Ammoniak, primären und secundären Aminen entstehen *Amidine* (s. u.). 3) Durch Einwirkung von H_2S werden *Thioamide* gebildet.

10. Imidoäther¹⁾ (Pinner, B. 16, 353, 1654; 17, 184, 2002).

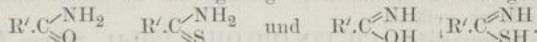
Die Imidoäther sind als Ester der Imidosäuren $R'.C \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ aufzufassen, eine Formel, die man in neuerer Zeit für die Säureamide in Betracht zog (S. 258), vgl. auch Thioamide.

Die salzsauren Salze der Imidoäther entstehen durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das mit Aether verdünnte, abgekühlte Gemenge eines Nitrils (1 Mol.) und eines Alkohols (1 Mol.):



Formimidoäther (S. 229). Acetimidoäthyläther, Sdep. 94°, aus dem HCl Salz mittelst Natronlauge abgeschieden, bildet eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Mit Ammoniak und Aminen gehen die Imidoäther in *Amidine* über.

11. Thioamide. Wie für die Säureamide (S. 258), so hat man für die Thioamide zwei Formulierungsmöglichkeiten in Betracht gezogen:

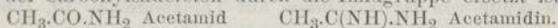


Die Thioamide bilden sich 1) durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Säureamide. 2) Durch Addition von *Schwefelwasserstoff* zu den *Nitrilen* (S. 263): $CH_3CN + H_2S = CH_3C \begin{smallmatrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow S \end{smallmatrix}$.

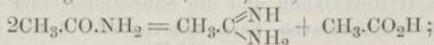
1) Die Thioamide werden leicht in Fettsäuren, H_2S und NH_3 beziehungsweise Amine gespalten. 2) Mit Chloressigester, Chloraceton und ähnlichen Verbindungen gehen sie in *Thiazolabkömmlinge* (s. d.) über. 3) Mit Ammoniak liefern sie *Amidine*. 4) Mit Hydroxylamin: *Oxamide*.

Thioacetamid, Schmp. 108° (A. 192, 46; B. 11, 340). Thiopropionamid, Schmp. 42—43° (A. 259, 229).

12. Amidine $R.C \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$ (A. 184, 121; 192, 46). Die Amidine, welche eine Amid- und eine Imidgruppe enthalten, deren Wasserstoff durch Alkyle ersetzbar ist, können als Derivate der Säureamide betrachtet werden, in denen der Carbonylsauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt ist:



Dieselben entstehen: 1) aus den Imidchloriden und Thioamiden mit NH_3 und Aminen; 2) aus Nitrilen durch Erhitzen mit Chlorammonium; 3) aus Säureamiden durch Einwirkung von HCl (B. 15, 208):

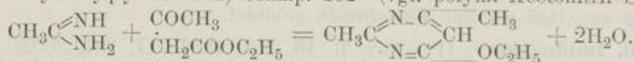


4) aus den Imidoäthern (s. o.) mittelst Ammoniak und Aminen (B. 16, 1647; 17, 179).

Die *Amidine* sind einsäurige Basen, welche in freiem Zustande sehr unbeständig sind und leicht durch Einwirkung verschiedener Reagentien Wasser aufnehmen, die Imidgruppe abspalten und die Säuren oder Säureamide zurückbilden. Mit β -Ketonsäureestern verbinden sie sich zu sog.

¹⁾ Die Imidoäther und ihre Derivate von A. Pinner. 1892.

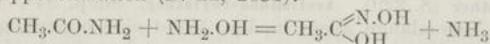
Pyrimidinen, z. B. liefern Acetamidinchlorhydrat und Acetessigester: das Dimethyloxyypyrimidin, Schmp. 192° (vgl. polym. Acetonitril S. 264):



Formamidin (S. 229).

Acetamidin, *Acediamin*, *Aethenylamidin* $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}$. Das aus dem HCl-Salz (Schmp. 163°) abgeschiedene Acetamidin reagiert stark alkalisch und zerfällt leicht in Ammoniak und Essigsäure.

13. Hydroxamsäuren $\text{R.C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$. Durch Einwirkung von freiem oder salzsaurem Hydroxylamin auf die Säureamide entstehen die sog. Hydroxamsäuren, welche an Stelle des Carbonsäurestoffs die Isosnitrosogruppe enthalten (B. 22, 2854):



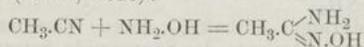
Aethylhydroxamsäure.

Es sind krystallinische Verbindungen, die sich wie Säuren verhalten, und welche mit ammoniakalischer Kupferlösung Niederschläge eines Kupfersalzes geben. Durch Eisenchlorid werden sie in saurer und neutraler Lösung kirschroth gefärbt.

Aethylhydroxamsäure $\text{CH}_3\text{C}(\text{N.OH}).\text{OH} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Schmp. 59°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, nicht aber in Aether.

14. Nitrolsäuren $\text{R.C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array}$ (S. 157). Die Nitrolsäuren sind ihrer genetischen Beziehungen zu den primären Mononitrofettkörpern wegen im Anschluss an diese Verbindungen abgehandelt worden.

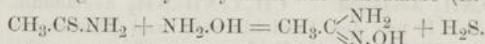
15. Amidoxime oder Oxamidine $\text{R.C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.OH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$. Dieselben können als Amidine aufgefasst werden, in denen ein H Atom der Amid- oder Imidgruppe durch Hydroxyl ersetzt ist. Sie entstehen: durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Amidine (S. 265); durch Addition von Hydroxylamin an die Nitrile (B. 17, 2746):



Acetonitril

Aethenylamidoxim;

durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide (B. 19, 1668):



Die Amidoxime sind krystallinische, sehr unbeständige Körper, die leicht in Hydroxylamin und die Säureamide oder Säuren zerfallen.

Methenylamidoxim, **Formamidoxim** oder **Isuret** (S. 229).

Aethenylamidoxim $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.OH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, Schmp. 135°. **Hexenylamidoxim**, Schmp. 48°. **Heptenylamidoxim**, Schmp. 48–49° (B. 25, R. 637). **Laurinamidoxim**, Schmp. 92–92,5°. **Myristinamidoxim**, Schmp. 97°. **Palmitinamidoxim**, Schmp. 101,5–102°. **Stearinamidoxim**, Schmp. 106–106,5° (B. 26, 2844).

Körpern, welche ebenfalls zu den zuletzt abgehandelten Klassen von Verbindungen gehören, also zu den Imidchloriden, Imidoäthern, Thioamiden, Amidinen, Hydroxamsäuren und Amidoximen, werden

wir noch mehrmals bei den aromatischen Substanzen begegnen. Die aromatischen primären Amine, wie *Anilin*, die *Toluidine*, werden nicht nur technisch in grossem Maassstab dargestellt, sind also leichter zugänglich als die primären aliphatischen Basen, sondern sie handhaben sich auch ihrer geringen Flüchtigkeit wegen viel bequemer. Von ihnen ausgehend hat man phenylirte u. s. w. Abkömmlinge der aliphatischen Imidchloride u. s. w. erhalten. Andreerseits sind Benzoëssäure und ihre Homologen sehr geeignete Ausgangsmaterialien für das Studium der Carboxylabkömmlinge einer Monocarbonsäure. Die Säure vererbt auf viele Derivate ihre Krystallisationsfähigkeit, was die Arbeit wesentlich erleichtert. So treten den aliphatischen Imidchloriden u. s. w. die entsprechenden aromatischen Verbindungen zur Seite.

Halogensubstituirte Fettsäuren.

Die Reactionen, durch welche man zu den halogensubstituirten Fettsäuren gelangt, sind theilweise dieselben, welche zu den halogensubstituirten Paraffinen führen.

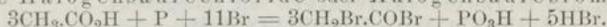
1) Unmittelbare Substitution des Wasserstoffs der mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenwasserstoffreste durch Halogene.

a) Chlor im Sonnenlicht, oder unter Zusatz von etwas Wasser und Jod, oder unter Zusatz von Schwefel (B. 25, R. 797) oder Phosphor (B. 24, 2209).

b) Brom im Sonnenlicht, oder unter Zusatz von Wasser im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur, oder unter Zusatz von Schwefel (B. 25, 3311) oder Phosphor (B. 24, 2209).

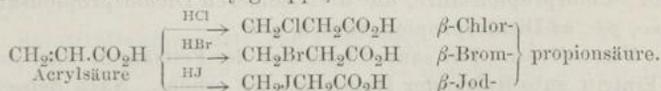
c) Jod mit Jodsäure oder Bromfettsäuren mit Jodkalium.

Noch leichter als die freien Fettsäuren sind die *Säurechloride*, *Bromide* oder *Säureanhydride* der Substitution zugänglich. Lässt man Chlor oder Brom bei Gegenwart von Phosphor auf die Fettsäuren einwirken (Methode von Hell-Volhard), so entstehen Säurechloride und Bromide, die alsdann der Substitution unterliegen. Man erhält schliesslich die Halogensäurechloride oder Halogensäurebromide:



Allein eine Substitution findet nur bei einer Monoalkyl- oder Dialkylessigsäure statt. *Trimethylelessigsäure* kann so nicht chlorirt oder bromirt werden. Daher gibt das Verhalten einer Fettsäure gegen Chlor oder Brom und Phosphor darüber Aufschluss, ob eine Trialkylessigsäure vorliegt oder nicht (B. 24, 2209).

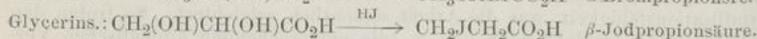
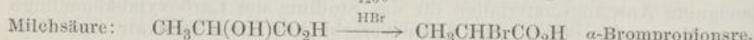
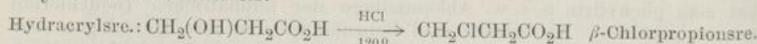
2) Addition von Halogenwasserstoffsäuren an ungesättigte Monocarbonsäuren. Das Halogen lagert sich möglichst entfernt von der Carboxylgruppe, z. B.:



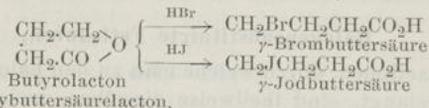
3) Addition von Halogenen an ungesättigte Monocarbonsäuren.

Die Einwirkung von Chlor lässt man wo möglich in CCl_4 Lösung vor sich gehen. Brom addirt sich häufig ohne Lösungsmittel, aber auch bei Gegenwart von Wasser, CS_2 , Eisessig, CHCl_3 .

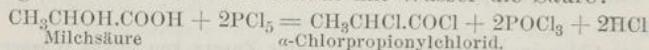
4) Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren a) auf Oxymonocarbonsäuren:



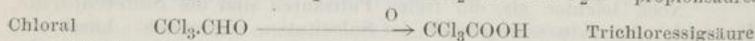
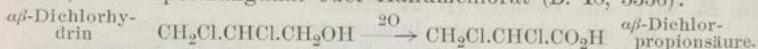
4 b) Auf Lactone, cyclische Anhydride von γ - oder δ -Oxysäuren:



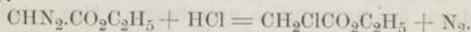
5) Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen, besonders PCl_5 auf Oxymonocarbonsäuren. Man erhält das Chlorid einer gechlorten Säure und daraus mit Wasser die Säure:



Ferner entstehen halogensubstituirte Fettsäuren ähnlich wie die Fettsäuren 6) durch Oxydation halogensubstituierter Alkohole (S. 127) oder Aldehyde (S. 196) mit Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat (B. 18, 3336):



7) Aus Diazofettsäureestern (s. Glyoxylsäure) mit Halogenwasserstoff:



8) Aus Diazofettsäureestern mit Halogenen:



Isomerie und Nomenclatur. Structurisomere Halogenfettsäuren sind erst von der Propionsäure an möglich. Um die Stellung der Halogenatome auszudrücken, bezeichnet man das Kohlenstoffatom, an dem die Carboxylgruppe steht, mit α , die anderen Kohlenstoffatome der Reihe nach mit β , γ , δ , ϵ u. s. w. Die beiden Monochlorpropionsäuren unterscheidet man durch die Namen α - und β -Chlorpropionsäure, die drei isomeren Dichlorpropionsäuren als $\alpha\alpha$ -, $\beta\beta$ -, $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure u. s. w.

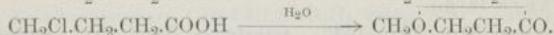
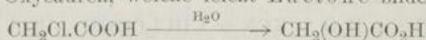
Verhalten. Der saure Charakter der Fettsäuren wird durch den Eintritt substituierender Halogenatome erhöht. Nach denselben Methoden, wie aus den Fettsäuren, gewinnt man aus den halogenirten Fettsäuren: Ester, Chloride, Anhydride, Amide, Nitrile u. s. w.

Umwandlungen. 1) Durch nascirenden Wasserstoff werden die Halogenfettsäuren in Fettsäuren umgewandelt: Rückwärts-substitution.

Besonders wichtig sind die Umwandlungen der Monohalogenfettsäuren, die zu den Alkoholsäuren oder Oxysäuren in demselben Verhältniss stehen wie die Halogenalkyle zu den Alkoholen. In beiden Körperklassen treten die Halogenatome unter ähnlichen Bedingungen in Reaction.

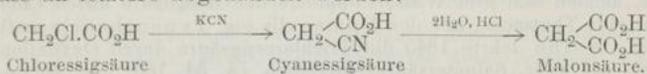
2) Durch kochendes Wasser, oder Alkalilauge, oder Alkali-carbonatlösung wird das Halogen im Allgemeinen gegen Hydroxyl ausgetauscht.

Allein bei den Monohalogenfettsäuren beeinflusst die Stellung des Halogenatoms zur Carboxylgruppe den Verlauf der Reaction wesentlich: α -Halogensäuren geben α -Oxysäuren, β -Halogensäuren spalten Halogenwasserstoff ab und gehen in ungesättigte Säuren über, γ -Halogensäuren geben dagegen γ -Oxysäuren, welche leicht Lactone bilden (A. 219, 322):



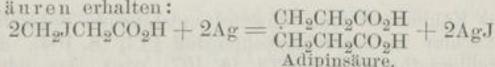
3) Durch Ammoniak werden die Halogenfettsäuren in Amidofettsäuren umgewandelt.

Kernsynthetische Reactionen. 4) Durch Cyankalium werden Cyanfettsäuren gebildet, *Halbnitrile zweibasischer Säuren*, die durch Salzsäure in zweibasische Säuren übergehen und im Anschluss an letztere abgehandelt werden:



Die Monohalogenensäuren vermitteln den Aufbau der Dicarbonsäuren aus den Monocarbonsäuren.

5) Aus einigen Monohalogenfettsäuren hat man mit Metallen (Ag) Dicarbonsäuren erhalten:



6) und 7) Die Ester der Monohalogenfettsäuren hat man in den Kreis der Acetessigeste- und Malonsäureester-synthesen eingeführt und auf die Weise β -Keton-dicarbonsäuren und β -Keton-tricarbonsäuren beziehungsweise Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren erhalten.

Substitutionsproducte der Essigsäure.

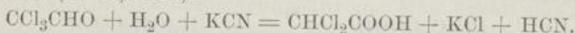
Chlorsubstitutionsproducte. Die Beziehungen der drei chlor-substituirten Essigsäuren zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Chloride sie aufgefasst werden können, geht aus folgender Zusammenstellung hervor (vgl. S. 127, 197):

Monochloressigsäure. $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ entspricht der *Glycolsäure* $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$
Dichloressigsäure $\text{CHCl}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ „ „ *Glyoxylsäure* $\text{CHO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$
Trichloressigsäure $\text{CCl}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ „ „ *Oxalsäure* $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$

Monochloressigsäure CH_2ClCOOH , Schmp. 62° , Sdep. $185-187^\circ$.
 Nach dem Schmelzen erstarrt sie zu einer bei 52° schmelzenden labilen Modification, die von selbst wieder in die gewöhnliche Säure übergeht (B. 26, R. 381). Ihr Natrium-, oder Silbersalz liefert beim Erhitzen Polyglycolid (s. d.). Durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien geht sie in Oxyessigsäure oder Glycolsäure (s. d.), mit Ammoniak in Amid-essigsäure oder Glycocoll (s. d.) über.

Aethylester, Sdep. 145° . Chlorid, Sdep. 106° . Bromid, Sdep. 127° . Amid, Schmp. 116° , Sdep. $224-225^\circ$. Nitril, Sdep. 124° .

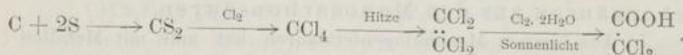
Dichloressigsäure CHCl_2COOH ist flüssig und siedet bei 190 bis 191° . Sie entsteht auch beim Erwärmen von *Chloral* (S. 196) mit Cyankalium oder Ferrocyankalium und etwas Wasser; ersetzt man das Wasser durch Alkohole, so erhält man Dichloressigsäureester. Die Blausäure vermittelt bei Gegenwart von Chloral eine Zersetzung des Wassers in seine Componenten (B. 10, 2124):



Beim Kochen von dichloressigsäurem Silber mit wenig Wasser entsteht Glyoxylsäure (s. d.).

Methylester, Sdep. $142-144^\circ$. Aethylester, Sdep. 158° . Chlorid, Sdep. $107-108^\circ$. Anhydrid, Sdep. $214-216^\circ$ unt. Zers. Amid, Schmp. 98° , Sdep. 234° . Nitril, Sdep. 113° .

Trichloressigsäure CCl_3COOH , Schmp. 55° , Sdep. 195° , als *acidum trichloroaceticum* officinell, wurde von Dumas 1839 durch Einwirkung von Chlorgas auf Essigsäure im Sonnenlicht zuerst erhalten (A. 32, 101). Ohne dass der chemische Charakter wesentlich geändert wurde, liessen sich drei Wasserstoffatome der Essigsäure durch Chlor ersetzen, eine Thatsache, auf der Dumas die sog. Typentheorie aufbaute (S. 22). Kolbe lehrte 1845 die Trichloressigsäure durch Oxydation von Chloral mit conc. Salpetersäure darstellen (A. 54, 183) und zeigte, wie man sie synthetisch aus den Elementen gewinnen kann:



Der aus Kohlenstoff und Schwefel entstehende Schwefelkohlenstoff CS_2 geht mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 (S. 104), dieser in der Hitze in Perchloraethylen $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ (S. 107) über, das mit Chlor und Wasser im Sonnenlicht behandelt Trichloressigsäure liefert. Damit war auch die erste Synthese der Essigsäure ausgeführt, denn schon früher hatte Melsens gelehrt, die Trichloressigsäure mittelst Kaliumamalgam in wässriger Lösung in Essigsäure (S. 239) umzuwandeln.

Beim Erwärmen mit Ammoniak oder Alkalien zerfällt die Trichloressigsäure in Chloroform (S. 230) und kohlen-saures Salz.

Methylester, Sdep. $152,5^\circ$. Aethylester, Sdep. 164° . Trichloracetylchlorid, Sdep. 118° . Bromid, Sdep. 143° . Anhydrid, Sdep. 224° . Amid, Schmp. 141° , Sdep. 239° . Perchlloressigsäuremethylester $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{CCl}_3$, Schmp. 34° , Sdep. 192° (A. 273, 61).

Bromsubstituirte Essigsäuren. Monobromessigsäure $\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{H}$, Schmp. 50—51°, Sdep. 208°. Aethylester, Sdep. 159°. Chlorid, Sdep. 134°. Bromid $\text{CH}_2\text{Br.COBr}$, Sdep. 150° (S. 107, 254). Anhydrid, Sdep. 245°. Amid, Schmp. 91°. Nitril, Sdep. 148—150°.

Dibromessigsäure $\text{CHBr}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 45—50°, Sdep. 232—234°. Aethylester, Sdep. 192°. Bromid CHBr_2COBr (S. 107, 254), Sdep. 194°. Amid, Schmp. 156°.

Tribromessigsäure $\text{CBr}_3\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 135°, Sdep. 246° unt. Zers. Aethylester, Sdep. 225°. Bromid, Sdep. 220—225°. Amid, Schmp. 120—121°.

Jodessigsäuren. Monojodessigsäure $\text{CH}_2\text{JCO}_2\text{H}$, Schmp. 84°. Dijodessigsäure, Schmp. 110°. Trijodessigsäure, Schmp. 150°. Die beiden letzteren Verbindungen sind aus Malonsäure mit Jodsäure erhalten worden (B. 26, 597).

Substitutionsproducte der Propionsäure.

Die α -Monohalogenpropionsäuren enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, sind aber nur in inactiver Form bekannt, sie werden nach Bildungsweise 4a oder 5 (S. 268), die β -Monohalogenpropionsäuren aus Acrylsäure nach Bildungsweise 3 (S. 267), die β -Jodpropionsäure auch nach Bildungsweise 4a aus Glycerinsäure erhalten.

α -Chlorpropionsäure $\text{CH}_3\text{CHCl.CO}_2\text{H}$, Sdep. 186°. Aethylester, Sdep. 146°. Chlorid, Sdep. 109—110°. Amid, Schmp. 80°. Nitril, Sdep. 121 bis 122°. α -Brompropionsäure, Schmp. 24,5°, Sdep. 205°. Aethylester, Sdep. 162°. α -Jodpropionsäure, dickes Oel.

β -Chlorpropionsäure $\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 41,5°, Sdep. 203 bis 204°. Methylester, Sdep. 156°. Aethylester, Sdep. 162°. Chlorid, Sdep. 143 bis 145°. β -Brompropionsäure, Schmp. 61,5°. Aethylester, Sdep. 69—70° (10 mm). Bromid, Sdep. 154—155°. β -Jodpropionsäure, Schmp. 82°. Methylester, Sdep. 188°. Aethylester, Sdep. 202°. Amid, Schmp. 100° (B. 21, 24, 97).

Dihalogenpropionsäuren: $\alpha\alpha$ -Säuren durch Chloriren und Bromiren von Propionsäure (B. 18, 235); $\alpha\beta$ -Säuren durch Addition von Chlor und Brom an Acrylsäure, durch Addition von Halogenwasserstoff an α -Halogenacrylsäuren und durch Oxydation der entsprechenden Alkohole (S. 268); $\beta\beta$ -Säuren durch Addition von Halogenwasserstoff an β -Halogenacrylsäuren.

$\alpha\alpha$ -Dichlorpropionsäure $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 185—190°. Aethylester, Sdep. 156—157°. Chlorid, Sdep. 105—115°, aus *Brenztraubensäure* und PCl_5 . Amid, Schmp. 116° (B. 11, 388). Flüssiges $\alpha\alpha$ -Dichlorpropionitril, Sdep. 105° (B. 9, 1593). Das $\alpha\alpha$ -dichlorpropionsäure Silber zersetzt sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung in *Brenztraubensäure* und $\alpha\alpha$ -Dichlorpropionsäure. $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure, Schmp. 61°, Sdep. 220°. Aethylester, Sdep. 190°.

$\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure $\text{CH}_2\text{Cl.CHCl.CO}_2\text{H}$, Schmp. 50°, Sdep. 210°. Aethylester, Sdep. 184°. $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure existirt in zwei Modificationen, die sich leicht in einander überführen lassen: die eine schmilzt bei 51°, die andere beständigere bei 64°; siedet bei 227° unt. Zers. Aethylester, Sdep. 211—214°.

Substitutionsproducte der Buttersäuren.

α -Chlor-n-buttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCO}_2\text{H}$, dicke Flüssigkeit. Aethyl-ester, Sdep. 156—160°. Chlorid, Sdep. 129—132°, aus Butyrylchlorid (A. 153, 241). α -Brombuttersäure, aus Buttersäure, Sdep. 215°. β -Chlor-n-buttersäure $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, aus Allylelanid. Aus Crotonsäure entstehen β -Brom-n-buttersäure und β -Jod-n-buttersäure, Schmp. 110° (B. 22, R. 741). γ -Chlor-n-buttersäure $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 10—10,5°. Aus Trimethylenchlorobromid $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ und KCN entsteht das γ -Chlorbuttersäurenitrit, Sdep. 195—197° (B. 23, 1771), daraus die Säure, die bei 200° in HCl und Butyrolacton zerfällt. Aus Butyrolacton entstehen bei der Einwirkung von HBr und HJ (S. 268): γ -Brom-n-buttersäure, Schmp. 33°, und γ -Jod-n-buttersäure, Schmp. 41° (B. 19, R. 165).

$\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure $\text{CH}_3\text{CHClCHClCO}_2\text{H}$, Schmp. 63°, und $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure, Schmp. 85°, entstehen aus Crotonsäure (S. 278).

$\alpha\alpha\beta$ -Trichlorbuttersäure $\text{CH}_3\text{CHClCCl}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 60°, aus Butylchloral (S. 197).

α -Bromisobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCO}_2\text{H}$, Schmp. 48°, Sdep. 198—200°. α -Bromisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHBrCO}_2\text{H}$, Schmp. 44° (B. 21, R. 5).

Halogensubstitutionsproducte höherer Fettsäuren. Von einigen höheren Fettsäuren wurden durch Bromiren für sich oder bei Gegenwart von Phosphor α -Monobromsäuren dargestellt (B. 25, 486). Ferner entstehen solche Verbindungen durch Addition von Halogenwasserstoffen und Halogenen an ungesättigte Säuren.

Genau untersucht sind die Dibromadditionsproducte ungesättigter Säuren. Bei den $\alpha\beta$ -Dibromiden wird fast immer durch Zersetzung mit Wasser die CO_2H Gruppe losgelöst unter Bildung gebromter Kohlenwasserstoffe u. s. w., während bei den $\beta\gamma$ - und $\gamma\delta$ -Verbindungen niemals Kohlenstoff abgespalten wird, sondern zunächst gebromte Lactone als erstes Zerzeugungsproduct und aus diesen nebeneinander Oxylactone und γ -Keton-säuren entstehen (A. 268, 55).

B. Oelsäuren, Olefinmonocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CO}_2\text{H}$.

Die Säuren dieser Reihe, Oelsäuren genannt, weil die Oelsäure zu ihnen gehört, unterscheiden sich von den Fettsäuren durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und stehen zu ihnen in einer ganz ähnlichen Beziehung wie die Alkohole der Allylreihe zu den Grenzalkoholen. Sie können als Derivate der Alkylene C_nH_{2n} aufgefasst werden, entstanden durch Ersatz von einem H Atom durch die Carboxylgruppe.

Einige Bild ungsweisen der ungesättigten Säuren sind denen der Fettsäuren ähnlich, andere entsprechen den Bildungsweisen der Olefine (S. 83), wieder andere sind dieser Körperklasse eigenthümlich.

Aus Körpern von gleichem Kohlenstoffatomgehalt:

1) Gleich den Fettsäuren können sie durch Oxydation der ihnen entsprechenden Alkohole und Aldehyde gewonnen werden; so geben Allylalkohol und Allylaldehyd oder Acrolein die Acrylsäure:

wirku

 CH_2 beim E
die γ -Hbeide I
Wasserb) oder
gebilde

reihe

 C_nH_{2n}

CH

häufig
dies an
entsteht
Alkalie

gruppe

Tet

 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$

Allyljo

Bindu

 CH_2 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$

das Al

CHCl u

7

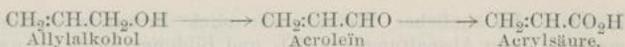
erhalten

aber nu

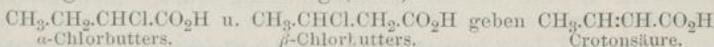
Aldehyd

(vergl.

Riel

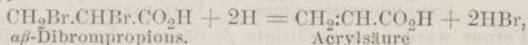


2) Aus den Monohalogenderivaten der Fettsäuren durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung (S. 86):



Besonders leicht reagiren die β -Derivate, welche zuweilen schon beim Erhitzen mit Wasser Halogenwasserstoff abspalten (S. 269), während die γ -Halogensäuren Oxysäuren und Lactone bilden.

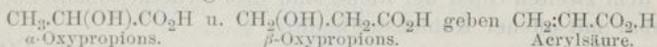
3) Aehnlich spalten die $\alpha\beta$ -Biderivate der Säuren (S. 271) leicht beide Halogenatome ab, a) entweder bei der Einwirkung von nascerendem Wasserstoff:



b) oder leichter beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung, wobei die primär gebildeten Dijodverbindungen Jod abgeben (S. 135):



4) Aus den Oxyfettsäuren, den Säuren der Milchsäurereihe, durch Abspaltung von Wasser, ähnlich wie die Alkyene C_nH_{2n} aus Alkoholen gebildet werden:



Auch hierbei reagiren die β -Derivate besonders leicht, indem sie häufig schon beim Erhitzen Wasser abspalten. Bei den α -Derivaten wird dies am besten durch Einwirkung von PCl_3 auf ihre Ester bewirkt; es entstehen zunächst Ester der ungesättigten Säuren, welche dann durch Alkalien verseift werden.

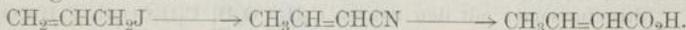
5) Aus den Amidofettsäuren (S. 345) durch Abspaltung der Amidogruppe nach vorhergegangener Methylierung.

6) Durch Addition von Wasserstoff an Acetylen-carbonsäuren:



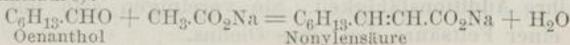
Kernsynthetische Bildungsweisen.

6) Synthetisch werden einige aus den Halogenverbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X}$ durch Vermittlung der Cyanide (S. 235) gebildet; so gibt Allyljodid Allyleynid und Crotonsäure, wobei sich die doppelte Bindung verschiebt:



Die Ersetzbarkeit des Halogens durch CN in den Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X}$ ist jedoch durch die Structur der letzteren bedingt. Während das Allyljodid $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{J}$ ein Cyanid bildet, sind Chloräthylen $\text{CH}_2\text{:CHCl}$ und β -Chlorpropylen $\text{CH}_2\text{:CHCl.CH}_2$ nicht dazu befähigt.

7) Einige Säuren sind synthetisch nach der Reaction von Perkin erhalten worden, welche in der Benzolklasse sehr leicht, in der Fettklasse aber nur schwierig stattfindet; dieselbe besteht in der Einwirkung von Aldehyden auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat (vergl. Zimmtsäure):

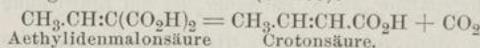


(A. 227, 79). In ähnlicher Weise wirkt auch Brenztraubensäure auf Natriumacetat, unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von Crotonsäure (B. 18, 987).

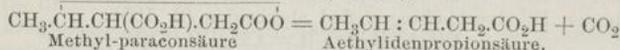
Bildungsweisen, die auf dem Abbau längerer Kohlenstoffketten beruhen:

8) Spaltung von *ungesättigten β -Ketonsäuren*, die man synthetisch aus Acetessigester durch Einführung ungesättigter Radicale gewinnt: Aus *Allylacetessigester* ist die Allylessigsäure erhalten worden (S. 280).

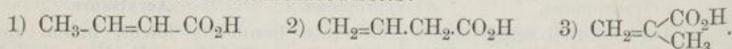
9) Spaltung *ungesättigter Malonsäuren*, welche die zwei Carboxyle an ein C Atom gebunden enthalten (S. 278):



10) Ferner werden ungesättigte $\beta\gamma$ -Säuren durch Destillation von alkylirten Paraconsäuren gebildet (B. 23, R. 91).



Isomerie. Von dem ersten Glied der Reihe CH_2CHCOOH , der Acrylsäure, ist keine isomere Form denkbar und bekannt. Von dem zweiten Glied der Reihe sind drei structurisomere Formen denkbar mit offener Kohlenstoffkette:



In der That kennt man drei Crotonsäuren: die gewöhnliche feste Crotonsäure, die Isocrotonsäure und die Methacrylsäure. Man schrieb früher der Isocrotonsäure die Formel 2 zu. Es spricht aber vieles dafür, dass beiden Säuren: der gewöhnlichen, festen Crotonsäure und der Isocrotonsäure, dieselbe Strukturformel 1 zukommt. Man nimmt daher an, dass Crotonsäure und Isocrotonsäure nur geometrisch oder stereo- oder raumchemisch isomer sind, vgl. die Crotonsäuren S. 277.

An die Crotonsäure und die Isocrotonsäure schliessen sich zahlreiche Paare von Isomeren an, deren Verschiedenheit in der gleichen Weise ge- deutet wird: Angelicasäure und Tiglinsäure; Oelsäure und Elaï- dinsäure; Erucasäure und Brassidinsäure.

Structurisomer mit den Säuren $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_5\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CO}_2\text{H}$ sind die Monocarbonsäuren des Tri-, Tetra-, Penta- und Hexa- methylens. Also mit den 3 Crotonsäuren die *Trimethylencarbonsäure*

$\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$, mit den Säuren $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ die *Tetramethylencarbonsäure*

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ u. s. w. vgl. S. 84.

Verhalten. In ihrem Gesamtcharakter den Fettsäuren ganz ähnlich, unterscheiden sich die ungesättigten Säuren von ihnen durch ihre Additionsfähigkeit. Sie vereinigen also mit dem Charakter einer Fettsäure den eines Olefins.

1) Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in Fettsäuren umgewandelt (S. 234).

Die niederen Glieder vereinigen sich bei der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure meist leicht mit $2H$, während die höheren hierbei nicht verändert werden. Durch Natriumamalgam scheinen nur diejenigen Säuren reducirt zu werden, in denen das Carboxyl mit dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaar vereinigt ist (B. 22, R. 376). Durch Erhitzen mit HJ Säure und Phosphor können alle hydrogenisirt werden.

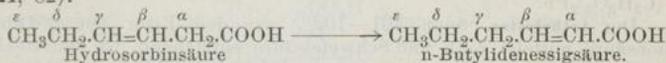
2) Sie vereinigen sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu Monohalogenfettsäuren, wobei sich das Halogen gewöhnlich möglichst entfernt von der Carboxylgruppe anlagert (S. 267).

3) Sie vereinigen sich mit Halogenen zu Dihalogenfettsäuren (S. 267).

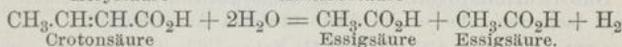
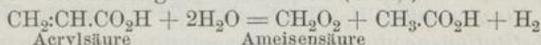
Alle diese Umwandlungen wurden bereits als Bildungsweisen von Fettsäuren und Halogenfettsäuren erwähnt.

4) Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der ungesättigten Säuren gegen Alkalien.

a) Beim Erhitzen mit wässriger Kali- oder Natronlauge auf 100° können die ungesättigten Säuren, durch Aufnahme der Elemente des Wassers, häufig in Oxysäuren übergeführt werden. So entsteht aus der Acrylsäure α -Milchsäure: $CH_2:CH.CO_2H + H_2O = CH_3.CH(OH).CO_2H$;
b) $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren lagern sich beim Kochen mit Alkalilauge unter Verschiebung der Doppelbindung um in $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren (Fittig, B. 24, 82):

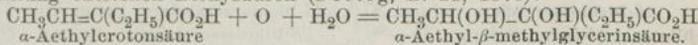


c) Beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat erleiden sie meist an der Stelle der doppelten Bindung eine Spaltung, indem zwei einbasische Fettsäuren gebildet werden (S. 236):

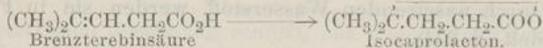


Da sich jedoch unter dem Einfluss des Alkalis die doppelte Bindung gegebenenfalls zu verschieben vermag, so ist die durch schmelzende Alkalien bewirkte Spaltung keine Reaction, die man zum Nachweis der Constitution verwenden darf.

5) Aehnlich wie durch schmelzendes Alkali werden sie auch durch Oxydationsmittel (Chromsäure, Salpetersäure, Chamäleonlösung) gespalten; a) die mit dem Carboxyl verbundene Gruppe wird hierbei meist weiter oxydirt und so eine zweibasische Säure gebildet; b) bei gemässigter Einwirkung entstehen Dioxysäuren (Fittig, B. 21, 1878):



6) $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren wandeln sich durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in γ -Lactone um:



1) **Acrylsäure** [*Propensäure*] $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 7°, Sdep. 139–140°, entsteht nach den allgemeinen Methoden: aus β -Chlor-, β -Brom- oder β -Jodpropionsäure mittelst alkoh. Kali oder Bleioxyd, aus $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure oder von Jodkalium, aus β -Oxypropionsäure oder Hydracrylsäure beim Erhitzen. Am leichtesten gewinnt man sie aus Acrolein durch Oxydation mit Silberoxyd, oder durch Umwandlung des Acroleins durch aufeinander folgende Behandlung mit Salzsäure und Salpetersäure in β -Chlorpropionsäure und Zerlegung der letzteren Säure mit Alkalilauge (B. 26, R. 777).

Die Acrylsäure ist eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser mischt. Bei langem Stehen verwandelt sie sich in ein festes Polymeres. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in der Wärme in *Propionsäure* übergeführt. Mit Brom vereinigt sie sich zu $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure; mit den Halogenwasserstoffen zu den β -substituirten *Propionsäuren* (S. 271). Durch schmelzende Alkalien wird sie in Essigsäure und Ameisensäure gespalten.

Das Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$ bildet glänzende Nadeln, ebenso das Bleisalz $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb}$.

Der *Aethylester*, Sdep. 101–102°, aus dem Ester der $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure mittelst Zink und Schwefelsäure entstehend, ist eine stechend riechende Flüssigkeit. Der *Methylester* siedet bei 85° und polymerisirt sich in einiger Zeit zu einer festen Masse.

Acrylchlorid $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{COCl}$, Sdep. 75–76°, *Acrylsäureanhydrid* $(\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CO})_2\text{O}$, Sdep. 97° (35 mm), *Acrylamid* $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CONH}_2$, Schmp. 84–85°, *Acrylnitril*, *Vinylcyanür* $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CN}$, Sdep. 78° (B. 26, R. 776).

Substitutionsproducte. Die monosubstituirten Acrylsäuren existiren in 2 Isomeren, ebenso die disubstituirten Acrylsäuren.

α -Chloracrylsäure $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 64–65°, aus $\alpha\beta$ -, wie auch aus $\alpha\alpha$ -Dichlorpropionsäure beim Köchen mit alkoh. Kali. Mit HCl-Säure verbindet sie sich bei 100° zu $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure (B. 10, 1499; 18, 244).

β -Chloracrylsäure $\text{CHCl}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 84°, entsteht, neben Dichloracrylsäure, durch Reduction von *Chloralid* mittelst Zink und Salzsäure (A. 203, 83; 239, 263), ferner aus *Propiolsäure* $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$ (S. 283) durch Addition von HCl (Ann. 203, 83). Mit Salzsäure verbindet sie sich zu $\beta\beta$ -Dichlorpropionsäure. *Aethylester*, Sdep. 146°. α -Bromacrylsäure, Schmp. 69–70°. β -Bromacrylsäure, Schmp. 115–116°. β -Jodacrylsäure ist in 2 Modificationen bekannt, a) Schmp. 139–140°, b) Schmp. 65° (B. 19, 542).

$\alpha\beta$ -Dichloracrylsäure, Schmp. 87°. $\beta\beta$ -Dichloracrylsäure, Schmp. 76–77°. $\alpha\beta$ -Dibromacrylsäure, Schmp. 85–86°. $\beta\beta$ -Dibromacrylsäure, Schmp. 86°. $\alpha\beta$ -Dijodacrylsäure, Schmp. 106°. $\beta\beta$ -Dijodacrylsäure, Schmp. 133° (B. 18, 2284). Trichloracrylsäure, Schmp. 76°. Tribromacrylsäure, Schmp. 117–118°.

2
die Iso
dass m
der Iso
räumlic
zu erkl

M
Croto
Natriu
Isocrot
die exp
ration s
ist sog
gezoge

I
Croton
ducte i

1) Cro

1a) α -C

1b) β -C

1c) α -B

1d) β -B

2) Iso

2a) α -C

2b) β -C

2c) α -B

Bildung

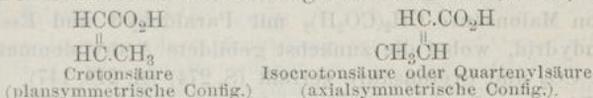
1. du

2. du

bu

2) Crotonsäuren $C_3H_5.CO_2H$.

In der Einleitung zu den Olefinecarbonsäuren wurde bereits die Isomerie der Crotonsäuren entwickelt und darauf hingewiesen, dass man die Ursache der Verschiedenheit der Crotonsäure und der Isocrotonsäure oder Quartenylsäure durch die verschiedene räumliche Lagerung der Atome in den Moleculen beider Säuren zu erklären sucht in Sinne der folgenden Formeln (A. 248, 281):



Man sieht in der gewöhnlichen festen Crotonsäure die *cis*-Crotonsäure, weil sie durch Reduction der Tetrolsäure mittelst Natriumamalgam erhalten werden kann (B. 22, 1183); alsdann wäre die Isocrotonsäure die *cis*-*trans*-Crotonsäure (S. 43). (Uebrigens sind die experimentellen Grundlagen der Bestimmung der sog. Configuration sehr unsichere, vgl. B. 25, R. 855, 856; J. pr. Ch. [2] 46, 402; dazu ist sogar die einheitliche Natur der Isocrotonsäure wieder in Zweifel gezogen, vgl. B. 26, 108, dagegen vgl. A. 268, 16.)

Im Nachfolgenden werden die Schmp. und Sdep. der beiden Crotonsäuren und ihrer Monochlor- und Monobromsubstitutionsproducte übersichtlich zusammengestellt:

1) Crotonsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	Schmp. 72°, Sdep. 180°.
1a) α -Chlorcrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	" 99°, " 212°.
1b) β -Chlorcrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	" 94°, " 200°.
1c) α -Bromcrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{Br} \end{array}$	" 106,5°.
1d) β -Bromcrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Br} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	" 95°.
2) Isocrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	flüssig " 75° (23 mm).
2a) α -Chlorisocrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	Schmp. 66,5°.
2b) β -Chlorisocrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	" 59°, Sdep. 195°.
2c) α -Bromisocrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{Br} \end{array}$	" 92°.

1) Gewöhnliche Crotonsäure entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen S. 272:

- durch Oxydation von Crotonaldehyd $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH.CHO}$ (S. 205);
- durch Einwirkung von alkoh. Kali auf α -Brom- und β -Jodbuttersäure;

3. durch Einwirkung von KJ Lösung auf β -Dibrombuttersäure;
4. durch Destillation von β -Oxybuttersäure;
5. durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Tetrolsäurelösung;
6. durch Verseifen des aus Allyljodid mit Cyankalium gebildeten Propenylcyanides $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CN}$, des sog. Allylcyanides (B. 21, R. 494);
7. am leichtesten gewinnt man die Crotonsäure durch Erhitzen von Malonsäure $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ mit Paraldehyd und Essigsäureandrydrid, wobei die zunächst gebildete Aethylidenmalonsäure in CO_2 und Crotonsäure zerfällt (S. 274) (A. 218, 147).

Die gew. Crotonsäure krystallisirt in feinen wolligen Nadeln oder in grossen Tafeln. Sie löst sich in 12 Th. Wasser von 20° . Die wässerige Lösung reducirt beim Erwärmen alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in normale Buttersäure übergeführt; Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. Mit HBr und HJ vereinigt sie sich zu β -Brom- und β -Jodbuttersäure; mit Chlor und Brom bildet sie β -Dichlor- und β -Dibrombuttersäure. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt sie in zwei Molecüle Essigsäure; durch Salpetersäure wird sie in Essigsäure und Oxalsäure gespalten, durch Kaliumpermanganat zu Dioxybuttersäure oxydirt (A. 268, 7).

1a) α -Chlorcrotonsäure $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ entsteht aus Trichlorbuttersäure (S. 272) mittelst Zink und Salzsäure, oder Zinkstaub und Wasser; ferner aus β -Dichlorbuttersäureester mit alkoh. Kali (B. 21, R. 243).

1b) β -Chlorcrotonsäure $\text{CH}_3\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ entsteht in geringer Menge, neben β -Chlorisocrotonsäure, aus Acetessigester (s. unten) und durch Addition von HCl zu Tetrolsäure (B. 22, R. 51). Beim Kochen mit Alkalien bildet sie wieder Tetrolsäure (S. 284).

Sowohl α - als β -Chlorcrotonsäure werden durch Natriumamalgam in gew. Crotonsäure übergeführt.

1c) α -Bromcrotonsäure (s. o.), aus Dibrombuttersäureester.

1d) β -Bromcrotonsäure entsteht aus Tetrolsäure (B. 21, R. 243) (S. 284).

2) **Isocrotonsäure, Quartenylsäure, Cis-trans-Crotonsäure, Allo-crotonsäure**, ist zuerst aus β -Chlorisocrotonsäure mittelst Natriumamalgam erhalten worden und entsteht ebenso auch aus α -Chlorisocrotonsäure. Beim Erhitzen auf 170 — 180° im geschlossenen Rohr, wie auch theilweise beim Destilliren wird sie in gew. Crotonsäure verwandelt. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie gleich der Crotonsäure nur Essigsäure, wobei vielleicht durch Umlagerung die erstere zunächst entsteht. Durch Natriumamalgam wird sie nicht verändert. Mit HJ verbindet sie sich zu β -Jodbuttersäure (B. 22, R. 741). Mit Cl_2 verbindet sie sich zu einem flüssigen Dichlorid $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ der Iso- β -dichlorbuttersäure, welches α -Chlorcrotonsäure bildet. Mit MnO_4K wird sie zu *Isodioxybuttersäure* (s. d.) oxydirt (A. 268, 16).

2a) α -Chlorisocrotonsäure entsteht aus der freien β -Dichlorbuttersäure, aus gew. Crotonsäure mit Natronlauge, ist in Wasser von den 4 Chlorcrotonsäuren am leichtesten löslich (B. 22, R. 52).

2b) β -Chlorisocrotonsäure entsteht, neben β -Chlorcrotonsäure, durch Einwirkung von PCl_5 und Wasser auf Acetessigester $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{R}$, aus der zunächst gebildeten β -Dichlorbuttersäure $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; ferner entsteht sie durch längeres Erhitzen von β -Chlorcrotonsäure.

Sowohl α - als β -Chlorisocrotonsäure bildet mit Natriumamalgam flüssige Isocrotonsäure (B. 22, R. 52).

2c) α -Bromisocrotonsäure entsteht aus der freien $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure mittelst Natronlauge (B. 21, R. 242).

3) Methacrylsäure $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $+16^\circ$, Sdep. $160,5^\circ$. Ihr Aethylester ist zuerst durch Einwirkung von PCl_3 auf Oxyisobuttersäureester $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ erhalten worden. Am leichtesten gewinnt man sie aus der Citrabrombrenzweinsäure, aus Citraconsäure $+ \text{HBr}$, durch Kochen mit Wasser oder Natriumcarbonatlösung: $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}_4 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HBr}$. Sie bildet in Wasser leicht lösliche Prismen. Durch Natriumamalgam wird sie leicht in Isobuttersäure verwandelt. Mit HBr und HJ Säure verbindet sie sich leicht zu α -Brom- und Jodisobuttersäure, mit Brom zu $\alpha\beta$ -Dibromisobuttersäure, wodurch die angenommene Constitution Bestätigung findet (J. pr. Ch. [2] 25, 369). Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Propionsäure und Ameisensäure.

3. Säuren $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$. Von den hierher gehörigen Säuren ist die Angelicasäure, die $\alpha\beta$ -Dimethylacrylsäure, die wichtigste. Sie steht zu der Tiglinsäure in demselben Verhältnisse wie die Isocrotonsäure zur festen Crotonsäure (S. 277).

Die Angelicasäure $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})$, Schmp. 45° , Sdep. 185° , findet sich in freiem Zustande neben Valeriansäure und Essigsäure in der Angelicawurzel *Angelica archangelica*; ferner als Butyl- und Amylester neben Tiglinsäureamyloester im römischen Camillenöl, dem Oel von *Antemis nobilis*.

Von der flüssigen Valeriansäure trennt man die Angelicasäure, die beim starken Abkühlen erstarrt, durch Abpressen. Angelicasäure und Tiglinsäure lassen sich mittelst der Ca Salze trennen; das Salz der ersteren ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich (B. 17, 2261).

Durch längeres Erhitzen der reinen Angelicasäure bis zum Sieden wird sie vollständig in Tiglinsäure umgewandelt; ebenso durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei 100° . In heissem Wasser löst sie sich leicht auf; mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Aethylester, Sdep. 141° .

Tiglinsäure, α -Methylerotonsäure $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})$, Schmp. $64,5^\circ$, Sdep. 198° , findet sich im Römisch-Camillenöl (s. o.) und im Crotonöl aus *Croton tiglium*, einem Gemenge der Glycerinester verschiedener Fett- und Oelsäuren. Sie entsteht aus *Methyloethyl-oxyessigsäure* (C_2H_5) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ nach Bildungsw. 4, S. 273. Aethylester, Sdep. 152° .

Mit Brom bilden sie zwei verschiedene Dibromüre (A. 250, 240; 259, 1; 272, 1; 273, 127; 274, 99). Constitution vgl. auch B. 24, R. 668.

Die drei theoretisch möglichen Säuren $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ mit normaler Kette sind ebenfalls bekannt (Fittig, B. 26, 2081). Ihre Formeln, Schmp.,

Siedep., sowie die Schmp. ihrer Bromadditionsproducte sind in folgender Zusammenstellung enthalten:

	Schmp.	Sdep.	Schmp.
Propylidenessigsäure	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$,	+8°	201°
Aethylidenpropionsäure	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$,	—	194°
Allylessigsäure (S. 274)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$,	—	187°

Dimethylacrylsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 70°, entsteht aus β -Oxyisovaleriansäure durch Destillation.

4) Säuren $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$. Von normalen Säuren gehören hierher die Hydro- und die IsohydroSORBINsäure.

Hydrosorbinsäure, Propyliden-propionsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 208°, entsteht aus Aethylparaconsäure $\text{CH}_3.\text{CH}_2.$

$\text{CH}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{COO}$ nach der allgemeinen Bildungsweise 10, S. 274, weshalb man sie für eine $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure hält. Sie ist das erste Reductionsproduct der Sorbinsäure $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$. Bei der Reduction findet zugleich eine Verschiebung der doppelten Bindung statt. Kocht man die Hydrosorbinsäure mit Natronlauge, so geht sie in die isomere über, deren Bildung man bei der Reduction der Sorbinsäure hätte erwarten können, in die Isohydrosorbinsäure oder Butylidenessigsäure: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 33°, Sdep. 216° (B. 24, 83). Ihr Bromadditionsproduct liefert beim Kochen mit Wasser Oxycaprolacton und Homölavulinsäure (A. 268, 69).

Ferner sind von den Säuren $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ und $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ die Brenzterebinsäure und die Teracrylsäure bemerkenswerth wegen ihres genetischen Zusammenhanges mit zwei Oxydationsproducten des Terpentins, der

Terebinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{COO}$, durch deren Destillation die Brenzterebinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ (A. 208, 37) und der Terpenylsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ durch deren Destillation die Teracrylsäure $\text{C}_3\text{H}_7.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 218°, sich bildet (A. 208, 79). Die Brenzterebinsäure geht durch

Erhitzen und durch HBr in das Isocaprolacton $(\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COO}$ (s. d.) über. Die Teracrylsäure liefert mit HBr das isomere Heptolacton $\text{C}_3\text{H}_7.\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COO}$.

Nonylensäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, aus Oenanthol s. allgemeine Bildungsweise 7, S. 273.

Decylensäure $\text{C}_6\text{H}_{13}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$, aus Hexylparaconsäure nach der allgemeinen Bildungsweise 10, S. 274.

Undecylensäure $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 24,5°, Sdep. 165° (15 mm). Sie entsteht durch Destillation von Ricinusölsäure (S. 282) im luftverdünnten Raum. Sie liefert bei der Oxydation Sebacinsäure $(\text{CH}_2)_8(\text{CO}_2\text{H})_2$ (s. d.) (B. 19, R. 338; 19, 2224).

Höhere Olefinmonocarbonsäuren. Um in den höheren Olefinmonocarbonsäuren die Stelle der doppelten C-Bindung zu ermitteln, führt man dieselben in die entsprechenden Acetylenmonocarbonsäuren (S. 283) über, die man entweder durch Oxydation an der Stelle der dreifachen C-Bindung spaltet oder zuerst in Ketoncarbonsäuren unwandelt und diese spaltet. So liefert Oelsäure die Stearolsäure, letztere liefert bei der Oxydation Azelaänsäure $\text{C}_7\text{H}_{13}(\text{CO}_2\text{H})_2$ und Pelargonsäure $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CO}_2\text{H}$. Dies spricht dafür, dass in der Stearolsäure die C-Atome 9 und 10 sich in

dreifach
säuresäure m
bei 400°
Säurean
amin u
säure (

Oelsäur

Stearols

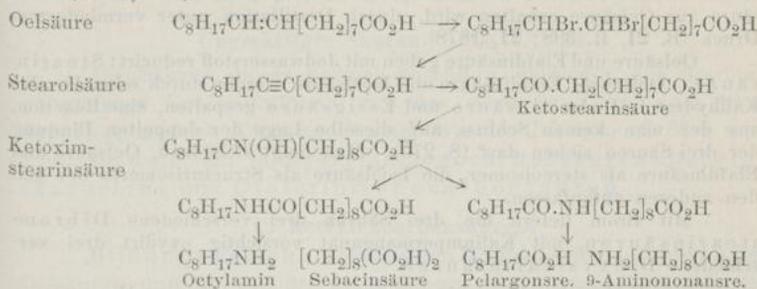
Ketoxin
stearins

festgest

14°, S
meiste
Mand
als Nemit Ka
Die get
Blei in
löslich
blei ge
nirt maBeim S
dann r
niedrig
Essigs
Korkse
säure (stearin
M
 $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{BrO}_2$ u

dreifacher Bindung befinden, das sind dieselben, welche alsdann die Oelsäure doppelt gebunden enthält.

Bestätigt wird dieser Schluss durch die Umwandlung von Stearolsäure mit conc. SO_4H_2 in *Ketostearinsäure*, deren Oxim durch conc. SO_4H_2 bei 400° die Beckmann'sche Umlagerung (S. 216) erleidet. Es entstehen zwei Säureamide, die man mit rauchender Salzsäure zerlegt, das eine in Octylamin und Sebacinsäure, das andere in Pelargonsäure und 9-Aminononansäure (B. 27, 172):



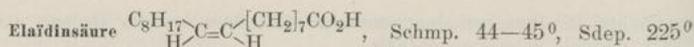
Auf demselben Weg hat man die Constitution der Erucasäure festgestellt.

Oelsäure, *Oleinsäure* $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{[CH}_2\text{]}_7\text{CO}_2\text{H} = \text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2$, Schmp. 14° , Sdep. 223° (10 mm), findet sich als Glycerinester *Triolein* in den meisten Fetten, namentlich in den fetten Oelen, wie im Olivenöl, Mandelöl und im Fischthran. Man gewinnt sie in grosser Menge als Nebenproduct bei der Stearinsäurefabrikation (S. 248).

Zur Darstellung von Oelsäure verseift man Baumöl oder Mandelöl mit Kalilauge und fällt die wässrige Lösung der Kalisalze mit Bleizucker. Die getrockneten Bleisalze werden mit Aether extrahirt, wobei oleinsäures Blei in Lösung geht, während die Bleisalze der Fettsäuren in Aether unlöslich sind. Aus der ätherischen Lösung wird mit Salzsäure das Chlorblei gefällt, abfiltrirt, und das Filtrat verdunstet. Zur Reinigung fractionirt man die so erhaltene Oelsäure unter stark vermindertem Druck.

In reinem Zustande ist sie geruchlos und röthet nicht Lackmus. Beim Stehen an der Luft oxydirt sie sich, wird gelb und riecht dann ranzig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen alle niedrigeren homologen n-Fettsäuren von der *Caprinsäure* bis zur *Essigsäure*; zugleich werden auch zweibasische Säuren, namentlich *Korksäure* gebildet. Durch Chamäleonlösung wird sie zu *Azelainsäure* $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ oxydirt; bei gemässigter Oxydation entsteht Dioxystearinsäure (s. d.).

Mit Brom verbindet sie sich zu einer flüssigen Dibromstearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_2$, welche durch alkoh. Kali in Monobromölsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BrO}_2$ und dann in *Stearolsäure* (S. 284) übergeführt wird.



(10mm), entsteht aus Oelsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure. Das Elaïdinsäurebromid schmilzt bei 27° und wird durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure verwandelt.

Isoölsäure $C_{18}H_{34}O_2$, Schmp. 44–45°, entsteht aus dem JH Additionsproduct der Oelsäure, der Jodstearinsäure bei der Behandlung mit alkoholischem Kali oder aus der Monoxystearinsäure, die durch conc. Schwefelsäure aus Oelsäure erhalten wird, durch Destillation unter vermindertem Druck (B. 21, R. 398; 21, 1878).

Oelsäure und Elaïdinsäure geben mit Jodwasserstoff reducirt: Stearinsäure, Oelsäure, Elaïdinsäure und Isoölsäure werden durch schmelzendes Kalihydrat in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten, eine Reaction, aus der man keinen Schluss auf dieselbe Lage der doppelten Bindung der drei Säuren ziehen darf (S. 275). Man neigt sich dazu, Oelsäure und Elaïdinsäure als stereoisomer, die Isoölsäure als Structurisomeres der beiden anderen aufzufassen.

Mit Brom liefern die drei Säuren drei verschiedene Dibromstearinsäuren, mit Kaliumpermanganat vorsichtig oxydirt drei verschiedene Dioxystearinsäuren.

Erucasäure $C_8H_{17} \begin{array}{c} \diagup \\ H \\ \diagdown \end{array} C=C \begin{array}{c} \diagdown \\ H \\ \diagup \end{array} C_{11}H_{22}CO_2H$, Brassidinsäure $C_8H_{17} \begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} C=C \begin{array}{c} \diagdown \\ H \\ \diagup \end{array} C_{11}H_{22}CO_2H$. Die Erucasäure oder Brassinsäure, Schmp. 33–34°, Sdep. 254,5° (10 mm), findet sich als Glycerinester im Rüböl von *Brassica campestris*, im fetten Oel des Senfsamens und im Traubenkernöl. Die Brassidinsäure, Schmp. 60°, Sdep. 256° (10 mm) entsteht aus Erucasäure mit salpetriger Säure (B. 19, 3320) und verhält sich zu ihr wie die Elaïdinsäure (S. 277) zur Oelsäure. Oxydirt liefert die Erucasäure: Nonylsäure und Brassylsäure (B. 24, 4120; 25, 961, 2667; 26, 639, 838, 1867, R. 795, 811). Isoerucasäure s. B. 27, R. 166.

Der Oleïnsäure sehr ähnlich, obgleich nicht zu derselben Reihe gehörend, sind Leinölsäure und Ricinusölsäure, erstere eine zweifach ungesättigte Säure, letztere eine ungesättigte Oxyssäure.

Die Leinölsäure $C_{18}H_{32}O_2$, oder Linölsäure, findet sich als Glycerinester in den trocknenden Oelen, die sich leicht an der Luft oxydiren, sich dadurch mit einer Haut bedecken und fest werden: wie im Leinöl, Hanföl, Mohnöl und Nussöl; während in den nicht trocknenden Oelen: Baumöl oder Olivenöl, Rapsöl aus *Brassica campestris*, Rüböl aus *Brassica rapa*, Mandelöl, Eieröl, Fischthran und Leberthran Oleïnsäure-glycerinester enthalten ist.

Durch Oxydation der Linölsäure mit Chamäleon entstehen verschiedene Oxyfettsäuren, aus deren Bildung auf die Existenz einiger anderen Säuren in der rohen flüssigen Leinölsäure geschlossen wird (B. 21, R. 436, 659).

Ricinusölsäure, Ricinölsäure $C_{18}H_{34}O_3$, findet sich als Glycerinester im Ricinusöl. Ihr Bleisalz ist in Aether löslich. Bei der Destillation wird sie unter Bildung von *Oenanthol* $C_7H_{14}O$ (S. 196) und *Undecylensäure* $C_{11}H_{20}O_2$ (S. 280) zersetzt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in *Sebacinsäure* $C_8H_{16}(CO_2H)_2$ und *sec. Octylalkohol* $(C_8H_{17})(CH_2)CHOH$ gespalten, mit Brom vereinigt sie sich zu einem festen Dibromide. Beim Erhitzen mit HJ Säure (Jod und Phosphor) entsteht eine Monojodölsäure $C_{18}H_{35}JO_2$, aus der durch Zink und Salzsäure Stearinsäure gebildet wird. Durch salpetrige Säure wird Ricinusölsäure in die isomere Ricinelaïdinsäure verwandelt, welche bei 53° schmilzt (B. 21, 2735).

Rapinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ im Rüböl als Glycerinester (B. 20, 2387).

Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-3}.CO_2H$.

Die Säuren dieser Formel enthalten entweder ein dreifach gebundenes Kohlenstoffpaar, wie das *Acetylen* (S. 90), oder zwei doppeltgebundene Kohlenstoffpaare, wie die *Diolefine* (S. 93); man theilt sie daher ein in Acetylenmonocarbonsäuren: Propiolsäurereihe und Diolefinmonocarbonsäuren.

C. Acetylen-carbonsäuren.

Bildungsweisen. 1a) Aus den Bromadditionsproducten der Oelsäuren und 1b) aus den monohalogen-substituirten Oelsäuren mit alkoholischem Kali, ähnlich wie die Acetylene aus den Dihalogenadditionsproducten und den Monohalogen-substitutionsproducten der Olefine.

2) Aus den Natriumverbindungen der Monoalkylacetylene durch CO_2 : $CH_3.C \equiv CNa + CO_2 = CH_3.C \equiv C.CO_2Na$.

Wie die Acetylene sind sie befähigt, zwei und vier einwertige Atome zu binden.

Propiolsäure, Propargylsäure [Propinsäure] $CH:C.CO_2H$, Schmp. $+6^{\circ}$, siedet bei 144° unt. Zers., ist die dem Propargylalkohol (S. 135) entsprechende Säure. Ihr Kaliumsalz $C_3HO_2K + H_2O$ entsteht aus dem primären Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure beim Erwärmen der wässrigen Lösung bis zur neutralen Reaction: $CO_2HC \equiv CCO_2K = CH \equiv CCO_2K + CO_2$, ähnlich wie aus Malonsäure Essigsäure gebildet wird (S. 236). Aus der wässrigen Lösung des Salzes werden durch ammoniak. Silber- und Kupferchlorür-Lösung explosive Metallverbindungen gefällt. Beim längeren Kochen mit Wasser zerfällt das Kaliumsalz in Acetylen und Carbonat. Die freie Propiolsäure bildet eine nach Eisessig riechende Flüssigkeit. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und reducirt Silber- und Platinsalze. Im Sonnenlicht (bei Luftabschluss) polymerisirt sie sich zu *Trimesinsäure* (s. d.): $3C_2H.CO_2H = C_6H_3(CO_2H)_3$.

Durch Natriumamalgam wird die Propiolsäure in Propionsäure übergeführt. Mit den Halogenwasserstoffen verbindet sie sich zu β -Halogenacrylsäuren (S. 276 und B. 19, 543), mit Halogenen zu $\alpha\beta$ -Dihalogenacrylsäuren.

Der Aethyl ester siedet bei 119° , bildet eine beständige Kupferverbindung und wird durch Zink und Salzsäure zu *Propargyläthyläther* $CH:C.CH_2OC_2H_5$ reducirt (S. 141, B. 18, 2271).

Chlorpropionsäure $\text{CCl}=\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$ ist aus *Dichloracrylsäure* (S. 276), Brompropionsäure aus *Mucobromsäure* (s. d.), Jodpropionsäure, Schmp. 140° , aus ihrem bei 68° schmelzenden *Aethyläther*, den die Cu-Verbindung des Propionsäureesters mit Jod liefert, erhalten worden. Die drei Säuren werden leicht in Kohlensäure und selbstentzündliches *Chloracetylen* $\text{CCl}=\text{CH}$, bezw. *Bromacetylen* und *Jodacetylen* zerlegt. Durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren entstehen β -*Dihalogenacrylsäuren*, durch Addition von Halogenen: *Trihalogenacrylsäuren*.

Aus den Natriumverbindungen der entsprechenden Alkylacetylene sind mit Kohlensäure die folgenden Homologen der Propionsäure dargestellt worden (B. 12, 853; J. pr. Ch. [2] 37, 417):

	Schmp.	Sdep.
Tetrolsäure , Methylacetylen-carbonsäure $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$	76°	203°
Aethylacetylen-carbonsäure . . . $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$	80°	—
n-Propylacetylen-carbonsäure . . . $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$	27°	125° (20 mm)
Isopropylacetylen-carbonsäure . . . $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}\equiv\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$	38°	107° (20 mm)
n-Butylacetylen-carbonsäure . . . $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3.\text{C}\equiv\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$	flüss.	136° (20 mm)

Am besten ist die Tetrolsäure untersucht, welche auch aus β -Chlorcrotonsäure und β -Chlorisocrotonsäure durch Kochen mit Kalilauge erhalten worden ist. Bei 210° zerfällt sie in CO_2 und Allylen C_3H_4 , mit MnO_4K in Essigsäure und Oxalsäure. Mit HCl und HBr verbindet sie sich zu β -Chlor- und β -Bromcrotonsäure, mit Br_2 zu Dibromcrotonsäure, Schmp. $95-96^\circ$ (A. 268, 101).

Einige höhere Homologe der Propionsäure sind aus den Bromadditionsproducten höherer Olefinmonocarbonsäuren (S. 280) mit alkoholischem Kali bereitet worden:

Undecolsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Schmp. $59,5^\circ$, aus *Undecylensäurebromid*.
Stearolsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, Schmp. 48° , aus *Oelsäure- und Elaidinsäurebromid*.

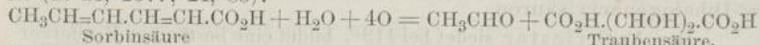
Behenolsäure $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$, Schmp. $57,5^\circ$, aus *Eruca- und Brassidinsäurebromid* (B. 24, 4116; 26, 640, 1867).

Stearolsäure und Behenolsäure liefern mit rauchender Salpetersäure Stearoxylsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$, Schmp. 86° und Behenoxylsäure $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4$, Schmp. 96° , wahrscheinlich Diketomonocarbonsäuren. Mit Schwefelsäure geht die Stearolsäure in Ketostearinsäure, Behenolsäure in Ketobrassidinsäure über (B. 26, 1867), deren Oxim sich mit SO_4H_2 umlagert in $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CO}.\text{NH}[\text{CH}_2]_8\text{CO}_2\text{H}$. (Oxydation vgl. Eruca- und Brassidinsäure S. 282.)

D. Diolefin-carbonsäuren.

Pentachlorpentolsäure $\text{C}_4\text{Cl}_5.\text{CO}_2\text{H}$, mit Chlor und Alkali aus o-Amidophenol (B. 26, 2104).

Sorbinsäure $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $134,5^\circ$, Sdep. 228° , entsteht aus dem neben Aepfelsäure im Saft unreifer Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) (A. 110, 129) vorkommenden Sorbinöl, einem Lacton, der sog. *Parasorbinsäure* (s. d.), durch Behandlung mit Natronlauge oder Salzsäure (B. 27, 351). Durch Oxydation mit MnO_4K liefert sie Aldehyd und *Traubensäure* (s. d.), wodurch die Constitution der Sorbinsäure festgestellt ist (B. 23, 2377; 24, 85):



Durch Natriumamalgam wird sie in *Hydrosorbinsäure* übergeführt (S. 280).
 Sorbinsäureaethylester Sdep. 195° .

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

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

IV. Die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole und ihre Oxydationsproducte.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Einwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

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

Zweiwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

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

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

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

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

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

wie die
sens
dehyde
legung
Aldehy
abzuba
tritt ab

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

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

CH₂
|
CH₂
|
Gly

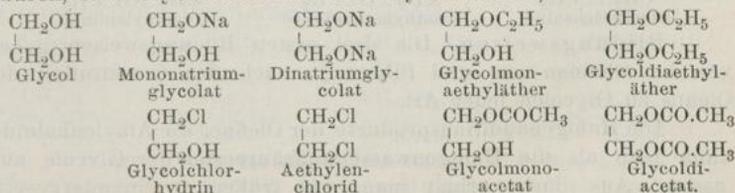
wie die Kohlensäure nur in Anhydridform aufzutreten vermögen. Die Ameisensäure, die einfachste Säure, die gleichzeitig den Charakter eines Aldehydes und einer Monocarbonsäure zeigt, hätten wir von dieser Ueberlegung aus vor die Glyoxylsäure stellen können, an die Spitze der Aldehydsäuren. Allein man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

1. Zweiwertige Alkohole oder Glycole.

A. Paraffinglycole.

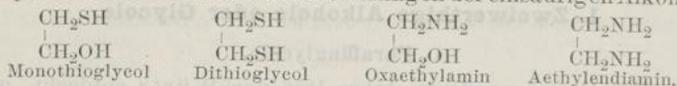
Das Glycol wurde im Jahre 1856 von Würtz entdeckt, und dadurch die Lücke zwischen den einsäurigen Alkoholen und dem dreisäurigen Alkohol Glycerin ausgefüllt. Der Name Glycol wurde von Würtz gewählt, um die Beziehung des Körpers einerseits zum Alkohol, andererseits zum Glycerin anzudeuten. Man unterscheidet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

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

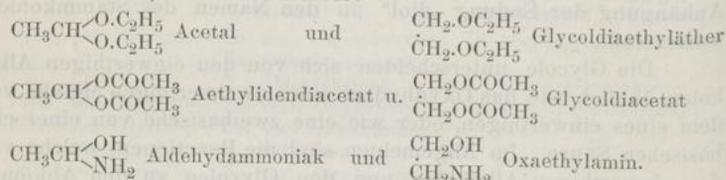


Die sämmtlichen Monoverbindungen zeigen noch den Charakter einwerthiger Alkohole; sie und die angeführten Diverbindungen können aus den Glycolen nach denselben Methoden gewonnen werden, wie die entsprechenden Umwandlungsproducte der einwerthigen Alkohole.

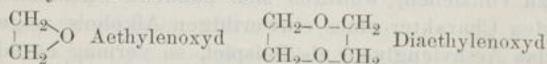
Die schwefel- und stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Glycole entsprechen den betreffenden Abkömmlingen der einsäurigen Alkohole:



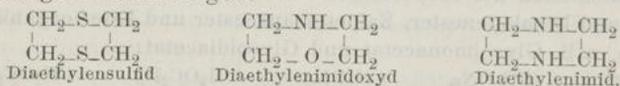
Bei den Aldehyden wurde die Auffassung derselben als Anhydride zweisäuriger Alkohole, deren beide Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, aber nur unter besonderen Umständen existenzfähig sind, mehrmals hervorgehoben. Aether oder Acetale, Ester und andere Derivate dieser hypothetischen Verbindungen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



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



und die dem Diaethylenoxyd entsprechenden schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen:

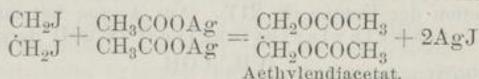


Bildungsweisen. Die drei ersten Bildungsweisen gehen von den Olefinen aus und führen je nach der Constitution des Olefins zu Glycolen jeder Art.

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

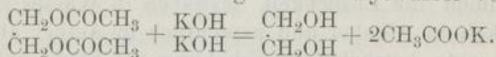
wurde (S. 103, 106), bei dem Versuch, ihre Halogenatome mit Alkalilauge durch Hydroxylgruppen zu ersetzen, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zunächst Monohalogenolefine und aus diesen Acetylene. Würtz fand, dass man die Alkylenhaloide nur durch Behandlung mit Acetaten in die Essigsäureester der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

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



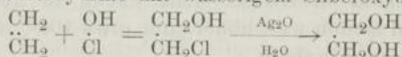
Da man die Alkylene, aus denen durch Addition von Halogenen die Alkylenhaloide entstehen, aus einwerthigen Alkoholen durch Wasserentziehung darstellen kann, so vermittelt diese Reaction die Umwandlung einwerthiger Alkohole in zweiwerthige Alkohole oder Glycole.

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

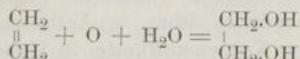


Eine directe Umwandlung der Alkylenhaloide in Glycole lässt sich auch erzielen durch Erhitzen mit Wasser (A. 186, 293), Wasser und Bleioxyd, oder Natrium- und Kaliumcarbonat (S. 103).

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

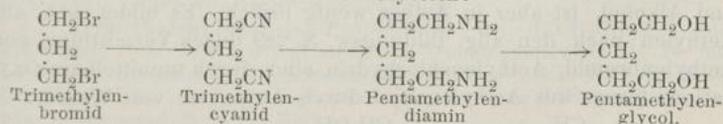


3) Oxydation der Olefine a) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (S. 88, Wagner, B. 21, 1230), b) mit H_2O_2 . So entsteht aus Aethylen: Aethylenglycol, aus Isobutylen: Isobutylen glycol (CH_3)₂C(OH).CH₂OH:



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

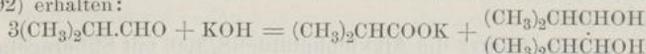
Da man diese Diamine aus den entsprechenden Nitrilen zweibasischer Säuren und die Nitrile aus den Alkylenhaloïden gewinnen kann, so verknüpfen diese Reactionen nicht nur die genannten Körperklassen, sondern sie vermitteln auch den Aufbau von Glycolen:



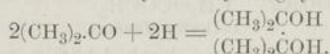
5) Einige Glycole hat man durch Reduction entsprechender Aldehyde oder Ketone dargestellt, so das α -Butylenglycol durch Reduc-

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

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



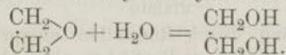
7) Ditertiäre Glycole entstehen neben secundären Alkoholen bei der Reduction der Ketone (S. 211). Aus Aceton hat man so das Pinakon oder Tetramethylaethylenglycol (S. 294) dargestellt:



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

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

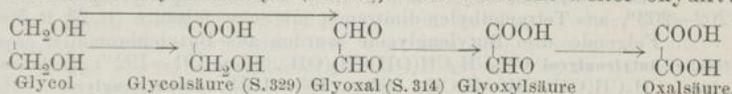
1) **Aethylenglycol**, *Glycol* [1,2-*Aethandiol*] $\text{CH}_2\text{OH.CH}_2\text{OH}$, Schmp. -11,5°, Sdep. 197,5°, spec. Gew. 1,125 (0°), mischt sich mit Wasser und Alkohol, ist aber in Aether wenig löslich. Es bildet sich aus Aethylen nach den allg. Bildungsw. S. 289 durch Vermittlung von Aethylenbromid,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



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

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

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

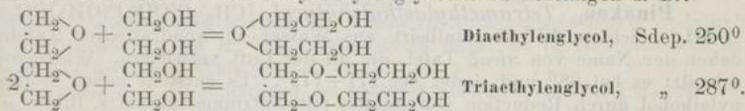


3) Auch beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° wird Glycol unter Wasserstoffentwicklung zu Oxalsäure oxydirt.

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Gemisch
Glycol
 HC_2H_5

einfach
vielleicht
ungesättigt

wirkung
chlorid
(Kling)

Sdep. 1
 $(CH_3)_2C$
(CH_3)₂C
liefern
 α -Keton

laten d
cols er
 CH_2O
 CH_2O
 CH_2O
 CH_2O
Durch
und Gl
der Ae

alkohol
wurden
äther

Glycols
aethylen
oxyd (s
entsteh
oxyds
silber.

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

B. Ungesättigte Glycole, Olefinglycole.

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

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

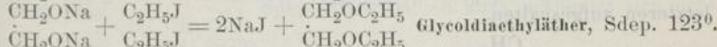
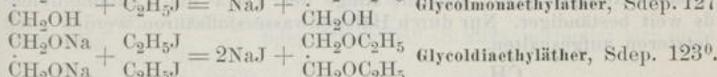
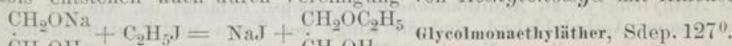
Hierher gehören das Dibutyril und das Diisovaleryl, die Einwirkungsproducte von Natrium auf eine ätherische Lösung von Butyrilchlorid und von Isobutyrilchlorid; es sind Ester von Alkylacetylglycolen (Klinger und Schmitz, B. 24, 1271).

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

Abkömmlinge der Glycole.

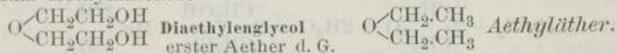
1. Alkoholäther der Glycole.

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



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

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



B. Cyclische Aether der Glycole, Alkylenoxyde.

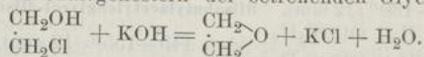
Denkt man sich aus dem Diaethylenglycol, dem ersten Aether des Glycols, ein zweites Molecül Wasser abgespalten, so erhält man das di-

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

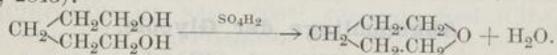
Aethylenaethylidenäther $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \text{CHCH}_3$, Sdep. $82,5^\circ$, der durch Addition von Aethylenoxyd und Aldehyd entsteht.

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

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



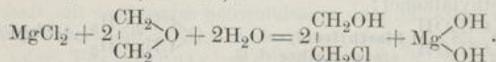
2) Die γ - und δ -Alkylenoxyde (γ -Pentylenoxyd, Pentamethylenoxyd) erhält man durch Erhitzen der Glycole mit Schwefelsäure (B. 18, 3285; 19, 2843):



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

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

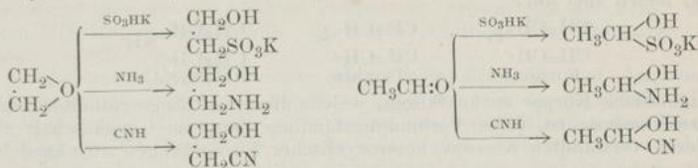
Aethylenoxyd $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array}$, Sdep. $12,5^\circ$, spec. Gew. 0,898 (0°), isomer mit Aethylaldehyd CH_3CHO , ist eine ätherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit, die neutral reagirt, aber trotzdem aus manchen Metallsalzen allmählich Metalloxydhydrate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



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

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

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



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

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

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

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

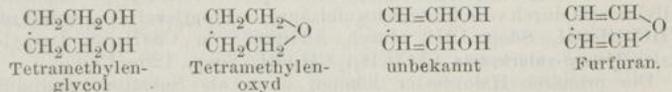
25, R. 912). γ -Pentylnoxyd $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$, Sdep. 77—780 (S. 292; B. 22, 2571).

Pentamethylnoxyd $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$, Sdep. 81—82°. δ -Hexylnoxyd

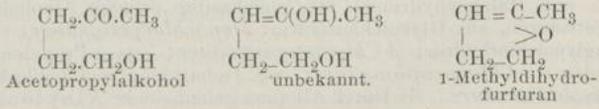
$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$, Sdep. 103—104° (S. 292), verbindet sich nicht mit

Ammoniak (B. 18, 3283).

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

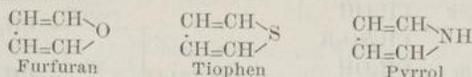


Aus dem Acetylpropylalkohol (S. 312) hat man ferner das 1-Methylnoxyd erhalten — der ihm entsprechende Alkohol würde sich wohl sofort in Acetylpropylalkohol umlagern (S. 44):



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

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



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

2. Ester der zweisäurigen Alkohole oder Glycole.

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

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

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

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

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

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

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

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

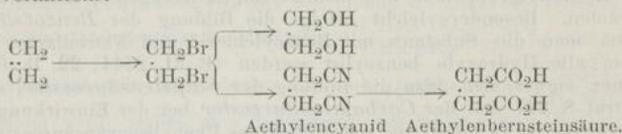
Glycolchlorhydrin, *Aethylenmonochlorhydrin* $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2\text{OH}$, Sdep. 128°, vgl. Chloral S. 196. **Glycolbromhydrin**, Sdep. 147°. **Trimethylenglycolchlorhydrin** $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Sdep. 160°, aus dem Trimethylenglycol mit HCl Säure. **α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

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

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

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

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



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



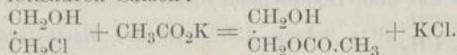
Letztere Reaction ist für alle Hydroxylverbindungen: die mehrwerthigen Alkohole und polyhydrischen Säuren charakteristisch; der Wasserstoff des Hydroxyls wird durch die Gruppe NO_2 ersetzt.

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

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

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

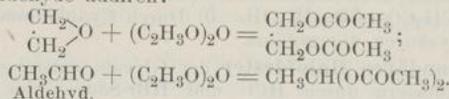
1) Aus Haloëdestern der Glycole: Halogenhydrinen und Alkylenhaloïden mit fettsauren Salzen:



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

3) Dazu kommt die Bildung derartiger Ester durch Addition von

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



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

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

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

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

3. Thioverbindungen des Aethylenglycols.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

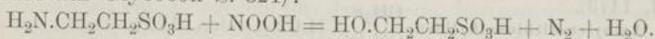
a. Offene Sulfone: Aethylen-diaethyl-disulfon: $\begin{array}{l} CH_2SO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2SO_2C_2H_5 \end{array}$, Schmp. 137° , entsteht 1) aus Aethylendithioaethyl, 2) aus Aethylenbromid und aethylsulfinsaurem Natrium, 3) aus aethylendisulfinsaurem Natrium und Aethylbromid. Aus den beiden letzteren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

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

F. Sulfonsulfinsäuren und Disulfinsäuren: Oxaethylsulfonmethylen-sulfinsäure $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot SOOH$, syrupöse Masse. Ihr Baryumsalz entsteht bei der Aufspaltung des Trimethylendisulfons mit Barytwasser. Aus dieser Oxysulfinsäure bildet sich ein cyclischer Ester, der an die cyclischen Ester der Oxy-carbonsäuren, an die Lactone erinnert, wenn die Lösung der Oxysulfinsäure unter 40° verdunstet. Oxaethylsulfonmethylen-sulfinsäurelacton $\begin{array}{l} CH_2 \text{---} O \text{---} SO \\ | \\ CH_2 \text{---} SO_2 \end{array} \text{CH}_2$, Schmp. 164° . Aethylendisulfinsäure $\begin{array}{l} CH_3SOOH \\ | \\ CH_2SOOH \end{array}$ entsteht durch Reduction der Aethylendisulfonsäure (S. 301).

G. Sulfonsäuren.

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



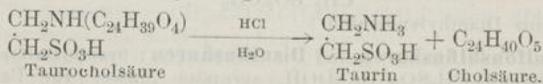
3) Durch Erhitzen von Chlorhydrin mit Dikaliumsulfid. 4) Beim Kochen von **Aethionsäure** (S. 301) mit Wasser (B. 14, 64; A. 223, 198). 5) Aus Aethylenoxyd mit Monokaliumsulfid.

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

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

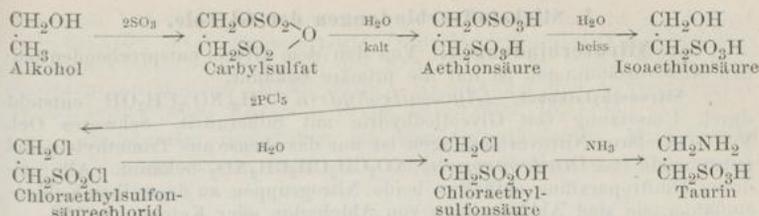
Durch Chromsäure geht die Isaethionsäure in **Sulfoessigsäure** über (S. 343). Durch PCl_5 wird sie in das **Chloräthylensulfosäurechlorid** $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$, Sdep. 200° umgewandelt, das beim Kochen mit Wasser **Chloräthylsulfosäure** $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{OH}$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

Taurin, Amidoisaethionsäure, Amidoethylsulfosäure $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{—NH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{—SO}_3\text{H} \end{matrix}$ (1824 von Gmelin entdeckt, von Redtenbacher 1846 der früher übersehene S Gehalt erkannt) soll im Anschluss an die Isaethionsäure und Chloräthylensulfosäure schon hier beschrieben werden, da es zu den genannten Säuren in den nächsten genetischen Beziehungen steht. Es findet sich in Verbindung mit Cholsäure als **Taurocholsäure** (s. d.) in der Galle des Ochsen (daher der Name: von *ταῦρος*, Ochse) und vieler anderer Thiere, wie auch in verschiedenen anderen thierischen Secreten. Es entsteht aus der Taurocholsäure durch Spaltung mit Salzsäure:



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

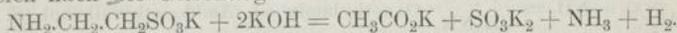
Diese Synthese setzt die Synthese des Aethylens oder des Aethylalkohols (S. 121) voraus. Beide Körper liefern mit SO_3 Carbylsulfat, einen Abkömmling der Isaethionsäure. Folgendes Schema veranschaulicht den Gang der Synthese:



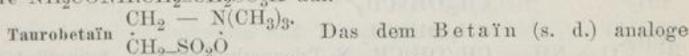
Ferner entsteht Taurin durch Vereinigung von *Vinylamin* mit schwefeliger Säure beim Eindampfen (S. 168).

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

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

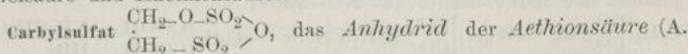


Nach dem innerlichen Genuss von Taurin tritt im Harn *Taurocarbaminsäure* $\text{NH}_2\text{CONH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ auf.

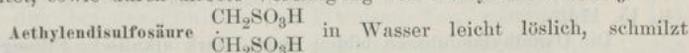


Taurobetaïn entsteht durch Methylierung von Taurin.

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



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



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

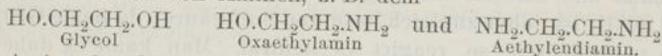
4. Stickstoffverbindungen der Glycole.

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

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

B. Amine und Ammoniumverbindungen der Glycole.

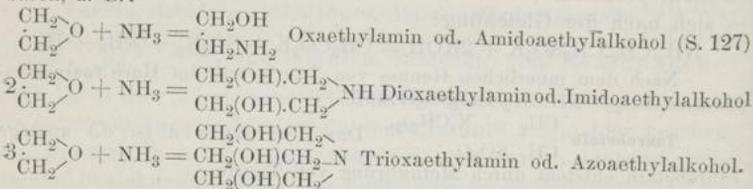
Wie sich von den Glycolen zwei Reihen von Glycolaten, von Estern, von Mercaptanen u. s. w. ableiten, entsprechen denselben auch zwei Reihen von Aminen, z. B. dem



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

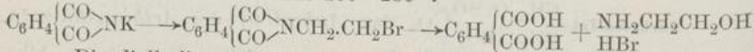
a. Oxalkylbasen oder Hydramine und ihre Abkömmlinge.

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



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

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



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

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

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

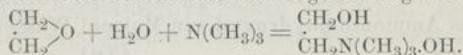
siedet bei 130—140° und entsteht aus Aethylenchlorhydrin mit Methylamin bei 110°. Oxaethyldimethylamin, *Dimethylaethylalkin* $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ aus Aethylenchlorhydrin und $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ (B. 14, 2408), ferner durch Spaltung von Morphin (B. 22, 1115).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

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

Cholin, *Oxaethyltrimethylammoniumhydroxyd*, *Bilineurin*, *Sinkalin* $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH} \end{array}$. Es ist im Thierorganismus sehr verbreitet,

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

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



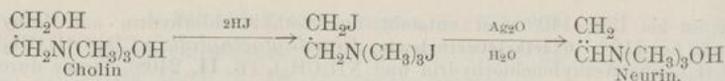
Aus Aethylenchlorhydrin und Trimethylamin entsteht das Chlorhydrat des Cholins.

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

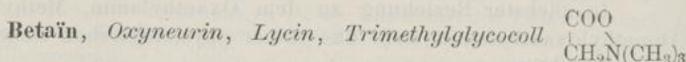
Isocholin $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ aus Aldehydammoniak (B. 16, 207).

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

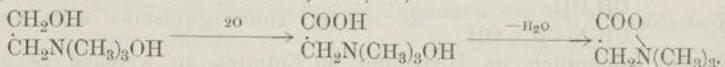
Neurin, *Trimethylvinylammoniumoxydhydrat* $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$. Diese dem Cholin entsprechende Verbindung entsteht aus Cholin bei der Fäulniss und durch Kochen mit Barytwasser und ist auch aus der Gehirnschubstanz gewonnen worden. Es findet sich unter den bei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



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



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

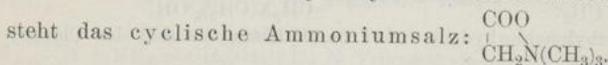


Sein Chlorhydrat entsteht synthetisch aus Monochloressigsäure und Trimethylamin (B. 2, 167; 3, 161):



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

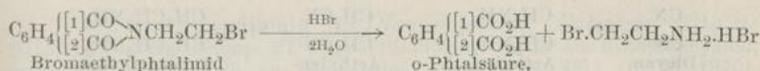
Es krystallisirt mit $1\text{H}_2\text{O}$ in zerfliesslichen Krystallen, in denen das Hydroxyd der Säure $\text{HO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ vorliegt. Bei 100° verliert dieses Ammoniumhydroxyd ein Molecül Wasser und es entsteht das cyclische Ammoniumsalsz:



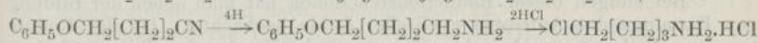
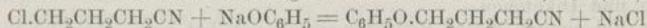
Diäthylenimidoxyd, *Morpholin* $\text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$, aus Dioxaethylamin durch Erhitzen mit HCl auf 160° und Destillation mit Kalilauge. Homologe Morpholine s. B. 22, 2081. Dieselbe Atomgruppierung wie im Morpholin soll sich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

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

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



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



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

c. Schwefelhaltige Abkömmlinge des Oxaethylamins.

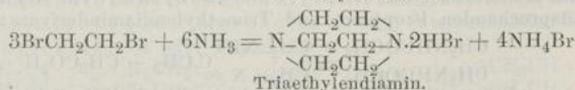
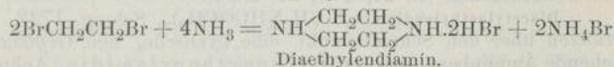
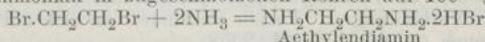
Aminoäthylmercaptanchlorhydrat $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, Schmp. 70—72°; Thioäthylamin $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$, Sdep. 231—233°; Diaminoäthylsulfidchlorhydrat $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\cdot 2\text{HCl}$, Schmp. 253°; Diaminoäthylsulfon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

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

2. Alkylendiamine.

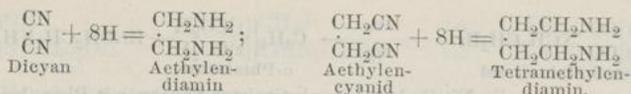
Aehnlich den einwerthigen Alkylen vermögen auch die zweiwerthigen Alkylene durch Ersatz von je zwei Wasserstoffatomen in zwei Moleculen Ammoniak primäre, secundäre und tertiäre Diamine zu bilden. Dieselben sind zweisäurige Basen, welche sich direct mit 2 Aeq. der Säuren zu Salzen verbinden. Einige Diamine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

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



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

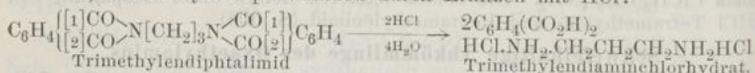
2) Durch Reduction a) der Alkylendicyanide oder Nitrile der Dicarbonsäuren (s. d.) mittelst Natrium und absolutem Alkohol (S. 162, B. 20, 2215):



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

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

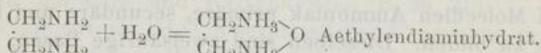
3) Aus Alkylendiphtalimiden durch Erhitzen mit HCl:



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

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

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

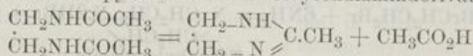


Durch Austritt von Ammoniak gehen sie in cyclische Imide über.

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

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

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



Diäcetyläethyldiamin Aethylenäethenylamidin, Schmp. 88° , Sdep. 223° .

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

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

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

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

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

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

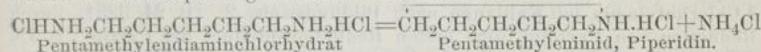
Pentamethylendiamin, *Cadaverin* [1,5-Diaminopentan] $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, Sdep. $178-179^\circ$, entsteht aus Trimethylencyanid nach Bildungsweise 2a (B. 18, 2956; 19, 780). Es ist identisch mit dem aus verwesenden Leichen abgeschiedenen Cadaverin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

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

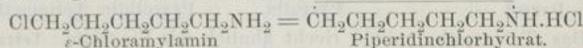
1,10-Dekamethylendiamin $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NH}_2$, Schmp. $61,5^\circ$, Sdep. 140° (12 mm) aus Sebacinäurenitril nach Bildungsw. 2a (B. 25, 2253).

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

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

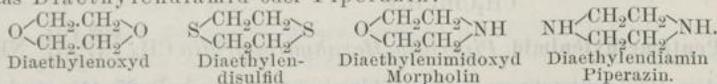


2) Aus Halogenalkylaminen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff z. B. durch Erhitzen des Chlorhydrates oder durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge (B. 24, 3231; 25, 415):



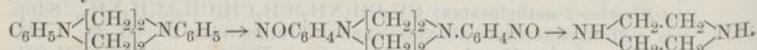
3) Neben Diaminen bei der Reduction von Alkylendicyaniden.

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



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

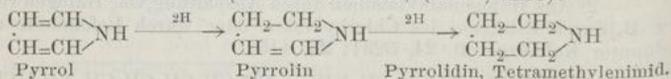
NH₃ auf Aethylenchlorid erhalten. Es entsteht durch Erhitzen von Aethyldiaminchlorhydrat (B. 21, 758) und durch Reduction von *Pyrazin* N $\begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{smallmatrix}$ N (B. 26, 724). Technisch wird es aus *Diphenyldiaethylendiamin*, dem Einwirkungsproduct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



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

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

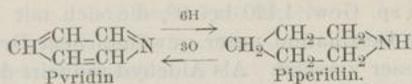
Tetramethylenimid, Tetrahydropyrrol, Pyrrolidin $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ NH, Sdep. 87°, entsteht aus Tetramethyldiamin nach Bildungsweise 1), aus δ-Chlorbutylamin mit Kalilauge nach Bildungsweise 2), (B. 24, 3231), durch Reduction von Pyrrolin,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



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

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

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



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

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

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

2. Aldehydalkohole.

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

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

Abkömmlinge des Glycolaldehyds sind die früher abgehandelten Verbindungen:

CHO	$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	CHCl_2	CHCl_2
$\text{CH}_2\text{Cl}(\text{Br}, \text{J})$	$\text{CH}_2\text{Cl}(\text{Br})$	CH_2OH	CH_2Cl
Monochlor- (Brom-, Jod)- acetaldehyd (S. 196)	Monochlor- acetal (S. 199)	Dichloraethyl- alkohol (S. 127)	1,2-Trichlor- aethan (S. 104)

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

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

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

Das Aldol ist frisch dargestellt eine farblose, geruchlose

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

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

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehydalkohole.

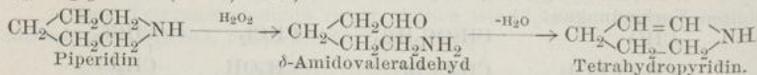
Aldehydammoniake. Mit Ammoniakgas vereinigt sich Aldol in ätherischer Lösung zu Aldolammoniak $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}_3$, einem dicken, in Wasser löslichen Syrup. Beim Erhitzen mit Ammoniak entstehen die Basen $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$ *Oxytetraldin*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

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

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

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

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



3. Ketonalkohole oder Ketole.

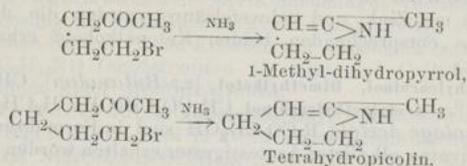
Man unterscheidet die Ketonalkohole oder Ketole je nach der relativen Stellung der Alkohol- und Ketongruppe als α - oder 1,2-, β - oder 1,3-, γ - oder 1,4-Ketole u. s. w. Von der Stellung dieser beiden Gruppen zu einander wird der chemische Charakter mehr beeinflusst als von der Art der Alkoholgruppe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

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

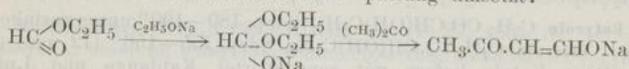
2) γ -Acetobutylalkohol $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ zerfällt gegen 155° .

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

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



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



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

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

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

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

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Ketonalkohole.

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

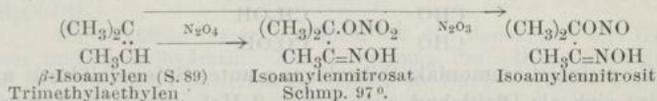
$$\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{N}, \text{Dimethylpyrazin.}$$
 Die Pyrazine, Ketine oder Alidine werden später bei den heterocyclischen Verbindungen nochmals erwähnt.

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

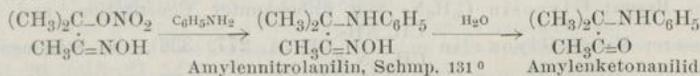
1B) **Ungesättigte β -Amidoketone** entstehen aus Acetylaceton (S. 317) durch Einwirkung von NH_3 , primären und secundären Alkylaminen (B. 26, R. 290). **Acetylacetonamin** $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, Schmp. 43° , Sdep. 209° . **Acetylacetonäthylamin** $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{NHC}_2\text{H}_5)\text{C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

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

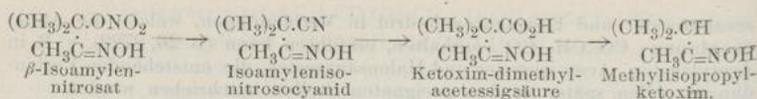
3. **Alkylennitrosate** und **Alkylennitrosite**, die durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd und Stickstoffdioxyd auf Alkylene entstehen, sind Nhaltige Abkömmlinge von α -Ketolen (A. 241, 288; 245, 241; 248, 161; B. 20, R. 638; 21, R. 622), z. B.:



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



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

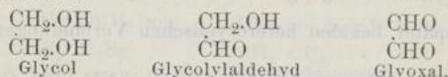


Die Nitrosat- und Nitrositreactionen sind für einige Terpene (s. d.) von Bedeutung.

4. Dialdehyde.

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

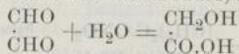
Glyoxal, *Oxalaldehyd*, *Diformyl* [*Aethandial*] CHO.CHO, der Dialdehyd des Aethylenglycols und der Oxalsäure, deren Halbaldehyd die Glyoxalsäure (S. 358) ist, während Glycolylaldehyd (S. 309) den ersten oder Halbaldehyd des Aethylenglycols und den Aldehyd der Glycolsäure darstellt:



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

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

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



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

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

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

Milchsäure
Nitrit
Malonsäure

bekannt
7-Butyrolacton

β -7-Dibrombutyrolacton

lich mit
tone a

panaldehyd
oxim d

und au
hat ma
gesättigt

CO Gr
1,4-Diketon

und d
schen
[Butan-2-ylidene]aceton
Verbin
die β -
CH₂CO

amin
auf an
stickst
hyde v
Diketo

ketone
(B. 20,
aldehyd

Monoketon
artiger

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

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

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

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

5. Ketonaldehyde oder Aldehydketone.

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

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

6. Diketone.

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

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

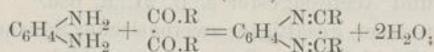
Die Diketone reagieren ähnlich wie die Monoketone mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Zur Gewinnung der α -Diketone bilden ihre auf anderem Weg darstellbaren Oxime das Hauptausgangsmaterial. Die stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Diketone, Aldehydketone und Dialdehyde werden ihrer Bedeutung entsprechend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

1) α -Diketone oder 1,2-Diketone.

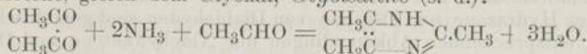
Man gewinnt die α -Diketone aus ihren Monoximen den Isonitrosoketonen nach v. Pechmann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (B. 20, 3213; 21, 1411; 22, 527, 532; 24, 3954), s. o. *Brenztraubensäurealdehyd*.

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

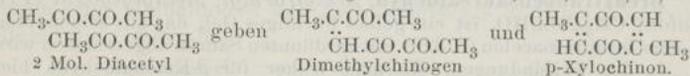
1) Die α -Diketone unterscheiden sich von den β - und γ -Ketonen durch ihre Fähigkeit, sich mit Orthophenyldiaminen, gleich dem Glyoxal (S. 314), zu *Chinoxalinen* zu condensiren (s. d.):



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



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

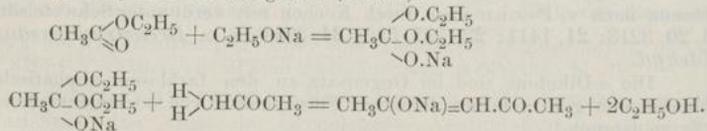


4) Mit Blausäure vereinigt sich das Diacetyl zu dem Nitril der *Dimethyltraubensäure* (s. Glyoxal) (B. 22, R. 137).

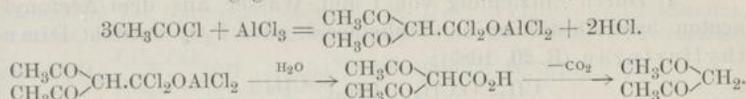
Diacetyl, Diketobutan, Dimethyldiketon [Butandion] $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$, Sdep. 87—89°, bildet eine gelbe Flüssigkeit von chinonartigem Geruch. Es ist aus Isonitrosoäthylmethylketon und aus Oxaldiessigsäure oder Ketipinsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$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

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

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



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



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

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

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

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

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

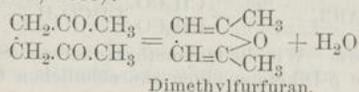
3) γ -Diketone oder 1,4-Diketone.

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

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

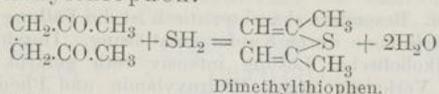
Uebergang des Acetylaceton in 1,4-Dimethylfurfuran-, -thiophen- und -pyrrol (Paal, B. 18, 58, 367, 2251).

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



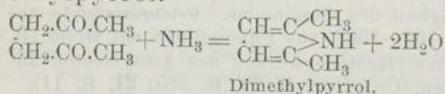
In gleicher Weise reagiren auch andere γ -Diketoverbindungen (Knorr, B. 17, 2756).

2) Beim Erhitzen mit Schwefelphosphor entsteht aus Acetylaceton Dimethylthiophen:



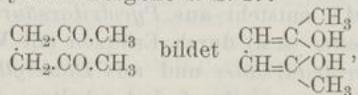
In analoger Weise entstehen aus allen γ -Diketonen oder (1,4)-Dicarbonylverbindungen, wie aus den γ -Ketonsäuren (S. 374) die entsprechenden Thiophenderivate (B. 19, 551).

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



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

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



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

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

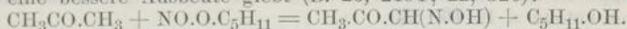
ζ -Diketon (1,7). Ein ζ - oder 1,7-Diketon ist in dem Diacetylpentan $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ bekannt geworden, dasselbe geht durch Reduction in Dimethyldihydroxyheptamethylen $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ über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

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Dialdehyde, Aldehydketone und Diketone.

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

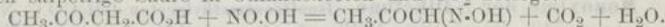
2) **Oxime.** A. **Monoxime.** a) Aldoxime der α -Aldehydketone und Monoxime der α -Diketone: Isonitrosoketone oder Oximidoketone. Diese Verbindungen entstehen: 1a) durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Ketone (B. 20, 639).

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

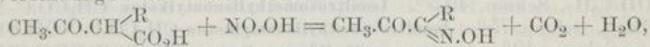


Durch überschüssiges Amylnitrit wird die gebildete Oximidoverbindung zerlegt, indem die Oximidogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird, unter Bildung von α -Diketoverbindungen (B. 22, 527).

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



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



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

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

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

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

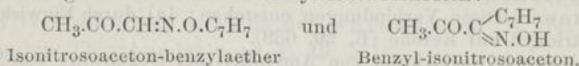
2) Durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, werden die Aldoximidoketone, ähnlich den Aldoximen, S. 203 in Acidilycyanide oder α -Ketoncarbonsäurenitrile (S. 364) übergeführt (B. 20, 2196).

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

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

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

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



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

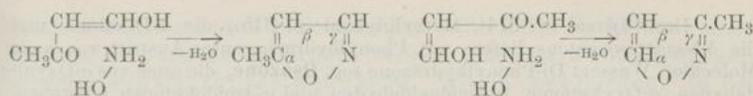
Isonitrosoaceton, Aldoxim des Brenztraubensäurealdehydes $\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{N.OH})$, Schmp. 65° , krystallisirt in silberglänzenden Blättchen oder Prismen und zersetzt sich beim Erhitzen; in Wasser ist es leicht löslich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Durch Abspalten der Isonitrosogruppe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

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

B. Oximanhydride der β -Diketone oder Isoxazole.

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

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



α -Dimethylisoxazol (CH_3) $_2$ α - γ -C₃HNO, Sdep. 141—142⁰, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und entsteht aus Acetylaceton und Hydroxylaminchlorhydrat.

2) Dioxime.

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

Glyoxim CH(=NOH).CH(=NOH), Schmp. 178⁰ (B. 17, 2001; 25, 705), entsteht auch aus Trichlormilchsäure (S. 335). **Methylglyoxim**, Acetoximsäure CH₃C(NO₂).CH(NO₂), Schmp. 153⁰. **Dimethylglyoxim**, *Diacetyldioxim* CH₃C(NO₂).C(NO₂)CH₃, Schmp. 234⁰. **Methylaethylglyoxim** CH₃C(NO₂).C(NO₂).C₂H₅, schmilzt bei 170⁰ unter Zers. **Methylpropylglyoxim**, 168⁰. **Methylisobutylglyoxim**, Schmp. 170—172⁰.

b) **Glyoximhydroperoxyde** (B. 23, 3496) entstehen aus den Glyoximen beim Behandeln mit NO₂ in Aether: **Dimethylglyoximhydroperoxyd** $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{N}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{N}-\text{O} \end{array}$, Sdep. 222—223⁰. **Methylaethylglyoximhydroperoxyd**, Sdep. 115—116⁰ (16,5 mm).

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

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

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

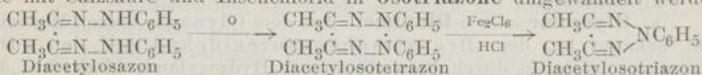
Succinaldehyddioxim HO.N:CHCH₂CH₂CH:N.OH, Schmp. 173⁰, liefert durch Reduction Tetramethylendiamin (S. 307). **Aethylsuccinaldioxim** HO.N:CHCH(C₂H₅).CH₂CH:N(OH), Schmp. 134—135⁰. **Propionylpropionaldioxim** CH₃CH₂C:N(OH).CH₂CH₂CH:N(OH), Schmp. 84—85⁰. **Methylaethylsuccinaldioxim** CH₃.C:N(OH).CH₂CH(CH₃).CH:N(OH). **Acetonylacetonaldioxim** CH₃.C:N(OH).CH₂CH₂C:N(OH).CH₃, Schmp. 134—135⁰.

ω -Diacetylpentandioxim CH₃C:N(OH)(CH₂)₃C:N(OH)CH₃, Schmp. 172—173⁰.

3. Hydrazin- und Phenylhydrazinabkömmlinge.

Dimethylazlaethan $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{N} \\ | \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{N} \end{array}$, schmilzt über 270⁰, und **Dimethylbishydrazimethylen** $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{NH} \end{array}$, Schmp. 158⁰, entstehen aus Diacetyl und Hydrazin (J. pr. Ch. [2] 44, 174).

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



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

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

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

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

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

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

7. Alkoholsäuren oder Oxysäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{CO}_2\text{H}$

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

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

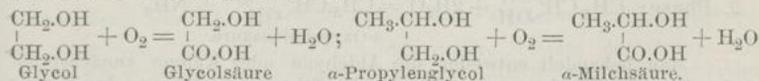
Man bezeichnet die Alkoholsäuren meist als Oxyfettsäuren oder Hydroxyfettsäuren, um damit auszudrücken, dass sie sich durch Ersatz von einem Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe von den Fettsäuren ableiten lassen.

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

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

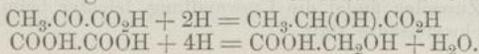
Allgemeine Bildungsweisen.

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



b) Durch Oxydation von Oxyaldehyden.

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

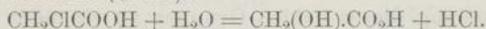


Besonders häufig ist diese Reaction zur Bereitung von β -, γ - und δ -Oxysäuren aus β -, γ -, δ -Ketoncarbonsäureestern angewendet worden.

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

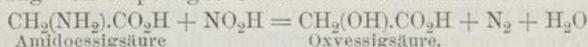
4) Aus ungesättigten Fettsäuren durch Erhitzen mit wässriger Kali- oder Natronlauge auf 100° (S. 275).

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



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

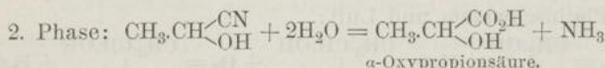
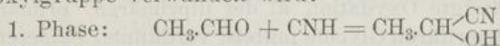
6) Analog der Umwandlung der Amine in Alkohole durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren:



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

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

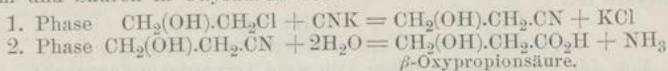
Kernsynthetische Bildungsweisen. 9) Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf Aldehyde und Ketone. Es entstehen hierbei zunächst Oxycyanide, die Nitrile der Oxysäuren (S. 344), deren Cyangruppe dann durch die Salzsäure in die Carbonylgruppe verwandelt wird:



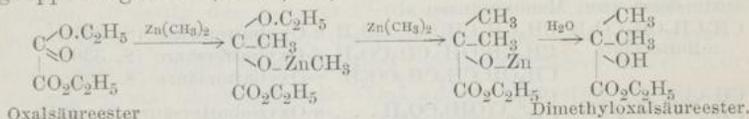
Man behandelt entweder die Aldehyde oder Ketone zunächst mit freier Blausäure, oder man fügt zu der ätherischen Lösung des Ketons gepulvertes Cyankalium und allmählich conc. Salzsäure hinzu (B. 14, 1965; 15, 2318). Die Umwandlung der Cyanide in Säuren geschieht mittelst conc. Salzsäure, wobei in der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

Aehnlich wie Acetaldehyd verhält sich auch Aethylenoxyd gegen CNH.

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



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

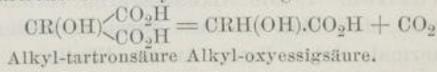


Auch bei dieser Reaction lassen sich, bei Anwendung von zwei Alkyljodiden, zwei verschiedene Alkyle einführen.

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

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

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

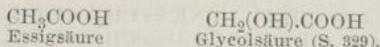


Man gewinnt diese alkylirten Tartronsäuren synthetisch aus den Malonsäureestern, wie $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \nearrow \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, indem man zunächst eine Alkylgruppe einführt (siehe Malonsäure), dann das zweite H Atom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

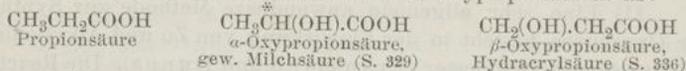
Isomerie. Die möglichen Isomeriefälle der Oxysäuren lassen sich am einfachsten so ableiten, dass man die Oxysäuren als Monohydroxylsubstitutionsproducte der Fettsäuren auffasst. Die Isomerien sind alsdann dieselben wie die der Monohalogenfettsäuren, die als

die Halogenwasserstoffsäureester der ihnen entsprechenden Alkoholsäuren angesehen werden müssen.

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

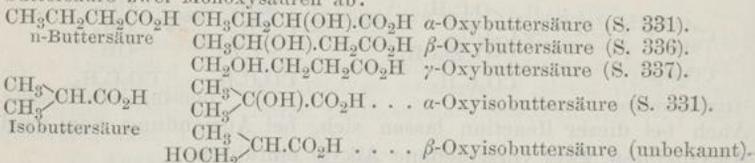


Von der Propionsäure leiten sich zwei Oxypropionsäuren ab:



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

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



Von diesen Alkoholsäuren sind:

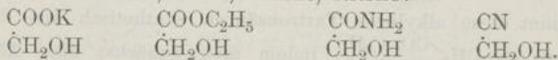
primäre Alkoholsäuren: Glycolsäure, Hydracrylsäure, γ -Oxybuttersäure, β -Oxyisobuttersäure.

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

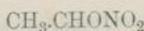
eine tertiäre Alkoholsäure: α -Oxyisobuttersäure.

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

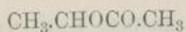
Verhalten. 1) Die Alkoholsäuren verhalten sich wie Monocarbonsäuren, sie bilden wie diese durch Veränderung der Carboxylgruppe: normale Salze, Ester, Amide, Nitrile:



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



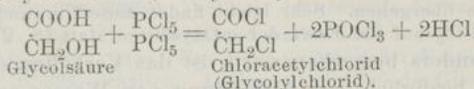
Salpetermilchsäure



Acetylmilchsäure;

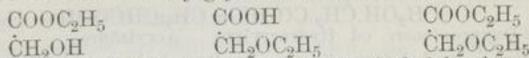
beide Reactionen sind für Alkoholhydroxylgruppen charakteristisch (vgl. S. 297).

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



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

Ausser dem Glycölsäureaethylester kennt man die Aethylglycölsäure und den Aethylglycölsäureaethylester:



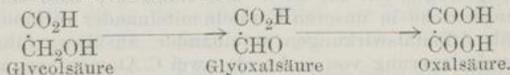
Glycölsäureaethylester Aethylglycölsäure Aethylglycölsäureaethylester.

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

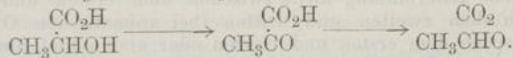
4) Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden die Oxysäuren zu den entsprechenden Fettsäuren (S. 234) reducirt.

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

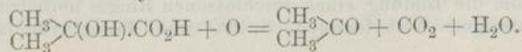
a) Primäre Alkoholsäuren gehen bei der Oxydation über in Aldehydsäuren und Dicarbonsäuren:



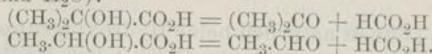
b) Secundäre Oxysäuren liefern Ketonsäuren: die α -Ketonsäuren gehen in Aldehyde und CO_2 , die β -Ketonsäuren in Ketone und CO_2 über:



c) Tertiäre α -Oxysäuren liefern Ketone:



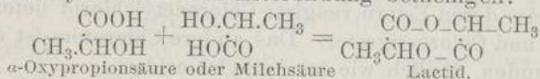
6) Eine ähnliche Spaltung erleiden die α -Oxysäuren auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (oder bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure), indem die Carboxylgruppe als Ameisensäure abgetrennt wird (bei Anwendung von conc. Schwefelsäure zerfällt letztere in CO und H₂O):



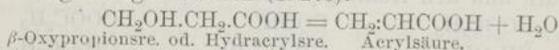
Zugleich erleiden die α -Oxysäuren, obgleich in weit geringerem Maasse, eine andere Umwandlung, indem sie Wasser ausscheiden und in ungesättigte Säuren übergehen. Sehr leicht findet diese Umwandlung bei Einwirkung von PCl₃ auf die Ester der α -Oxysäuren statt (S. 273).

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

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



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



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

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

Bau normaler Kohlenstoffketten und die Lactonbildung.

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

sowie
cyclis

A. Ges

Schmp
grüner

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

Oxalsä
ester r
Blausä
säure
von G

in Wa
colid (

Sdep.

säure,
mer m
pano
gehan
Gährm
Gumm
stanze
Gurke

säure
col; 2)
säure;
hyd u
(COO

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

A. Gesättigte Oxymonocarbonsäuren, Oxyparaffinmonocarbonsäuren.

α -Oxysäuren.

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

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

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

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

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

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

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

Ferner entsteht sie beim Erhitzen von Traubenzucker und Rohr-

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

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

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

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

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

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

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

Berz
schie
Liebi
Man g

Kryst

Natur
die Gl
ren A
substit
hyden
säure
entstel

(Bildu

dungs

darunt
43—4
oxals
Sdep.

Die optisch activen Milchsäuren.

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

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

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

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

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

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

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

Acetonchloroform $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CCl}_3 \end{array}$, flüssige Modification, Sdep. 170° , feste Modification ($+1\frac{1}{2}$ H₂O), Schmp. 79° , Sdep. 167° , ist ein merkwürdiger Abkömmling der α -Oxyisobuttersäure, das Chlorid der Ortho- α -oxyisobuttersäure (S. 220), der zu der α -Oxyisobuttersäure in demselben Verhältniss steht wie Chloroform zu Ameisensäure und durch wässerige Alkalien in die α -Oxyisobuttersäure umgewandelt wird. Durch Einwirkung von Chloroform und Aetzkali entsteht zunächst die flüssige Modification, die an feuchter Luft sich mit Wasser verbindet und in die feste übergeht (Willgerodt, B. 20, 2445).

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

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

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

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

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

Alkylverbindungen der α -Oxysäuren.

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

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

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

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

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

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

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

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

Anhydriddbildung der α -Oxysäuren.

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

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

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

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

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

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

Lactide: Cyclische Doppelster der α -Oxysäuren.

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

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

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

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

Cyclische Aetherester. Eine derartige Verbindung liegt vor in dem

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

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

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

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

Halogensubstituirte α -Oxysäuren.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

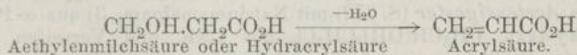
Trichlormilchsäure-perchloräthylidenätherester $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{CO}_2)_2\text{CCl}_3$, Sdep. 276°, aus Chloralid mit PCl_5 (A. 253, 121).

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

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

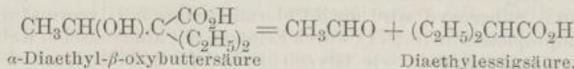
β -Oxycarbonsäuren.

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



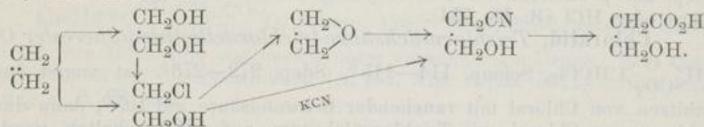
Bei den höheren Homologen der Aethylenmilchsäure entstehen durch die Abspaltung von Wasser sowohl $\alpha\beta$ - als $\beta\gamma$ -Olefin-carbonsäuren (B. 26, 2079). Die aus den Dialkylacetessigestern durch Reduction entstehenden α -Dialkyl- β -oxybuttersäuren zersetzen

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



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

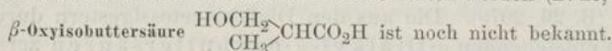
Aethylenmilchsäure, Hydracrylsäure [*3-Propanolsäure*] HO. CH₂CH₂.CO₂H ist isomer mit der *Aethylidenmilchsäure* oder *Gährungsmilchsäure* und entsteht: 1) durch Oxydation von Trimethylenglycol, 2) aus *β*-Jodpropionsäure oder *β*-Chlorpropionsäure mit feuchtem Silberoxyd, 3) aus Acrylsäure durch Erhitzen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



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

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

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



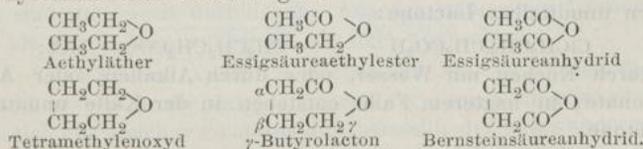
α -Methyl- β -oxybuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ (A. 250, 244).
 β -Oxyisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, durch Oxydation von Isobutyl-
 ameisensäure mit MnO_4K (A. 200, 273).

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

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

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

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



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

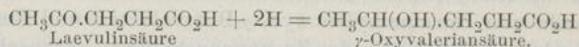
geltend. Es zeigte sich, „dass zunehmende Grösse oder Anzahl der Kohlenwasserstoffreste in der durch Sauerstoff sich schliessenden Kohlenstoffverkettung die intramoleculare Wasserabspaltung bei den γ -Oxysäuren begünstigt“ (B. 24, 1237). Scheidet man aus ihren Salzen die γ -Oxysäuren mittelst Mineralsäuren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

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

Geschichte. Das erste aliphatische Lacton wurde 1873 von Saytzeff in dem Butyrolacton erhalten, der dasselbe jedoch für den Dialdehyd der Bernsteinsäure hielt. Erlenmeyer sen. sprach 1880 die Ansicht aus, dass Lactone „überhaupt erst dann existenzfähig sind, wenn sie mindestens die Gruppe $\text{C}_2\text{C}_2\text{C}_2\text{COO}$ enthalten, welche bekanntlich auch in den Anhydriden der Bernsteinsäure“ vorhanden ist (B. 13, 305). J. Bredt bewies kurz darauf, dass das Isocapro lacton aus Brenzterebinsäure thatsächlich ein γ -Lacton ist (B. 13, 748). Fittig stellte in einer Reihe ausgezeichneter Untersuchungen die genetischen Beziehungen der Lactone zu den Oxysäuren und ungesättigten Säuren fest und lehrte neue Bildungsweisen dieser Körperklassen kennen. Eine besonders wichtige Rolle spielen ferner, wie E. Fischer zeigte, die Polyoxylactone bei dem synthetischen Aufbau der Zuckerarten.

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

1) Durch Reduction der γ -Ketoncarbonsäuren mit Natriumamalgam:



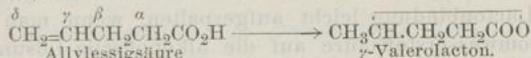
2) Aus γ -Halogenfettsäuren: a) durch Destillation, hierbei entstehen unmittelbar Lactone:



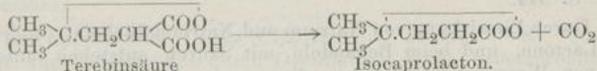
b) durch Kochen mit Wasser, oder durch Alkalien, oder Alkalicarbonate; in letzterem Falle entstehen in der Kälte unmittelbar γ -Lactone.

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

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



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



In einzelnen Fällen sind folgende Reactionen zur Anwendung gekommen:

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

6) Spaltung der Einwirkungsproducte von Halogenhydrinen auf

a) Natriumacetessigester. b) Natriummalonsäureester.

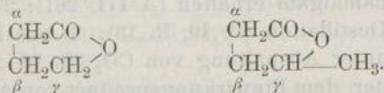
Kernsynthetische Bildungsweisen.

7) Zinkalkyle auf Chloride zweibasischer Säuren.

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

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

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



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

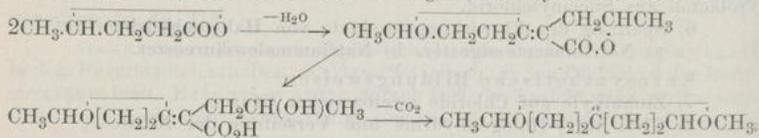
Eigenschaften der γ - und δ -Lactone. Die Lactone sind meist flüssige Körper, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, reagiren neutral, besitzen einen schwachen aromatischen Geruch und sind unzersetzt destillirbar. Aus der wässrigen Lösung werden sie durch Alkalicarbonate als Oele abgetrennt.

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

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

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

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



γ -Lactone.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

δ -Lactone.

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

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Oxysäuren: Glycolsäure und Milchsäure.

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

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

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

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

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

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

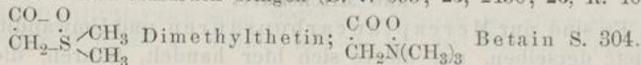
5) **α -Sulfidcarbonsäuren** entstehen aus α -Halogenfettsäuren mit K_2S . Thiodiglycolsäure $\text{S}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 129°, entspricht in der Zusammensetzung der Diglycolsäure (S. 333) und liefert unter denselben Bedingungen ein cyclisches Anhydrid, das gleichzeitig Sulfid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

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

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

Cystin $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$, wahrscheinlich Dithio-diamidodimilchsäure $\text{S}_2[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}]_2$ kommt in einigen Harnsteinen und Harnsedimenten vor. Es krystallisirt in farblosen Blättern, ist in Wasser und Alkohol unlöslich und löst sich in Säuren und Alkalien.

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



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

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

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

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

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxysäuren.

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

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

1. Oxysäureamide.

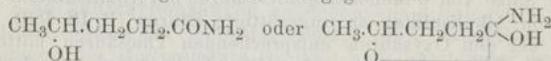
Die α -Oxysäureamide entstehen 1) durch Behandlung a) der Alkylester und b) der cyclischen Doppelster, der Lactide, mit Ammoniak

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

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

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

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

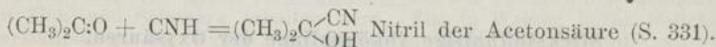


2. Oxysäurenitrile.

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

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

die *Ketone*: Nitrile tertiärer Oxysäuren:



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

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

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

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

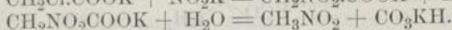
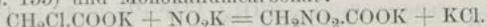
Ketoncyanhydrine: α -Oxyisobuttersäurenitril $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$, Sdep. 120° . Methyläthyl-glycolsäurenitril $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{OH})\text{CN}$ (A. 204, 18). Diäthylloxalsäurenitril, *Diäthylglycolsäurenitril* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$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

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

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

4. Nitrofettsäuren.

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

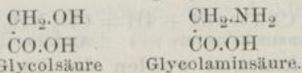


Nitroessigsäureaethylester. $\text{NO}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. $151-152^\circ$, fast unzersetzt destillierbar, entsteht aus Bromessigester und Silbernitrit und geht mit Zinn und Salzsäure in Amidoessigsäure über.

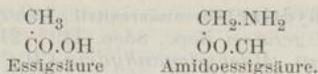
β -**Nitrofettsäuren:** β -Nitropropionsäure $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 66 bis 67° , aus β -Jodpropionsäure mit Silbernitrit. Aethylester, siedet von 161 bis 165° . β -Nitroisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$,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

5. Amidofettsäuren.

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

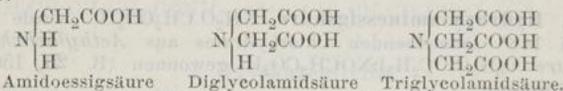


Einfacher können sie auch als Amidoderivate der einbasischen Fettsäuren aufgefasst werden, entstanden durch Vertretung von einem Atom Wasserstoff der letzteren durch die Amidgruppe:

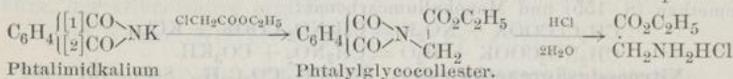


Sie werden daher gewöhnlich als Amidofettsäuren bezeichnet. Von den isomeren Oxsäureamiden unterscheiden sie sich wesentlich durch die feste Bindung der Amidogruppe, welche beim Kochen mit Alkalien nicht abgespalten werden kann, ähnlich wie in den Aminen. Mehrere dieser Amidosäuren finden sich im Pflanzen-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

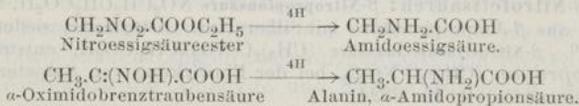
Bildungsweisen. 1) Umwandlung der Monohalogenfettsäuren beim Erhitzen mit Ammoniak, ähnlich wie aus den Alkylhaloïden die Amine gebildet werden (S. 161). Aus Chloressigsäure entstehen:



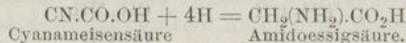
2) Auch bei der Einwirkung von Halogenfettsäuren auf Ammoniak kann man sich des Phtalimids als Vermittler bedienen, auf dessen Kaliumverbindung man den Halogenfettsäureester einwirken lässt und durch Salzsäure bei 200° die Amidofettsäure abspaltet:



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

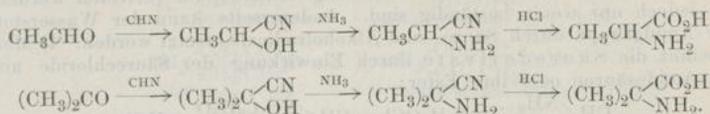


4) Umwandlung der Cyanfettsäuren (s. d.) mittelst nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure, oder beim Erhitzen mit HJ Säure), ähnlich wie die Amine aus den Alkylcyaniden entstehen (S. 263):

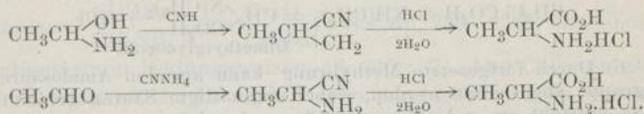


Durch diese Reaction werden die Amidofettsäuren mit den Fettsäuren, die ein Kohlenstoffatom weniger enthalten, und mit den Dicarbonsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl verknüpft, deren Halbnitrile die Cyanfettsäuren darstellen.

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



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



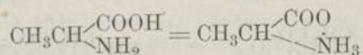
In derselben Weise lagert sich Blausäure an Oxime (B. 25, 2070), an die Hydrazone und die sog. Schiff'schen Basen an, wodurch Nitrile entstehen (B. 25, 2020).

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

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

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

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

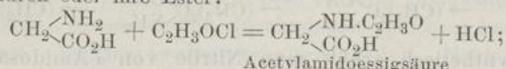


Es spricht hierfür die Existenz und Bildungsweise des *Trimethyl-*

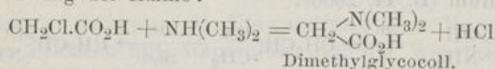
glycocolls oder *Betaïns* (v. S. 351). Bei der Bildung der Salze findet dann wieder eine Trennung der beiden Gruppen statt.

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

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



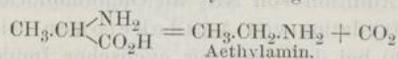
5) die Alkoholderivate entstehen aus den substituirten Fettsäuren bei der Einwirkung der Amine:



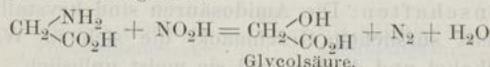
6) Durch fortgesetzte Methylierung kann aus den Amidosäuren die Amidgruppe abgespalten werden, wobei ungesättigte Säuren gebildet werden; so entsteht aus α -Amidopropionsäure: Acrylsäure, aus α -Amidobuttersäure: gew. Crotonsäure (B. 21, R. 86), aus α -Amido-n-valeriansäure: Propyldenessigsäure (B. 26,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

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

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

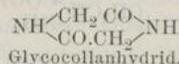
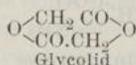


10) Durch Einwirkung von salpetriger Säure werden die Amidosäuren in Oxsäuren übergeführt:



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

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



fache
7- und
δ-Oxy

aethan

den a
mit A
hitzen
Phtaly
säure
säure
Bildun
untent.

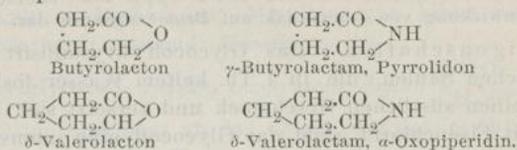
6) bei

und 7
auf G
bildet

1820 v
felsäur
seinem
saign
Kocher

Spaltu
Tauri

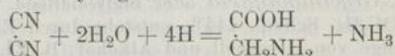
Die γ - und δ -Amidosäuren vermögen dagegen cyclische einfache Säureamide, die sog. γ - und δ -Lactame zu bilden, die den γ - und δ -Lactonen den cyclischen, einfachen Estern der γ - und δ -Oxysäuren entsprechen:



α -Amidosäuren.

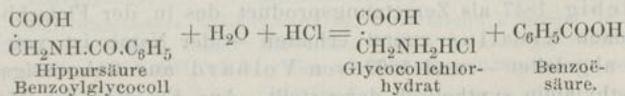
Glycocoll, *Glycin*, *Leimsüss*, *Amidoessigsäure* [*Amino-äthansäure*] $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_3 \end{array}$, Schmp. 232–236°, entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen (S. 346): 1) Aus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

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

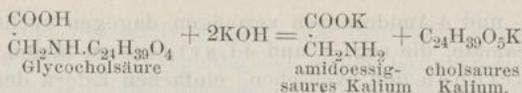


und 7) durch Einwirkung von Cyanammonium und Schwefelsäure auf Glyoxal, indem letzteres wahrscheinlich zunächst Formaldehyd bildet (B. 15, 3087).

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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

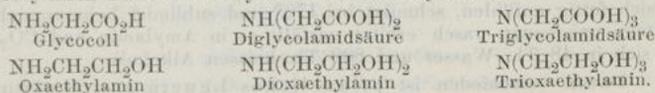
Durch Einwirkung von Aethylamin, Diaethylamin und Triäthylamin auf Chloressigsäure hat man die aethylirten Glycocolle: **Aethylglycocoll**, **Diaethylglycocoll** und **Triäthylglycocoll** $\begin{matrix} \text{C O O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix}$ in Form ihrer Chlorhydrate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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

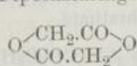
über. Durch *Penicillium glaucum* entsteht aus der inactiven α -Amidoisocaprinsäure das optisch active Rechts-leucin, die freie Amidosäure dreht in Lösung rechts, das Chlorhydrat links (B. 24, 669, 26, 56).

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

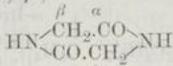
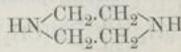
α -Amidoocanthsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (B. 8, 1168). α -Amidocaprylsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (A. 176, 344). α -Amidopalmitinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$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

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

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



Diglycolid

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

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

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

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

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

β -Amidocarbonsäuren.

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

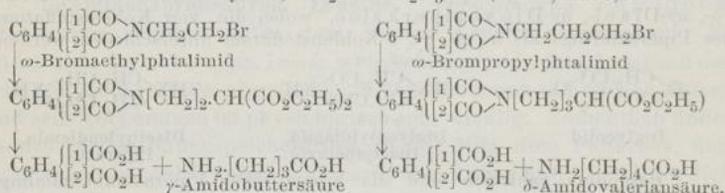
β -Amidopropionsäure, β -Alanin $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, schmilzt bei 196° unter Spaltung in Ammoniak und Acrylsäure. Sie ist isomer mit Alanin (S. 351) und entsteht aus β -Jodpropionsäure mit Ammoniak, aus β -Nitropropionsäure, sowie aus *Succinimid* und *Succinbromimid*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

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

γ - und δ -Amidocarbonsäuren.

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

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



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

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

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

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

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

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

CH_2CH_2OH	$CH_2CH_2NH_2$	$CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CH_2OH \\ \diagdown CH_2CH_2OH \end{matrix}$	$CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CH_2NH_2 \\ \diagdown CH_2CH_2NH_2 \end{matrix}$
$\dot{C}H_2CH_2OH$	$\dot{C}H_2CH_2NH_2$	Pentamethylen- glycol	Pentamethylen- diamin
Tetramethylen- glycol	Tetramethylen- diamin		
$CH_2CH_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}$	$CH_2CH_2 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown \end{matrix}$	$CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CH_2O \\ \diagdown CH_2CH_2O \end{matrix}$	$CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CH_2NH \\ \diagdown CH_2CH_2NH \end{matrix}$
$\dot{C}H_2CH_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}$	$\dot{C}H_2CH_2 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown \end{matrix}$	Pentamethylen- oxyd	Pentamethylen- imid, Piperidin
Tetramethylen- oxyd, Tetrahydro- furfuran	Tetramethylen- imid, Tetrahydro- pyrrol		
$CH_2CO \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}$	$CH_2CO \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown \end{matrix}$	$CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CO \\ \diagdown CH_2CH_2 \end{matrix}$	$CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CO \\ \diagdown CH_2CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown \end{matrix}$
$\dot{C}H_2CH_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}$	$\dot{C}H_2CH_2 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown \end{matrix}$	δ -Valerolacton	δ -Valerolactam, α -Oxypiperidin, α -Piperidin
γ -Butyrolacton	γ -Butyrolactam, α -Pyrrolidon		

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

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

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

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

B. Ungesättigte Oxysäuren, Oxyolefincarbonsäuren.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ungesättigte Amidosäuren und Hydrazidosäuren.

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

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

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

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

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

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

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

β -Phenylhydrazidocrotonsäureester spaltet Alkohol ab und geht in das Lactazam:

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

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

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

Lactame ungesättigter δ -Amidosäuren.

α -Pyridon [δ -Amino-pentadiensäurelactam] $\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$,

Schmp. 106°, entsteht aus dem Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Cumalinsäure durch Abspaltung von CO₂ (B. 18, 317). Es kann in das geruchlose Aethylimid $\begin{array}{c} \text{CCH} \cdot \text{CO} \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 258°, und in das nach Pyridin riechende α -Aethoxy-pyridin $\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \\ \text{CH} \end{array} \text{N}$, Sdep. 156°, übergeführt werden (B. 24, 3144).

Pseudolutidostyryl [3,5]-Dimethyl- α -pyridon, Mesitenlactam

$\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{NH}$, Schmp. 180°, Sdep. 305°, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Mesitenlacton und aus den beiden Monocarbonsäuren dieses Lactams durch Abspaltung von CO₂ (A. 259, 168).

8. Aldehydsäuren.

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

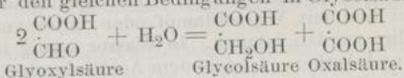
Glyoxylsäure, Glyoxalsäure [*Aethanalsäure*] (HO)₂CH.CO₂H, wurde 1856 von Debus unter den Oxydationsproducten des Alkohols mit Salpetersäure aufgefunden. Sie kommt in den unreifen Stachelbeeren vor. Wie das Chloralhydrat als Trichloräthylidenglycol CCl₃CH(OH)₂, ist die krystallisirte Glyoxylsäure als das der Aldehydsäure CHO.CO₂H entsprechende Glycol aufzufassen. Von der Dihydroxylformel der Glyoxylsäure leiten sich auch alle Salze ab, man kann sie daher als Dioxyessigsäure bezeichnen. Wie das Chloralhydrat, so verhält sich auch die Glyoxylsäure in vielen Reactionen wie ein wahrer Aldehyd (B. 25, 3425)

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

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

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

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



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

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

B. Ungesättigte Aldehydosäuren.

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

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

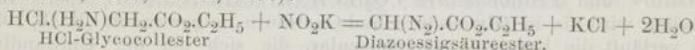
nach welcher dieselben als γ -Oxylactone aufzufassen wären (vgl. γ -Keton-

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

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehydsäuren.

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

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



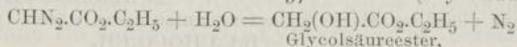
Sie bilden gelbe Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruch, die sehr flüchtig sind und mit Wasserdampf oder unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt werden können. In Wasser wenig löslich, mischen sie sich mit Alkohol und Aether. Gleich dem Acetessigester sind sie schwache Säuren, indem der Wasserstoff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

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

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

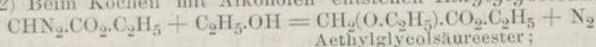
Die Diazofettsäureverbindungen sind überaus reaktionsfähig, indem sie den Stickstoff abspalten, an dessen Stelle zwei einwerthige Atome oder Radicale treten.

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

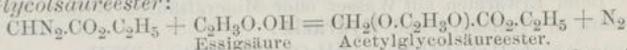


eine Reaction, die zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs der Diazoverbindungen dienen kann.

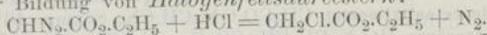
2) Beim Kochen mit Alkoholen entstehen *Alkylglycolsäureester*:



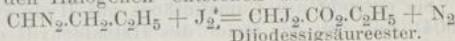
zugleich entsteht hierbei in geringer Menge auch Aldehyd.
3) Durch Erhitzen mit organischen Säuren entstehen Säurederivate der *Glycolsäureester*:



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



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



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

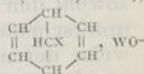
6) Mit Anilin bilden die Diazofettsäureester *Anilidofettsäureester*, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{R}$.

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

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

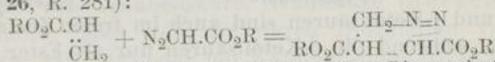
9) Mit Benzol vereinigt sich Diazoessigester zu einem merkwürdigen, mit dem Phenylessigester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ isomeren Körper (B. 18, 2377),

dem wahrscheinlich folgende Constitutionsformel zukommt:

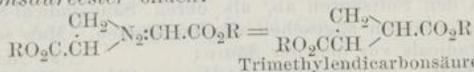


bei X die Gruppe $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bedeutet.

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



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

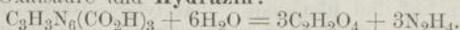


Von den Diazoessigsäureestern aus ist Curtius zu dem Diamid oder Hydrazin $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ (B. 27, 775) und von diesem zu der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H gelangt (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 143).

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

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

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

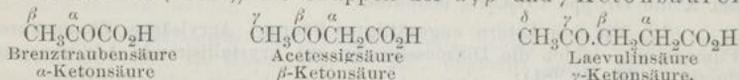


Oxime. Oximidoessigsäure $\text{HO.N}=\text{CHCO}_2\text{H}$, Schmp. $137-138^\circ$ (B. 25, 714). Oximidoacetonitrilacetat $\text{CH}_3\text{CO.ON}=\text{CH.CN}$, Schmp. 46° (B. 25, 912). β -Oximidopropionsäure $\text{HO.N}=\text{CH.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, schmilzt bei $117-118^\circ$ unter Aufschäumen.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

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

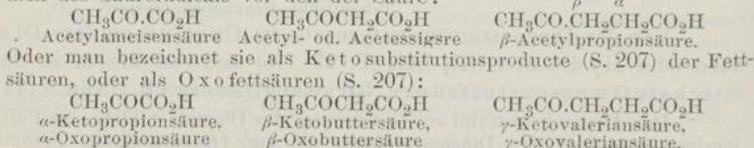
9. Ketonsäuren.

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

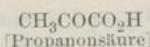


Die α - und γ -Ketonsäuren sind auch im freien Zustande ziemlich beständig, während die β -Ketonsäuren nur als Ester beständig sind und bei ihrer Abscheidung leicht Zersetzung erleiden.

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



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



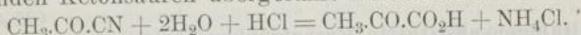
Bildungsweisen. Die beständigeren α -, γ - und δ -Keton-carbonsäuren können durch Oxydation der ihnen entsprechenden secundären Alkoholsäuren erhalten werden. Andere Bildungsweisen werden bei den einzelnen Klassen der Ketonensäuren abgehandelt.

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

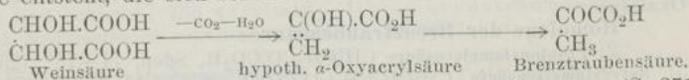
A. Paraffinketoncarbonsäuren.

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

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



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



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

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

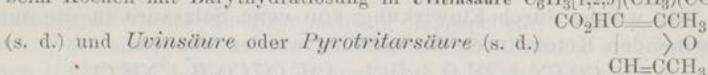
bei 165–170° unter geringer Zersetzung in CO_2 und *Brenzweinsäure* (s. d.) $2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + \text{CO}_2$ siedet. Leichter findet diese Umwandlung beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° statt. Unter vermindertem Druck ist sie unzersetzt flüchtig. Aethylester, Sdep. 144° (B. 26, R. 769, 775).

Umwandlungen. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, wobei sie in CO_2 und Essigsäure zerfällt. Aehnlich wird sie durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° in CO_2 und Aldehyd CH_3COH gespalten. Auf einer solchen Abspaltung von Aldehyd beruht die Fähigkeit der Brenztraubensäure zu verschiedenen Condensationsreactionen, z. B. bildet sie mit Essigsäureanhydrid Crotonsäure (S. 273, 277). Auch vereinigt sie sich mit Dimethylanilin und Phenolen bei Gegenwart von ZnCl_2 (B. 18, 987; 19, 1089). Mit Benzolkohlenwasserstoffen condensirt sich die Brenztraubensäure bei Anwesenheit von SO_4H_2 ohne Spaltung (B. 14, 1595; 16, 2071).

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich die Brenztraubensäure, ähnlich den Ketonen zu krystallinischen Verbindungen. Durch nascirenden Wasserstoff (Zn und Salzsäure oder HJ Säure) wird sie in gew. α -Milchsäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ und in *Dimethyltraubensäure* übergeführt.

Ueber ihr Verhalten zu NH_3 , NH_2OH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ Phenylhydrazin vgl. „Stickstoffhaltige Abkömmlinge der α -Ketonsäuren“. Mit CNH verbindet sich die Brenztraubensäure zu dem Halbnitril der α -Oxyisobornsteinsäure.

Sehr bemerkenswerth ist der Uebergang von Brenztraubensäure beim Kochen mit Baryhydratlösung in Uvitinsäure $\text{C}_6\text{H}_3[1,2,5](\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$



Halogensubstituirte Brenztraubensäuren:

Trichlorbrenztraubensäure, *Isotrichlorglycerinsäure* $\text{CCl}_3\text{COCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 102°, entsteht 1) aus Gallussäure und Salicylsäure mit ClO_3K und HCl ; 2) aus Chlorfumarsäure mit Chlorwasser (B. 26, 656); 3) aus Trichloracetylcyanid.

Beim Erhitzen mit Br und Wasser auf 100° liefert die Brenztraubensäure: Dibrombrenztraubensäure $\text{CBr}_2\text{HC}(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, Schmp. 89° wasserfrei. Tribrombrenztraubensäure $\text{CBr}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, Schmp. 90° wasserfrei, zerfällt beim Erhitzen mit Wasser oder NH_3 in CHBr_3 und Oxalsäure.

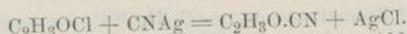
Homologe der Brenztraubensäure:

- 2) Propionylameisensäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 74–78° (25 mm).
- 3) Butyrylameisensäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 115° (82–84 mm).
- 4) Trimethylbrenztraubensäure $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 90°, Sdep. 185°, entsteht aus Pinakolin durch Oxydation mit MnO_4K (B. 23, R. 21).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der α -Ketonsäuren.

1) Carbonsäurecyanide, α -Ketonsäurenitrile.

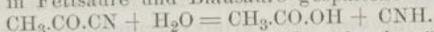
Die Säurecyanide oder Verbindungen der Säureradiale mit der Cyangruppe CN, die α -Ketonsäurenitrile entstehen durch Erhitzen der Chloride oder Bromide der Säureradiale mit Silbercyanid:



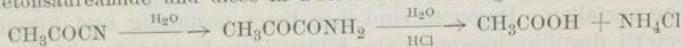
Ferner können sie aus den Aldoximen der α -Aldehydketone durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Essigsäureanhydrid, erhalten werden (S. 320; B. 20, 2196):



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



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



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

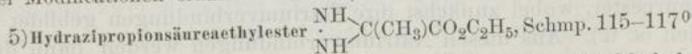
Propionylecyanid $CH_3CH_2CO.CN$, Sdep. $108-110^{\circ}$. Dipropionylecyanid $(C_3H_5O.CN)_2$, Schmp. 59° , Sdep. $200-210^{\circ}$ (B. 18, Ref. 140). Butyrylcyanid $C_3H_7CO.CN$ siedet bei $133-137^{\circ}$; Isobutyrylcyanid $C_3H_7CO.CN$ bei $118-120^{\circ}$; sie polymerisiren sich leicht zu Dicyaniden.

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

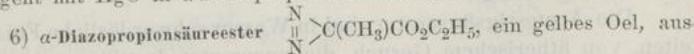
3) Imidobrenztraubensäure $CH_3C(NH)CO_2H$, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure und durch deren Zersetzung eine Picolindicarbonsäure die *Uvitoninsäure* (s. d.); bei der Einwirkung von Anilin eine Chinolincarbonäure die *Aniluwitoninsäure* (s. d.).

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

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



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



Alanaäthylesterchlorhydrat.

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

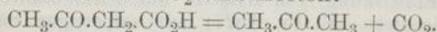
Phenylhydrazin auf Brenztraubensäure (B. 21, 984), sondern auch durch Verseifen des Einwirkungsproductes von Diazobenzolchlorid auf Methylacetessigester (B. 20, 2942, 3398; 21, 15; A. 278, 285).

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

β -Ketonsäuren.

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

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



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

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

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

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

bilden
ersetzt

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

Natrium
gleichze
die Ein
der Ein
Aufklä
licen u

sich zu
die ma

H

ester.

holat
säuree

ester u
die an
gebilde

zurück
Alkoh
Abspa
Molec
der O

der si
Acete

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

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

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

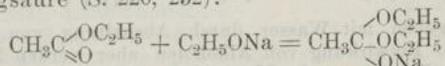
Bei der Unbeständigkeit der β -Ketoncarbonsäuren bedient man sich zum Studium der Umsetzungen stets ihrer beständigen Ester, die man nach folgenden Reactionen bereiten kann:

Bildungsweisen der Acetessigester und ihrer Homologen.

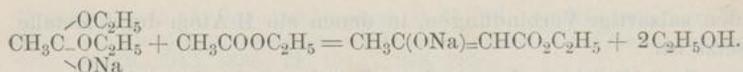
1) Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf Essigester. Ebenso wie auf Essigester wirkt Natrium oder Natriumalkoholat auf Propionsäureester unter Bildung von α -Propionylpropionsäureester $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

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

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



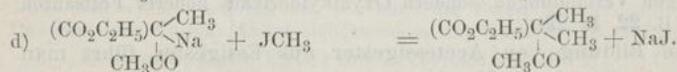
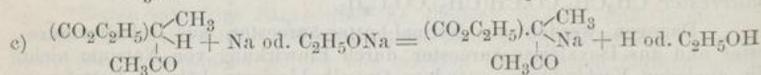
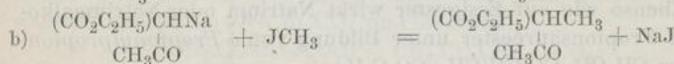
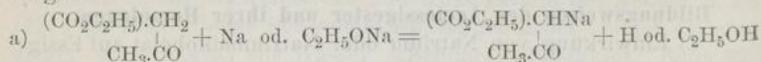
der sich mit einem zweiten Molecül Essigester umsetzt zu Natrium-Acetessigester und Alkohol:



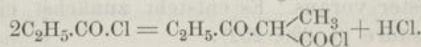
Die zunächst entstehende Verbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})\text{:CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ lagert sich alsdann vielleicht sofort um in die Ketoform: $\text{CH}_3\text{COCHNaCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

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

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



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



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

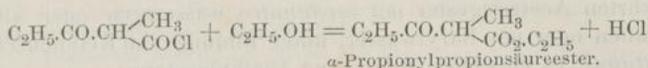
ester:
metalli
ester
triuma
man n
der w
mit Ca
stellun

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

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

auf A
polym
acetess
Schmp
in das
120—
kalium

Acete
RI



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

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

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

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

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

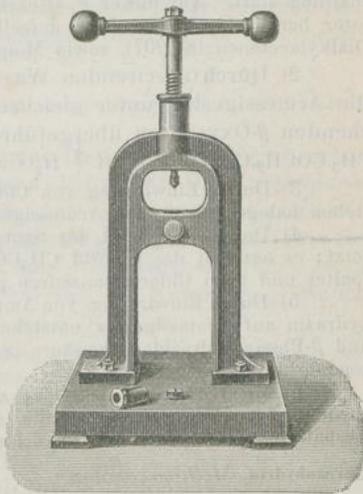
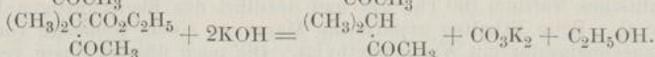
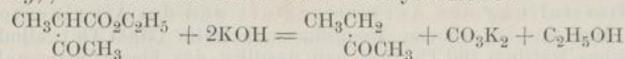
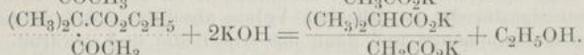
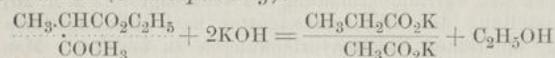


Fig. 10.

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



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



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

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

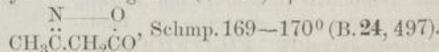


3) Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Acetessigester entstehen halogensubstituirte Acetessigester (S. 372).

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

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

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



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

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

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

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

Kernsynthetische Reactionen.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Mit Aldehyden condensirt sich der Acetessigester zu Diketondicar-

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

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

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

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

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

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

Halogensubstituirte β -Ketonsäureester.

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

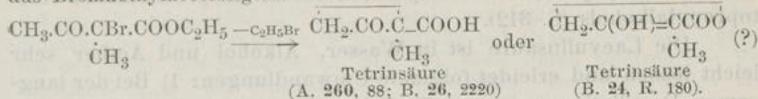
α -Chloracetessigester $CH_3CO.CHCl.CO_2C_2H_5$, Sdep. 109° (10 mm), riecht stechend. **α -Bromacetessigester** $CH_3CO.CHBr.CO_2C_2H_5$, Sdep. 90—100° (20 mm), aus Kupferacetessigester und Brom, der sich allmählich (B. 27, 355) in γ -Bromacetessigester $CH_2Br.CO.CH_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 125° (8—10 mm)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

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

$\alpha\alpha$ -Dichloracetessigester $CH_3COCCL_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 205°, wird durch Salzsäure in α -Dichloraceton $CH_3COCHCl_2$, CO_2 und Alkohol, durch Alkalien aber in Dichloressigsäure und Essigsäure gespalten. **$\alpha\alpha$ -Dibromacetessigester**, flüssig, bildet das Dioxim $CH_3C(NO_2)C(NO_2)CO_2C_2H_5$, Schmp. 142°. **$\alpha\gamma$ -Dibromacetessigester** $CH_2Br.CO.CHBrCO_2C_2H_5$, Schmp. 45—49°.

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

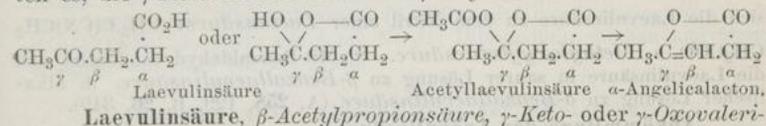
çay (B. 13, 1479, 1870) unter Abspaltung von Bromäthyl beim Erhitzen für sich oder mit Wasser eigenthümliche Säuren, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist: **Tetrinsäure** aus Brom-methylacetessigester; **Pentinsäure** aus Bromäthylacetessigester:



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

γ-Ketoncarbonsäuren.

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



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

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

CO₂C₂H₅ CO₂C₂H₅ CO₂

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

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

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

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

Abkömmlinge der Laevulinsäure.

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

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

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

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

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

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

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

Halogensubstituirte γ -Ketonsäuren.

Genau untersucht sind einige gebromte Laevulinsäuren:

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

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

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der γ -Ketonsäuren.

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

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

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

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

δ -Ketoncarbonsäuren u. a. m.

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

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

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

B. Ungesättigte Ketoncarbonsäuren. Olefinketoncarbonsäuren.

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

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

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

β -Acetyl-dibromacrylsäure $\text{CH}_3\text{COCBr}\cdot\text{CBr}\cdot\text{COOH}$ oder $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CBr}=\text{CBr}\cdot\text{COO}$, Schmp. 78 — 79° , aus α -Tribromthiotolen mit Salpetersäure. Ihr auffallend kleines Leitungsvermögen befürwortet die Lactonformel (B. 24, 77; 26, R. 16).

δ -Ketoncarbonsäuren. Gechlorte δ -Ketoncarbonsäuren sind aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins erhalten worden, z. B. Trichloracetyltrichlorcrotonsäure $\text{CCl}_3\text{CO}\cdot\text{CCl}=\text{CH}\cdot\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ u. a. s. B. 26, 317, 504, 1666.

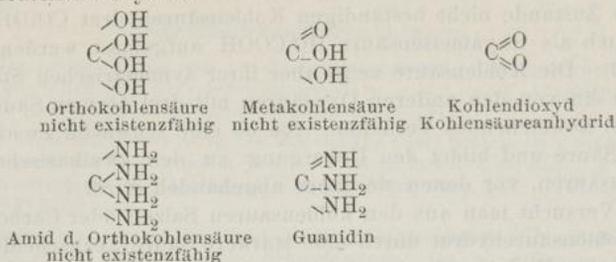
Die Kohlensäure und ihre Abkömmlinge.

Die Salze und Ester der Kohlensäure leiten sich von dem in freiem Zustande nicht beständigen Kohlensäurehydrat $\text{CO}(\text{OH})_2$ ab, das auch als Oxyameisensäure $\text{HO}.\text{COOH}$ aufgefasst werden kann (S. 223). Die Kohlensäure zeigt aber ihrer symmetrischen Structur wegen ein von den anderen Oxysäuren mit drei Atomen Sauerstoff (S. 322) abweichendes Verhalten. Sie ist eine schwache zweibasische Säure und bildet den Uebergang zu den zweibasischen Dicarbonsäuren, vor denen sie daher abgehandelt wird.

Versucht man aus den kohlensauren Salzen oder Carbonaten das Kohlensäurehydrat durch eine stärkere Säure abzuscheiden, so spaltet das Hydrat, wie dies fast immer geschieht, wenn zwei Hydroxyle an demselben Kohlenstoffatom stehen, ein Molecül Wasser ab und es entsteht das bereits, ebenso wie die Carbonate, in der anorganischen Chemie abgehandelte Kohlendioxyd CO_2 , das Anhydrid der Kohlensäure (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 252). Die Carbonate erinnern im Verhalten an die *Sulfite*, das Kohlendioxyd an das *Schwefeldioxyd* oder *Schwefligsäure-anhydrid*.

Jede Kohlenstoffverbindung, die ein Kohlenstoffatom mit einem Sauerstoffatom in doppelter Bindung enthält, kann man auffassen als das Anhydrid einer ihr entsprechenden Dihydroxylverbindung (vgl. S. 185, 220). Die Kohlensäurehydratformel $\text{C}=\text{O}(\text{OH})_2$ kann man als die Formel eines Anhydrides der Verbindung $\text{C}(\text{OH})_4$ ansehen. Natürlich wird eine Verbindung dieser Form ebenso wenig beständig sein wie die Orthoameisensäure $\text{HC}(\text{OH})_3$ (S. 220). Aber Ester, die sich von der Formel $\text{C}(\text{OH})_4$ ableiten, sind in der That darstellbar, es sind die sog. Orthokohlensäureester. Im weiteren Sinn können wir daher alle Methanderivate, bei denen die vier Wasserstoffe durch vier einwerthige Elemente oder Reste ersetzt sind als Abkömmlinge der Orthokohlensäure auffassen, z. B. *Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajod- und Tetrafluormethan*. Tetrachlormethan wäre im Sinne dieser Auffassung das Chlorid der Orthokohlensäure. Allein diese Verbindungen sind früher bereits abgehandelt worden (S. 103). Dagegen werden im Nachfolgenden als Abkömmlinge der Orthokohlensäure: Chlorpikrin CCl_3NO_2 , Brompikrin, CBr_3NO_2 , Bromnitroform $\text{CBr}(\text{NO}_2)_3$ und Tetranitromethan oder Nitrokohlenstoff $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ abgehandelt. Der Tetraamidokohlenstoff ist nicht bekannt, es tritt vielmehr bei den Reactionen, bei denen man sein Entstehen erwarten könnte, Ammoniak aus und es bildet sich das Guanidin, das zu dem hypothetischen Tetraamidokohlenstoff, dem Amid der Orthokohlensäure in

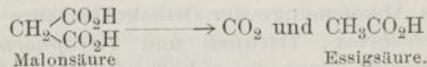
ähnlichem Verhältniss steht, wie das Metakohlensäurehydrat zu dem Orthokohlensäurehydrat:



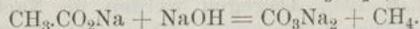
Kohlenoxyd CO, das erste Oxydationsproduct des Kohlenstoffs wurde im Anschluss an die Ameisensäure (S. 232) abgehandelt.

Kohlendioxyd CO₂ ist das letzte Verbrennungsproduct des Kohlenstoffs, in welches unter den geeigneten Bedingungen der Kohlenstoffgehalt jeder organischen Substanz umgewandelt werden kann. In Form von CO₂ wird der Kohlenstoff bei der quantitativen Analyse der Kohlenstoffverbindungen bestimmt (S. 3).

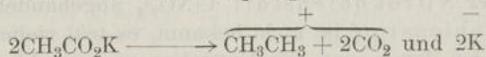
Auf eine Bildungsweise der Kohlensäure, die für die organische Chemie von besonderer Bedeutung ist, sei an dieser Stelle hingewiesen. Man kann den Carbonsäuren, d. h. den Säuren, welche die Carboxylgruppe $\text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \end{array} \text{H}$ enthalten, CO₂ entziehen, wobei Wasserstoff an die Stelle der Carboxylgruppe tritt. Diejenigen Polycarbonensäuren, welche zwei oder mehr Carboxylgruppen mit demselben Kohlenstoffatom verbunden enthalten, spalten beim Erhitzen leicht CO₂ ab, um in Carbonsäuren überzugehen, bei denen jede übrigbleibende Carboxylgruppe an einem besonderen Kohlenstoffatom steht, z. B.:



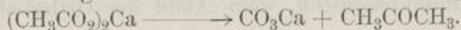
Monocarbonensäuren, bezw. ihren Alkalisalzen kann man CO₂ durch Erhitzen mit NaOH entziehen als CO₃Na₂ (S. 77):



Aus conc. Lösungen der Alkalisalze von Carbonsäuren wird durch den elektrischen Strom CO₂ abgeschieden (S. 78), z. B.:

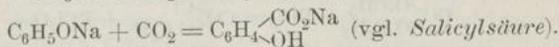
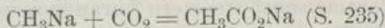


Calciumsalze mancher Carbonsäuren zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von Calciumcarbonat in Ketone, z. B.:



Diese und ähnliche Reactionen, bei denen sich CO_2 aus organischen Verbindungen in glatter Weise abspaltet, sind für die Bildung verschiedener Körperklassen von hervorragender Bedeutung.

Den Reactionen, bei denen sich CO_2 abspaltet, steht die CO_2 Aufnahme einiger organ. Alkaliverbindungen gegenüber: Kernsynthesen, bei denen Carbonsäuren entstehen:

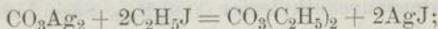


Ester der Metakohlensäure oder gewöhnlichen Kohlensäure.

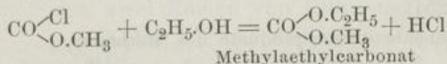
Die **primären Ester** der Kohlensäure sind in freiem Zustande nicht beständig. Das Baryumsalz der Methylkohlensäure erhielten Dumas und Peligot beim Einleiten von Kohlensäure in eine methylalkoholische Lösung von wasserfreiem Baryt (A. 35, 283).

Das Kaliumsalz der **Aethylkohlensäure** $\text{CO} \begin{array}{l} \text{O.C}_2\text{H}_5 \\ \text{OK} \end{array}$ scheidet sich beim Einleiten von CO_2 in die alkoholische Lösung von Kaliumalkoholat in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Durch Wasser werden diese Salze in Carbonat und Alkohol zerlegt.

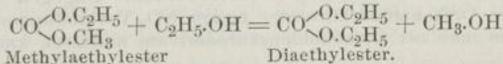
Die **neutralen Ester** entstehen 1) bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf kohlensaures Silber:



ferner 2) durch Einwirkung der Chlorkohlensäureester (S. 381) auf Alkohole, wobei auch gemischte Ester erhalten werden können:



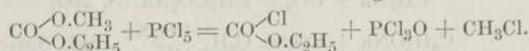
Hierbei zeigt es sich, dass beim Erwärmen die höheren Alkohole aus den gemischten Estern die niederen Alkohole zu verdrängen vermögen:



Die Reaction muss daher, zur Gewinnung der gemischten Ester, bei niedriger Temperatur ausgeführt werden.

Für die Natur der entstehenden Körper ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Alkylgruppen eingeführt werden, ob man z. B. vom Chlorameisensäure-methylester ausgehend Aethylalkohol einwirken lässt, oder umgekehrt auf Chlorameisensäure-aethylester mit Methylalkohol reagiert; in beiden Fällen bildet sich derselbe Kohlensäure-methylaethylester (B. 13, 2417). Es findet hierdurch die *Gleichwerthigkeit* der Kohlenstoffaffinitäten, welche schon früher vielfach durch directe Versuche, so an den gemischten Ketonen, erwiesen war, eine weitere Bestätigung (vgl. S. 26).

Die neutralen Kohlensäureester sind ätherisch riechende Flüssigkeiten, die sich in Wasser leicht lösen. Mit Ausnahme des Dimethyl- und des Methyläthylesters sind alle leichter als Wasser. Mit Ammoniak bilden sie zunächst die Carbaminsäureester (S. 388) und dann Harnstoff. Durch Erhitzen mit PCl_5 wird eine ihrer Alkylgruppen, und zwar bei den gemischten Estern stets die niedrigere, unter Bildung von Chlorameisensäureestern herausgenommen:

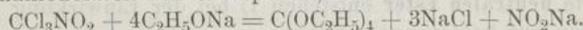


Kohlensäuredimethylester $\text{CO}(\text{OCH}_3)_2$, Sdep. 91°, entsteht auch aus Chlorameisensäureester mit Bleioxyd. **Methyläthylester** $\text{CH}_3\text{OCOOC}_2\text{H}_5$, Sdep. 109°. **Äthylester** $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 126°, bildet sich auch aus Oxal säureäthylester unter Entwicklung von CO beim Erwärmen mit Natrium oder Natriumalkoholat. **Methylpropylester**, Sdep. 131°.

Glycolcarbonat, Kohlensäureäthylenester $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ Schmp. 39°, Sdep. 236°, aus *Glycol* und *Phosgen* COCl_2 .

Orthokohlensäureabkömmlinge (S. 377).

Orthokohlensäureester oder vierbasische Kohlen säureester (Bassett, A. 132, 54) entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chlorpikrin, z. B.:



Orthokohlensäureäthylester $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Sdep. 158—159°, besitzt einen ätherischen Geruch und geht mit Ammoniak erhitzt in Guanidin (S. 401) und Alkohol über. Der **Propylester** $\text{C}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, siedet bei 224°, der **Isobutylester** bei 245°; der **Methylester** scheint nicht darstellbar zu sein (Ann. 205, 254).

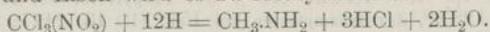
Die Perhalogensubstitutionsproducte des Methans:

Tetrafluor-, Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajodmethan CJ_4 , die zu der Kohlensäure in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie Fluoroform, Chloroform, Bromoform und Jodoform zur Ameisensäure, sind schon früher S. 103 abgehandelt worden. Dagegen sollen im Anschluss an die Orthokohlensäureester einige NO_2 Verbindungen besprochen werden, die man als Orthokohlensäurederivate auffassen kann.

Nitroabkömmlinge der Orthokohlensäure.

Chlorpikrin, Nitrochloroform $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$, Sdep. 112°, spec. Gew. 1,692 bei 0°, entsteht häufig bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gechlorte Kohlenstoffverbindungen, wie Chloral, ferner auch bei der Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk auf Nitrokörper wie Pikrinsäure und Nitromethan, auch aus Knallquecksilber (S. 412). Man stellt es durch Einwirkung von Chlorkalk (10 Th.), der mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt wird, auf Pikrinsäure oder [2,4,6]-Trinitrophenol $\text{C}_6\text{H}_2[1]\text{OH}[2,4,6](\text{NO}_2)_3$ (1 Th.) dar (A. 139, 111).

Es besitzt einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Bei raschem Erhitzen explodirt es. Bei der Einwirkung von Essigsäure und Eisen wird es zu Methylamin reducirt:



Beim Behandeln mit Alkalisulfit geht es in Formyltrisulfosäure (S. 231), mit Ammoniak in Guanidin (S. 402) über.

Brompikrin $\text{CBr}_3(\text{NO}_2)$, Schmp. $+10^\circ$, kann unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillirt werden und entsteht ähnlich dem Chlorpikrin durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Calciumhypobromit (Calciumhydrat und Brom), ferner durch Einwirkung von Brom auf Nitromethan (S. 157). Es ist dem Chlorpikrin sehr ähnlich.

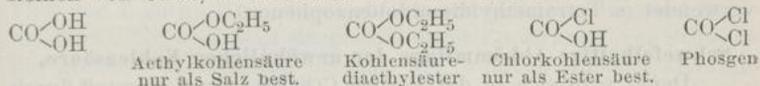
Bromnitroform, *Bromtrinitromethan* $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Br}$, Schmp. $+12^\circ$, entsteht, wenn man ein Gemenge von Nitroform (S. 231) mit Brom einige Tage im Sonnenlicht stehen lässt; schneller durch Eintragen von Brom in die wässrige Lösung des Quecksilbersalzes von Nitroform. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unzersetzt.

Tetranitromethan, *Nitrokohlenstoff* $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, Schmp. $+13^\circ$, Sdep. 126° , wird durch Erwärmen von Nitroform mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel; leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist sehr beständig und explodirt nicht beim Erhitzen, sondern destillirt.

Chloride der Metakohlensäure oder gewöhnlichen Kohlensäure.

1. Chlorkohlensäureester.

Von einer zweibasischen Säure leiten sich theoretisch zwei Reihen von Salze, zwei Reihen von Ester und zwei Chloride ab:



Das primäre Chlorid der Kohlensäure, die Chlorkohlensäure, ist nicht bekannt, sie spaltet zu leicht HCl ab, wohl aber kennt man die Ester der Chlorkohlensäure, welche bei der Einwirkung von Alkoholen auf das secundäre Chlorid der Kohlensäure auf das Phosgen oder Kohlenoxychlorid gebildet werden (Dumas 1833). Man bezeichnet die Chlorkohlensäureester häufig als Chlorameisensäureester, weil man sie auch als Ester des Chlorsubstitutionsproductes der Ameisensäure auffassen kann:



Man gewinnt sie am besten durch Eintragen des Alkohols in flüssiges, stark gekühltes Phosgen (B. 18, 1177). Es sind flüchtige, heftig riechende Flüssigkeiten, die durch Wasser zersetzt werden. Mit wasserfreien Alkoholen erhitzt, bilden sie die neutralen Kohlensäureester. Da

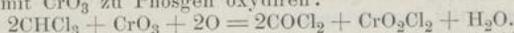
in ihnen die Gruppe COCl enthalten ist, wie im Acetylchlorid CH_3COCl , so wirken sie ähnlich wie Fettsäurechloride.

Der **Methylester** ClCO_2CH_3 siedet bei $71,4^\circ$, der **Aethylester** $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ bei 93° , sp. Gew. 1,14396 (15°), der **Propylester** bei 115° , der **Iso-butylester** bei $128,8^\circ$, der **Isoamylester** bei 154° (B. 13, 2417; 25, 1449).

Perchlorkohlensäureaethylester Cl.CO.OCCl_5 , Schmp. $26-27^\circ$, Sdep. $209-210^\circ$ unter gewöhnlichem Druck, $83-84^\circ$ (10 mm), sp. Gew. 1,73702, ist isomer mit Perchloressigsäuremethylester (S. 270, A. 273, 56).

2. Carbonylchlorid, Phosgenas, Kohlenoxychlorid COCl_2 , Sdep. $+8^\circ$, ist von Davy 1812 zuerst erhalten worden durch Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlicht, daher der Name Phosgen von $\varphi\omega\varsigma$ Licht und $\gamma\epsilon\rho\omega\omega$ erzeugen, abgeleitet.

Ferner entsteht es beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch Antimonpentachlorid. Bemerkenswerth ist das Entstehen des Phosgens bei der Einwirkung von Luft im Tageslicht auf Chloroform. Man kann das Chloroform auch mit CrO_3 zu Phosgen oxydiren:



Bequemer stellt man Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff (100 cem) und 80 pctigem „Oleum“ einer SO_3 haltigen Schwefelsäure (120 cem) dar (B. 26, 1990), wobei das SO_3 in Pyrosulfurylchlorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ übergeht.

Technisch bereitet man das Phosgen nach Paternò, indem man die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor durch Kohle vermittelt.

Es ist ein farbloses Gas, das sich in einer Kältemischung zu einer Flüssigkeit verdichtet. Umwandlungen: 1) Mit Wasser zersetzt es sich in CO_2 und 2HCl . 2) Mit Alkoholen liefert es Chlorkohlensäureester und Kohlensäureester. 3) Mit Salmiak sog. Harnstoffchlorid. 4) Mit Ammoniak Harnstoff. Das Phosgen ist in zahlreiche kernsynthetische Reactionen eingeführt, so wird es in der Farbstofftechnik zur Darstellung von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen verwendet (s. Tetramethyldiamidobenzophenon).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der gewöhnlichen Kohlensäure.

Denkt man sich in der Formel $\text{CO}(\text{OH})_2$ den Sauerstoff durch Schwefel ersetzt, so erhält man:

- | | |
|---|--|
| 1. $\text{CO} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ Thiokohlensäure
Kohlenmonothiolsäure | 2. $\text{CS} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ Sulfkohlensäure
Thionkohlensäure |
| 3. $\text{CO} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$ Dithiokohlensäure
Kohlendithiolsäure | 4. $\text{CS} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ Sulftiokohlensäure
Thiokohlenthioisäure |
| 5. $\text{CS} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$ Trithiokohlensäure. | |

In den Namen ist der doppelt gebundene Schwefel mit Sulf- oder Thion, der einfach gebundene mit Thio oder Thiol bezeichnet.

Die freien Säuren sind nicht bekannt oder sehr unbeständig, wohl aber kennt man zahlreiche Abkömmlinge, Salze, Ester, Amide. Der Thiokohlensäure, der Sulfkohlensäure und der Dithiokohlen-

säure entspricht als Anhydrid oder Sulfanhydrid: das Kohlenoxysulfid COS.

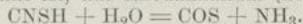
Zu der Sulthiokohlensäure und der Trithiokohlensäure steht der Schwefelkohlenstoff CS_2 in ähnlichem Verhältniss wie das Kohlendioxyd zu der gewöhnlichen Kohlensäure.

Dem Phosgen entspricht das Thiophosgen $CSCl_2$.

Die beiden Anhydride: COS und CS_2 werden zuerst abgehandelt, alsdann die Salze und Ester der oben aufgeführten 5 Säuren, an die sich das Thiophosgen und die geschwefelten Abkömmlinge der Chlorkohlensäureester schliessen.

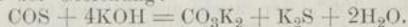
Kohlenoxysulfid COS (C. v. Than 1867) findet sich in Mineralquellen (z. B. in den Schwefelwassern von Harkány und Paráđ in Ungarn) und entsteht durch folgende Reactionen: 1) Beim Durchleiten von Schwefeldampf und Kohlenoxyd durch eine glühende Röhre.

2) Durch Erhitzen von CS_2 mit SO_3 . 3) Durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Cds bei $260-280^\circ$ (B. 24, 2971). 4) Durch Einwirkung von Fettsäuren (S. 259) oder 5) von Schwefelsäure, die mit dem gleich grossen Volum Wasser verdünnt ist, auf Rhodankalium (B. 20, R. 550):



Um es zu reinigen, leitet man es in alkoholische Kalilösung und zerlegt 6) das ausgeschiedene Kaliumsalz der Aethylthiokohlensäure C_2H_5OCOSK mit verdünnter Salzsäure.

Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses Gas, von schwachem eigenthümlichem Geruch, das sich leicht entzündet und mit Luft explosive Gemenge bildet. Es löst sich im gleichen Volum Wasser; durch Alkalien wird es zersetzt nach der Gleichung:



Schwefelkohlenstoff, Kohlendisulfid, Sdep. 47° , CS_2 wurde 1796 von Lampadius zuerst erhalten, als er Schwefelkies mit Kohle destillirte. Er wird jetzt dargestellt durch Einwirkung von Schwefel auf glühende Kohlen und ist eine der wenigen Kohlenstoffverbindungen, die durch unmittelbare Vereinigung von Kohlenstoff mit anderen Elementen entstehen.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1,297 bei 0° . Um den käuflichen Schwefelkohlenstoff zu reinigen, destillirt man ihn über Quecksilber oder Quecksilberchlorid; er besitzt alsdann nur einen sehr schwachen Geruch. In Wasser nahezu unlöslich, mischt er sich mit Alkohol und Aether. Er dient als vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, fette Oele und Harze und wird zum Vulkanisiren des Kautschuks verwendet. Mit Wasser bildet er in der Kälte ein Hydrat $2CS_2 + H_2O$, das bei -3° wieder zerfällt.

Zum Nachweis geringer Mengen von Schwefelkohlenstoff führt man ihn mittelst alkoholischer Kalilösung in *xanthogensaures Kalium*

und dann in das Kupfersalz über (S. 385). Noch empfindlicher ist die Bildung der hellrothen Verbindung von CS_2 mit Triäthylphosphin $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ (S. 173; B. 13, 1732). Vgl. auch die Senföureaction S. 416.

Mit H_2S zusammen über glühendes Kupfer geleitet, geht CS_2 in Methan (S. 74) über. Gegen trockene Halogene ist der Schwefelkohlenstoff ziemlich beständig, so dass man ihn bei der Addition von Halogenen an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen häufig als Lösungsmittel verwendet. Dagegen wird er von Chlor in *Thiophosgen*, bei Gegenwart von Jod in *Perchlormethylmercaptan* (S. 386), $\text{Cl}_3\text{C.SCl}$ und S_2Cl_2 , schliesslich in CCl_4 (S. 104) umgewandelt. Mit Alkoholaten liefert er *xanthogensaure Salze* (s. o.).

Thiokohlensäuren. Die Salze und Ester dieser in freiem Zustand sämmtlich sehr unbeständigen Säuren entstehen 1) durch Vereinigung der Anhydride CO_2 , COS , CS_2 mit a) Alkali- oder Erdalkalisulfiden, b) mit Alkalimercaptiden, c) der beiden letzteren mit Alkoholaten. 2) Durch Umsetzung der so gewonnenen Salze mit Halogenalkylen und Alkylendihalogeniden. 3) Durch Einwirkung von Alkoholen und Alkoholaten, Mercaptanen und Alkalimercaptiden auf die Chloride: COCl_2 , $\text{Cl.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (S. 381), CSCl_2 und $\text{Cl.CS}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (S. 386).

Monothiokohlensäuren:

1. **Aethylthiokohlensäure**, *Kohlenmonothiolsäure* HS.CO.OH . Ihr Kaliumsalz $\text{KS.COOC}_2\text{H}_5$ entsteht 1) aus den Aethylxanthogensäureestern mittelst alkoholischen Kalis (S. 385), 2) aus CO_2 mit Kaliummercaptid. Es bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Mit Aethyljodid liefert es Aethylthiokohlensäure-aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.COOC}_2\text{H}_5$, Sdep. 156° , der auch aus $\text{ClCO.O.C}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Zn}$ gebildet wird. Durch Alkalien zerfällt er in Carbonat, Alkohol und Mercaptan (B. 19, 1227).

2. **Sulfkohlensäure**, *Thionkohlensäure* HO.CSOH . Ihr Aethylester $\text{CS(O.C}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. $161-162^\circ$, entsteht aus CSCl_2 und Natriumalkoholat; ferner durch Destillation von $\text{S}_2(\text{CS.O.C}_2\text{H}_5)_2$. Eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die mit alkoholischem Ammoniak in Alkohol und Rhodanammonium CN.S.NH_4 zerfällt.

Dithiokohlensäuren.

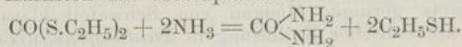
3. **Dithiokohlensäure**, *Kohlendithiolsäure* CO(SH)_2 . Die freie Säure ist nicht bekannt. **Dithiokohlensäuremethylester** $\text{CO(SCH}_3)_2$, Sdep. 169° und **Dithiokohlensäureaethylester**, Sdep. 196° , entstehen: 1) bei der Einwirkung von Carbonylchlorid COCl_2 auf Mercaptide:



ferner 2) aus den Thiocyansäureestern (den Rhodanalkylen, S. 415) beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure:

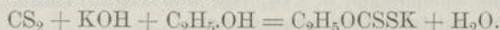


Sie bilden knoblauchartig riechende Flüssigkeiten. Durch alkoholisches Ammoniak werden sie ähnlich den Kohlensäureestern gespalten, unter Bildung von Harnstoff und Mercaptanen:

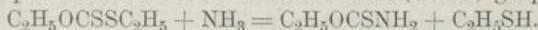


Dithiokohlensäureäthylenester $\text{CO} \begin{array}{l} \text{---S---CH}_2 \\ \text{---S---CH}_2 \end{array}$, Schmp. 31° , aus Trithiokohlensäureäthylenester (s. u.).

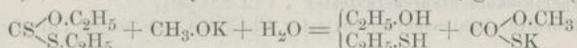
4. Sulftiokohlensäure, Thionkohlenstoffsäure HOCSSH , die freie Säure existirt ebenfalls nicht, von ihr leiten sich die von Zeiss 1824 entdeckten Salze der **Xanthogensäuren** R.O.CS.SMe ab, die durch Umsetzung von CS_2 mit einer alkoholischen Alkalilauge entstehen z. B. das in seideglänzenden gelben Nadeln krystallisirende **Äthylxanthogensäure Kalium**:



Aus den Lösungen der Alkalisalze werden durch Kupferoxydsalze gelbe Kupfersalze der Xanthogensäuren gefällt; dieser Eigenschaft verdankt die Säure ihren Namen, der von $\xi\alpha\rho\theta\acute{o}\varsigma$ gelb abgeleitet ist. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Salze entstehen Ester der Xanthogensäuren, in Wasser unlösliche, knoblauchähnlich riechende Flüssigkeiten. Durch Ammoniak werden sie in Mercaptane und Sulfcarbaminsäureester (S. 387) gespalten:



Durch Alkohole werden, unter Abspaltung von Mercaptan und Alkohol, Salze der Alkylthiokohlensäure (S. 384) gebildet (B. 13, 530):

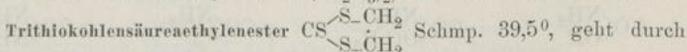
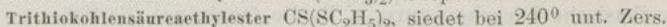
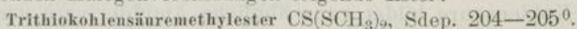


Äthylxanthogensäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS.SH}$ wird aus ihren Salzen durch verdünnte Schwefelsäure als eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit abgeschieden, welche sich schon gegen 25° in Alkohol und CS_2 zersetzt.

Sulfcarboxäthyl-disulfid $(\text{S.CSOC}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 28° , entsteht aus dem Kaliumsalz mit alkoh. Jodlösung wie aus Thiacetsäure *Acetyl-disulfid* (S. 258).

Äthylxanthogensäureäthylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSSC}_2\text{H}_5$, Sdep. 200° , farbloses Oel. **Methylxanthogensäure-äthylester** $\text{CH}_3\text{O.CS.S.C}_2\text{H}_5$ und **Äthylxanthogensäure-methylester** $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS.S.CH}_3$ sieden beide bei 184° ; sie unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak und Natriumalkoholat (s. o.).

5. Trithiokohlensäure CS(SH)_2 wird aus ihren Alkalisalzen, den Einwirkungsproducten von Schwefelkohlenstoff auf Alkalisulfide, durch Salzsäure als rothbraune, ölige Flüssigkeit gefällt, die in Wasser unlöslich und sehr unbeständig ist. Aus den Alkalisalzen entstehen mit den entsprechenden Halogenverbindungen folgende Ester:



Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in *Dithiokohlensäureäthylenester* (s. o.) über.

Chloride der geschwefelten Kohlensäuren: Thiophosgen, Thiocarbonylchlorid CSCl_2 , Sdep. 73° , spec. Gew. 1,508 (15°), entsteht durch Einwirkung von Chlor auf CS_2 und beim Erhitzen von CS_2 mit PCl_5 im

zugeschmolzenen Rohr auf 200°: $CS_2 + PCl_5 = CCl_2 + PCl_3S$. Am leichtesten gewinnt man es aus *Perchlormethylmercaptan* $CSCl_4$ (s. u.) durch Reduction mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure (B. 20, 2380; B. 21, 102): $CSCl_4 + SnCl_2 = CS_2 + SnCl_4$, nach welchem Verfahren es technisch dargestellt wird.

Es bildet eine stechend riechende, rothe Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist. Beim Stehen im Sonnenlicht verwandelt es sich in die polymere krystallinische Verbindung $C_2S_2Cl_4 = Cl.CS.S.CCl_3$, *Perchlor-dithiokohlensäuremethylester* (s. u.), die bei 116° schmilzt und bei 180° wieder in Thiophosgen übergeht (B. 26, R. 600). Durch Kochen mit Wasser zerfällt Thiophosgen in CO_2 , H_2S und $2HCl$. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht Rhodanammonium.

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf secundäre Amine (1 Mol.) entstehen zunächst Dialkyl-sulfcarbaminchloride:

$CSCl_2 + NH(C_2H_5)_2 = Cl.CSN(C_2H_5)_2 + HCl$,
welche mit einem zweiten Molekül des Amins *Tetraalkylirte Sulfharnstoffe* bilden (B. 21, 102).

Durch Einwirkung von Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht Thiobenzophenon (B. 21, 337).

Durch Umsetzung von Phosgen und Thiophosgen mit Alkoholen beziehungsweise Mercaptanen entstehen geschwefelte Abkömmlinge der Chlorkohlensäureester (S. 381).

Chlorkohlenthioisäureäthylester . . $ClCOS_2H_5$.

Chlorthionkohlensäureäthylester . $Cl.CSOC_2H_5$.

Chlorperthiokohlensäureäthylester . $Cl.CSSC_2H_5$.

Perchlordithiokohlensäuremethylester $Cl.CSSCCl_3$ (s. unter Thiophosgen).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Orthokohlensäure.

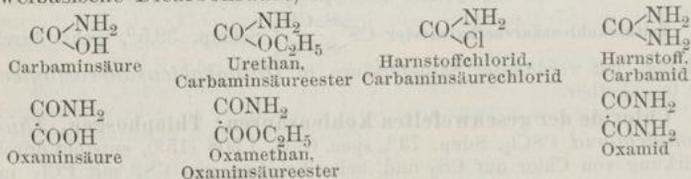
Perchlormethylmercaptan CCl_3SCl , Sdep. 147°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf CS_2 und bildet eine hellgelbe Flüssigkeit, die durch $SnCl_2$ zu Thiophosgen (s. o.) reducirt wird. Durch Salpetersäure geht sie in

Trichlormethylsulfosäurechlorid CCl_3SO_2Cl , Schmp. 135°, Sdep. 170° über, das auch aus CS_2 bei der Einwirkung von feuchtem Chlor entsteht. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt einen campherartigen, durchdringenden Geruch. Mit Wasser geht das Chlorid in die

Trichlormethylsulfosäure $CCl_3.SO_3H + H_2O$, zerfließliche Krystalle über, die durch Reduction: $CHCl_2.SO_3H$ Dichlormethylsulfosäure, $CH_2Cl.SO_3H$ Monochlormethylsulfosäure und CH_3SO_3H (S. 152) liefert.

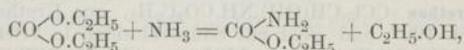
Amidderivate der Kohlensäure.

Die Kohlensäure bildet ganz ähnliche Amidderivate wie eine zweibasische Dicarbonsäure, z. B. die Oxalsäure (S. 428):

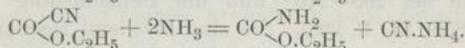
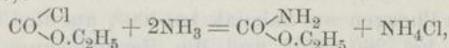


Carbaminsäure, Amidoameisensäure $H_2N.COOH$ ist in freiem Zustand nicht darstellbar. Ihr Ammoniumsalz $H_2N.COONH_4$, entsteht durch unmittelbare Vereinigung von CO_2 mit $2NH_3$ und ist daher im käuflichen Ammoniumcarbonat vorhanden. Es bildet eine weisse Masse, die bei 60° in $2NH_3$ und CO_2 zerfällt, welche beim Abkühlen sich wieder vereinigen. Die wässrige Lösung wird durch Salze der Erd- und Schwermetalle nicht gefällt; erst beim Erhitzen werden Carbonate ausgeschieden, indem das carbaminsaure Ammonium durch Anfnahme von Wasser in kohlen-saures Ammonium übergeht. Erhitzt man carbaminsaures Ammonium im zugeschmolzenen Rohr auf $130-140^\circ$, so entsteht durch Abspaltung von Wasser Harnstoff $CO(NH_2)_2$.

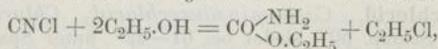
Die Ester der Carbaminsäure, Urethane genannt, entstehen 1) bei der Einwirkung von Ammoniak bei gew. Temperatur auf Kohlensäureester:



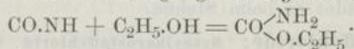
und 2) auf die Ester der Chlorkohlensäure (S. 381) und der Cyankohlensäure (S. 429):



Ferner 3) beim Einleiten von Cyanchlorid in Alkohole:

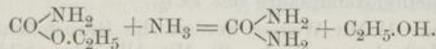


und 4) durch directe Vereinigung von Cyansäure mit Alkoholen:



Bei überschüssiger Cyansäure bilden sich hierbei zugleich Allophansäureester (S. 394).

Die Urethane sind krystallinische, flüchtige Körper, die sich in Alkohol, Aether und Wasser lösen. Auf ihre ätherische Lösung wirkt Natrium unter Wasserstoffentwicklung ein; aus Urethan entsteht wahrscheinlich Natriumurethan $NHNa.COOC_2H_5$ (B. 23, 2785). Durch Alkalien werden sie in Kohlensäure, Ammoniak und Alkohole zerlegt. Beim Erhitzen mit Ammoniak bilden sie Harnstoff:

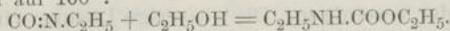


Umgekehrt entstehen beim Erhitzen von Harnstoff, oder leichter von salpetersaurem Harnstoff mit Alkoholen wieder Urethane.

Urethan, Carbaminsäureäthylester $NH_2CO_2C_2H_5$, Schmp. 50 bis 51° , Sdep. 184° , bildet grosse Tafeln. Methyl ester Schmp. 52° , Sdep. 177° , Propylester Schmp. 53° , Sdep. 195° . Allylester $NH_2COOC_3H_5$, Schmp. 21° , Sdep. 204° . Acetylurethan $CH_3CONH.CO_2C_2H_5$, Schmp. 78° , Sdep. 130° (72 mm) aus Urethan mit Acetylchlorid. In ihm lässt sich H durch Na

ersetzen. Aus der Natriumverbindung entstehen mit Jodalkylen: Alkylacetylurethane (B. 25, R. 640).

Alkylcarbaminsäureester entstehen, wenn man bei den Urethanbildungsweisen 1) und 2) S. 387 Ammoniak durch primäre und secundäre Amine ersetzt. 3) Beim Erhitzen von *Isocyansäureestern* (S. 400) mit Alkoholen auf 100°:



4) Aus *Alkylharnstoffchloriden* (s. u.) und Alkoholen:



Methylcarbaminsäure-äthylester $\text{CH}_3\text{NH.COOC}_2\text{H}_5$, Sdep. 170°.

Äthylcarbaminsäure-äthylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH.COOC}_2\text{H}_5$, Sdep. 175°.

Äthylharnstoff $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO.NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$, Schmp. 113°, aus Äthylendiamin und $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (B. 24, 2268).

Derivate der Carbaminsäure mit *zweiwerthigen* Radicalen entstehen durch Vereinigung der Carbaminsäureester mit Aldehyden:

Äthylidendiurethan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{HN.CO.O.C}_2\text{H}_5)_2$, aus Urethan und Acetaldehyd. Glänzende Nadeln, die bei 126° schmelzen (B. 24, 2268).

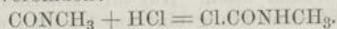
Chloral-urethan $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH}).\text{NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus Urethan und Chloral, schmilzt bei 103° und geht mit Säurechloriden in *Trichloräthylidendiurethan* $\text{CCl}_3\text{CH:NCOOC}_2\text{H}_5$, Schmp. 143° über (B. 24, 1803).

Harnstoffchloride, Carbaminsäurechloride entstehen durch Einwirkung von Phosgen auf Salmiak bei 400°, auf die Chlorhydrate primärer Amine bei 260–270° und die Benzollösung secundärer Amine (B. 20, 858; 21, R. 293). Sie sind stechend riechende Verbindungen:



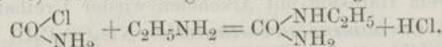
Harnstoffchlorid, Carbaminsäurechlorid, Chlorkohlensäureamid Cl.CO.NH_2 , Schmp. 50°, siedet bei 61–62° unter Spaltung in HCl und *Isocyansäure* CONH , die sich theilweise zu *Cyamelid* polymerisirt. Dieselbe Veränderung erleidet es beim Stehen.

Monoalkylharnstoffchloride: **Methylharnstoffchlorid** ClCONHCH_3 , Schmp. 90°, Sdep. 93–94°. **Äthylharnstoffchlorid** $\text{Cl.CONHC}_2\text{H}_5$, Sdep. 92°. Diese Verbindungen sieden scheinbar unzersetzt, in der That erleiden sie eine Spaltung in HCl und Isocyansäureester, die sich beim Abkühlen wieder miteinander verbinden:

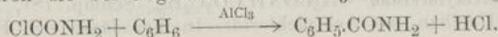


Dialkylharnstoffchloride: **Dimethylharnstoffchlorid** $\text{Cl.CON}(\text{CH}_3)_2$, Sdep. 150°. **Diaethylharnstoffchlorid** $\text{Cl.CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 190–195°, entsteht auch aus Diaethylxaminsäure mit PCl_5 .

Verhalten. 1) Mit Wasser werden die Harnstoffchloride in CO_2 und Ammoniumchlorhydrat zerlegt. 2) Mit Alkoholen bilden sie *Urethane* (S. 387). 3) Mit Aminen gehen sie in *alkylirte Harnstoffe* über:



Kernsynthetische Reactionen: 4) Mit Benzol und Phenoläthern reagieren sie bei Gegenwart von AlCl_3 unter Bildung von Säureamiden:



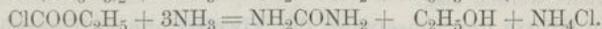
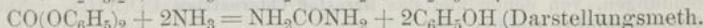
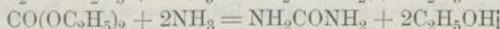
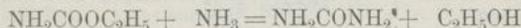
Carbamid, Harnstoff, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, Schmp. 132—133°. Der Harnstoff wurde von 1773 von Rouelle im Harn entdeckt und 1828 durch Wöhler (Pogg. A. (1825) 3, 177; (1828) 12, 253) aus isocyan-saurem Ammonium zuerst synthetisch dargestellt, eine folgenreiche Entdeckung, welche bewies, dass organische Verbindungen wie die anorganischen künstlich aus den Elementen aufgebaut werden können (S. 1). Der Harnstoff findet sich im Harn der Säugethiere, und wird aus dem durch Eindampfen concentrirten Harn mit Salpetersäure als Nitrat abgeschieden. In kleinen Mengen ist er auch im Harn der Vögel und Reptilien enthalten. Ein erwachsener Mensch sondert im Durchschnitt täglich 30 g Harnstoff aus, dessen Bildung auf der Zersetzung von Eiweissstoffen beruht. Der Harnstoff ist isomer mit dem Isuret oder Methenylamidoxim (S. 229) $\text{NH}_2 \cdot \text{CH} = \text{NOH}$.

Künstlich entsteht der Harnstoff 1) durch eine intramoleculare Atomverschiebung, beim Eindampfen einer Lösung von isocyan-saurem Ammonium:

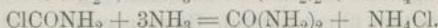
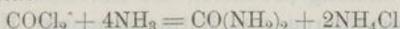


Man verdampft ein Gemenge der wässrigen Lösungen von cyan-saurem Kalium (S. 407) und Ammoniumsulfat (in aequivalenten Mengen); aus der concentrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten Kaliumsulfat. Dasselbe wird abfiltrirt, die Lösung verdampft und dem Rückstand der Harnstoff durch heissen Alkohol entzogen.

Ferner entsteht er nach den allgemeinen Bildungsweisen für Säureamide: 2) Durch Einwirkung von Ammoniak auf a) Carbaminsäureester oder Urethane, b) Kohlensäurealkylester, c) geschmolzenen Kohlensäurephenylester (B. 17, 1286) und d) auf Chlorkohlensäureester. Die unter b, c und d genannten Verbindungen gehen zunächst in Carbaminsäureester über:



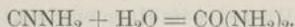
3) Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen und Harnstoffchlorid:



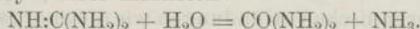
4) Durch Erhitzen von carbaminsaurem oder thiocarbaminsaurem Ammonium auf 130—140°.

Durch die beiden folgenden Bildungsweisen ist der Harnstoff genetisch mit dem Cyanamid und Guanidin verknüpft:

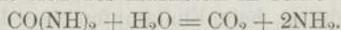
5) Bei Einwirkung geringer Mengen Säuren geht *Cyanamid* in Harnstoff über:



6) Aus *Guanidin* entsteht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser Harnstoff:

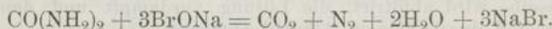


Der Harnstoff krystallisirt in langen rhombischen Prismen oder Nadeln und besitzt einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Man kann ihn leicht durch Umkrystallisiren aus Amylalkohol völlig rein erhalten (B. 26, 2443). Er löst sich in 1 Th. kalten Wassers und in 5 Th. Alkohol; in Aether ist er fast unlöslich. Schmilzt bei 132° und zersetzt sich 1) bei höherem Erhitzen in Ammoniak, *Ammelid* (S. 419), *Biuret* (S. 395) und *Cyanursäure* (S. 410). 2) Beim Erhitzen mit Wasser über 100°, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zersetzt sich der Harnstoff in seine Componenten:



Beim Faulen des Urins tritt dieselbe Zersetzung ein. 3) Durch salpetrige Säure wird Harnstoff ähnlich allen andern Amididen zerlegt: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}_2\text{O}_3 = \text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

4) Ebenso zerfällt er mit unterbromigsaurem Alkali in Stickstoff, Kohlensäure und Wasser:



Salze: Aehnlich dem Glycocoll bildet der Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen krystallinische Verbindungen. Obgleich er zwei Amidogruppen enthält, vermag er sich doch nur mit 1 Aeq. der Säuren zu vereinigen, eine Amidgruppe hat durch das Säureradical die basischen Eigenschaften eingebüsst.

Harnstoffnitrat $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{NO}_3\text{H}$, in Salpetersäure schwer lösliche, blättrige Krystalle. **Harnstoffoxalat** $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2(\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, in Wasser lösliche, dünne Blättchen.

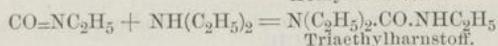
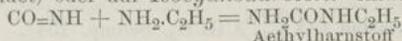
Ferner bildet der Harnstoff mit einer Reihe von Salzen Doppelverbindungen, von denen hier das **Harnstoff-Chlornatrium** $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ angeführt werden mag.

„Die Grösse der Umsetzung der Eiweissstoffe im Thierkörper ist eine der fundamentalsten Fragen der Physiologie.“ Von den stickstoffhaltigen Umwandlungsproducten der Eiweissstoffe ist der Harnstoff bei den Säugethieren und Batrachiern (vgl. Harnsäure) das die anderen bei weitem überwiegende Hauptproduct. Seine zuverlässige Bestimmung ist daher von grosser Bedeutung.

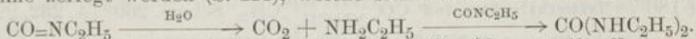
Zur Bestimmung des Stickstoffs in den Stoffwechselproducten ist die Kjeldahl-Wilfarth'sche Methode die geeignetste. Zur Bestimmung des Harnstoffs kann die Methode von Liebig dienen, bei welcher sich durch Titration mit Mercurinitrat in neutraler Lösung ein Niederschlag

abscheidet, ein Gemenge von Doppelverbindungen aus Carbamid und Mercurinitrat, unter Freiwerden von Salpetersäure. Ferner die Methode von Knop-Hüfner, welche auf der Zersetzung des Harnstoffs durch unterbrömgisaures Natron beruht (s. o.). Sämmtliche Methoden wurden kritisch durchgearbeitet von Pflüger, theils im Verein mit seinen Schülern (vgl. Arch. f. d. ges. Phys. 21, 248; 35, 199; 36, 101 u. a. Abh.).

Alkylierte Harnstoffe. Die alkylierten Harnstoffe entstehen nach ähnlichen Reactionen wie der Harnstoff, 1) wenn man primäre oder secundäre Amine auf *Isocyanensäure* (in Form von isocyanisaurem Kalium (S. 407) angewendet) oder auf *Isocyansäureester* einwirken lässt:

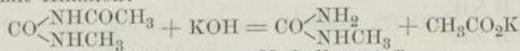


Auf ähnliche Weise entstehen alkylierte Harnstoffe beim Erwärmen von Isocyansäureestern mit Wasser, indem letztere zunächst in CO_2 und Amine zerlegt werden (S. 411), welche sich mit den Estern verbinden:



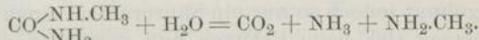
2) Durch Einwirkung von *Harnstoffchlorid* und *Alkylharnstoffchloriden* auf Ammoniak, primäre und secundäre Amine (S. 388).

3) Aus den Säureradical-substituirten Harnstoffabkömmlingen, den sog. Ureiden mit Alkalien:



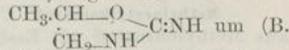
Methylacetylharnstoff (S. 392) Methylharnstoff.

Die alkylierten Harnstoffe sind in ihren Eigenschaften und Reactionen dem gew. Harnstoff ganz ähnlich und verbinden sich meist mit 1 Aeq. der Säuren zu Salzen. Mit Ausnahme der tetraalkylierten, bilden sie feste krystallinische Körper. Die monoalkylierten werden beim Erhitzen in Cyanensäure (oder Cyanursäure) und Amine zersetzt; die höher alkylierten destilliren unzersetzt. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen alle in CO_2 und Amine:



Methylharnstoff $\text{NH}_2\text{CONHCH}_3$, Schmp. 102⁰, wird aus Methylacetylharnstoff (S. 392), seinem aus Acetamid leicht zugänglichen Acetylderivat erhalten. **Aethylharnstoff** $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$, Schmp. 92⁰. **α -Diaethylharnstoff** $\text{CO}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 112⁰, Sdep. 263⁰. **β -Diaethylharnstoff** $\text{NH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 70⁰. **Triäthylharnstoff** $\text{CON}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Schmp. 63⁰, Sdep. 223⁰. **Tetraethylharnstoff** $\text{CO}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, Sdep. 210—215⁰, bildet eine pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit (S. 388).

Allylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_3\text{H}_5$, Schmp. 85⁰, lagert sich mit Bromwasserstoff in *Propylen- ψ -harnstoff* (S. 396)



22, 2990). **Diallylharnstoff**, *Sinapolin* $\text{CO}(\text{NHC}_3\text{H}_5)_2$, Schmp. 100⁰, schwer löslich in Wasser, entsteht beim Erwärmen von *Isocyanäureallylester* CONC_3H_5 mit Wasser (Bildungsweise 1), sowie beim Erhitzen von Senföl mit Wasser und Bleioxyd; der zunächst entstandene *Diallylthioharnstoff* (S. 400) wird durch das Bleioxyd entschweifelt.

Nitrosoharnstoffe entstehen bei der Einwirkung von salpetrigsauren Salzen auf in den Amidgruppen monalkylierte Harnstoffnitrate oder -sulfate:

Nitrosomethylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO.N(NO)CH}_3$. Nitroso- α -diethylharnstoff $\text{NH(C}_2\text{H}_5)_2\text{CON(NO)C}_2\text{H}_5$, Schmp. 5° , bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Oel. Durch Reduction dieser Verbindungen entstehen die Semicarbazide oder Hydrazinharnstoffe, aus denen durch Spaltung *Alkylhydrazine* (S. 170) erhalten werden.

Cyclische Alkylenharnstoffabkömmlinge.

Durch Vereinigung von Aldehyden mit Harnstoffen entstehen bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt die Verbindungen:

Methylenharnstoff $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}_2$, weisse körnige Krystalle.

Aethylidenharnstoff $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CHCH}_3$, Schmp. 154° .

Beim Kochen mit Wasser zerfallen diese Verbindungen in die Generatoren.

Aethylharnstoff $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHCH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHCH}_2 \end{array}$, Schmp. 131° , isomer mit Aethylidenharnstoff, entsteht durch Erhitzen von Aethylcarbonat mit Aethylendiamin auf 180° . Trimethylenharnstoff $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHCH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHCH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, Schmp. 260° (A. 232, 224).

Aethylendiharnstoff $\text{NH}_2\text{CO.NH.CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO.NH}_2$, schmilzt bei 192° unt. Zers., entsteht aus Aethylendiaminchlorhydrat und cyansaurem Silber.

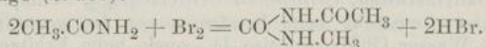
Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf *Dialdehyde*, *Aldehydketone* und *Diketone* ist wenig bekannt: Acetylendiharnstoff, *Glycoluril* $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH.CH.NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH.CH.NH} \end{array} \text{CO}$ (?), entsteht aus Glyoxal und Harnstoff, sowie durch Reduction von Allantoin (B. 19, 2477). Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf *Acetylaceton* s. B. 26, R. 291.

Derivate des Harnstoffs mit Säureradicalen: Ureide.

Die Harnstoffderivate der einbasischen Säuren entstehen bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Harnstoff; es gelingt jedoch so nur ein Säureradical einzuführen. Sie sind fest, zersetzen sich beim Erhitzen und vermögen mit Säuren keine Salze zu bilden. Durch Alkalien werden sie in ihre Componenten gespalten.

Acetylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO.NHCOCH}_3$, Schmp. 214° (A. 229, 30), seidenglänzende, in kaltem Wasser und Alkohol wenig lösliche Nadeln. Chloracetylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO.NH.CO.CH}_2\text{Cl}$, zersetzt sich gegen 160° . Bromacetylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO.NHCOCH}_2\text{Br}$, in Wasser schwer lösliche Nadeln, liefert mit NH_3 : *Hydantoin* (S. 393).

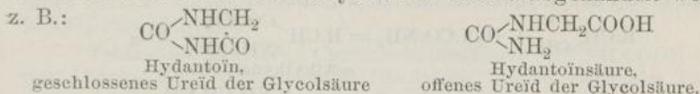
Methylacetylharnstoff $\text{CH}_3\text{NH.CO.NHCOCH}_3$, Schmp. 180° , entsteht aus Methylharnstoff mit Essigsäureanhydrid und aus Acetamid mit Brom und Alkalilauge (S. 163):



Diacetylharnstoff $\text{CO(NHCOCH}_3)_2$, entsteht aus Acetamid mit Phosgen und sublimirt in Nadeln.

Ureide von Oxysäuren. Man kennt offene und geschlossene, ringförmige oder cyclische Ureide besonders von α -Oxysäuren: der

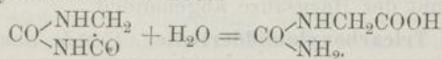
Glycolsäure, gewöhnlichen *Milchsäure* und *α-Oxyisobuttersäure*. Da die offenen Ureide aus den geschlossener durch Aufspaltung einer Lactambindung mit Alkali oder Erdalkali entstehen, so mögen die ersteren im Anschluss an die cyclischen Ureide abgehandelt werden,



Hydantoïn, *Glycolylharnstoff* $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NHCH}_2 \\ \diagdown \text{NHCO} \end{array}$, Schmp. 216°, entsteht

- 1) aus zwei wichtigen Oxydationsproducten der Harnsäure dem *Allantoïn* (s. d.) und dem *Alloxan* (s. d.) beim Erhitzen mit HJ Säure.
- 2) Synthetisch entsteht Hydantoïn aus *Bromacetylharnstoff* (S. 392) beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Abspaltung von HBr.
- 3) Durch Einwirkung von Harnstoff auf Dioxyweinsäure (A. 254, 258).

Beim Kochen mit Barytwasser geht Hydantoïn in Glycolursäure oder Hydantoïnsäure über:

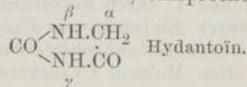


Nitrohydantoïn $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{N(NO}_2\text{)-CH}_2 \\ \diagdown \text{NH-CO} \end{array}$, Schmp. 170°, durch conc. Salpetersäure auf Hydantoïn.

Hydantoïnsäure, *Glycolursäure* $\text{NH}_2\text{CONH.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, zuerst aus Harnsäurederivaten: *Allantoïn*, *Glycoluril*, *Hydantoïn* erhalten, entsteht synthetisch durch Erhitzen von Harnstoff mit Glycocoll auf 120°, und beim Erwärmen von schwefelsaurem Glycocoll mit isocyansaurem Kalium, analog wie Harnstoff (S. 389). In Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, zerfällt sie mit HJ Säure erhitzt in CO_2 , NH_3 und Glycocoll.

Taurocarbaminsäure (s. Taurin S. 301).

Homologe Hydantoïne. Dieselbe Reihenfolge der Kohlenstoff- und Stickstoffatome wie in dem Hydantoïn kommt in den *Glyoxalinen* oder *Imidazolen* (S. 314) vor, jedoch ist der Hydantoïnring weniger beständig als der Glyoxalinring. Durch Ersatz der Wasserstoffatome der CH_2 und der zwei NH Gruppen leiten sich alkylierte Hydantoïne ab, welche als α -, β - und γ -Derivate bezeichnet werden, entsprechend dem Schema:

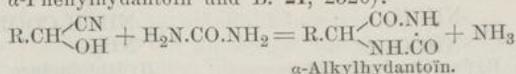


Die β -Alkylhydantoïne entstehen beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Monalkylglycocollen unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser.

β -Methylhydantoïn $\text{NH.CON(CH}_3\text{).CH}_2\text{CO}$, Schmp. 157°, zuerst aus Kreatinin (S. 404) erhalten, entsteht auch aus Sarkosin (S. 350) mit Chlorcyan (B. 15, 2111) oder Harnstoff. β -Aethylhydantoïn $\text{NHCON(C}_2\text{H}_5\text{)CH}_2\text{CO}$,

Schmp. 100⁰, sublimirt leicht. γ -Alkylhydantoine entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen und Alkalien auf α -Hydantoine, s. B. 25, 327.

Die α -Alkylhydantoine können synthetisch durch Erhitzen der Cyanhydrine der Aldehyde und Ketone (S. 344) mit Harnstoff gewonnen werden (s. α -Phenylhydantoin und B. 21, 2320):



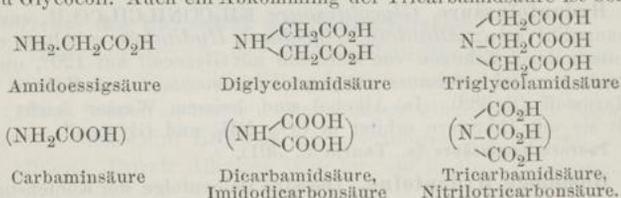
α -Lactylharnstoff, α -Methylhydantoin $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$, schmilzt wasserfrei bei 140–145⁰, entsteht neben Alanin aus Aldehydammoniak bei der Einwirkung von isocyansaures Kalium enthaltendem Cyankalium; ähnlich wie Hydantoinsäure (s. o.) entsteht daraus α -Lactursäure $\text{NH}_2\text{CONH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 155⁰.

Acetonylharnstoff, α -Dimethylhydantoin $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}$, Schmp. 175⁰, und Acetonylursäure $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 155 bis 160⁰, sind Ureide der α -Oxyisobuttersäure.

Die Ureide der Glyoxylsäure, der Acetessigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Tartronsäure und Mesoxalsäure werden später im Zusammenhang mit der Harnsäure abgehandelt.

Di- und Tricarboxylamidderivate. Ureide der Kohlensäure.

Die freie Dicarbamidsäure oder Imidodicarbonsäure ist nicht existenzfähig, wohl aber sind einige ihrer Abkömmlinge bemerkenswerth. Zur Carbaminsäure steht sie in ähnlichem Verhältniss, wie die Diglycolamidsäure zu Glycocol. Auch ein Abkömmling der Tricarbamidsäure ist bekannt:



Dicarbamidsäureester, Imidodicarbonsäureester $\text{NH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 50⁰, Sdep. 215⁰, entsteht aus Natriumurethan (S. 387) mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (B. 23, 2785).

Allophansäure $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ist in freiem Zustande nicht beständig. Ihre Ester entstehen 1) durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Harnstoff; 2) durch Einleiten von Cyansäuredämpfen (S. 407) in wasserfreie Alkohole, wobei die zunächst entstehenden Carbaminsäureester sich mit einem zweiten Molecül Cyansäure zu Allophansäureestern vereinigen (B. 22, 1572):

$\text{CONH} + \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{NH}_2\text{CONHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$,
Aus Carbaminsäureestern oder Urethanen 3) mit Harnstoffchlorid (B. 21, R. 293). 4) Mit Thionylchlorid (B. 26, 2172):

$2\text{NH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{SOCl}_2 = \text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl} + \text{SO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.
Allophansäureäthylester $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 190–191⁰, Propylester, Schmp. 155⁰. Amylester, Schmp. 162⁰. Die Allophansäureester

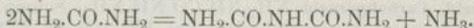
sind in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen werden sie in Alkohol, NH_3 und *Cyanursäure* (S. 409) zersetzt. Durch Einwirkung von Alkalien oder Barytwasser entstehen aus ihnen allophansaure Salze, welche alkalisch reagiren und schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Scheidet man aus ihnen mittelst Mineralsäuren die Allophansäure ab, so zerfällt sie sogleich in CO_2 und Harnstoff.

Cyanamidokohlensäure, *Cyanocarbaminsäure* CN.NH.CO.OH ist die der Allophansäure entsprechende Nitrilsäure. Salze derselben entstehen durch Addition von CO_2 an Salze des Cyanamids:



Cyanamidokohlensäureester entstehen aus Cyanamidokohlensäureestern (s. u.) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge.

Biuret, *Allophansäureamid*, $\text{NH}_2\text{CO.NHCONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, schmilzt wasserfrei bei 190° und entsteht beim Erhitzen der Allophansäureester mit NH_3 auf 100° , sowie beim Erhitzen von Harnstoff auf $150\text{--}160^\circ$:



Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in Warzen oder Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 190° und zersetzt sich weiter in NH_3 und *Cyanursäure*. Die mit Kalilauge versetzte wässrige Lösung wird durch Kupfersulfat violettroth gefärbt. Im HCl Strom erhitzt zersetzt sich das Biuret in NH_3 , CO_2 , *Cyanursäure*, Harnstoff und Guanidin.

Carbamincyanid, *Cyanharnstoff* $\text{NH}_2\text{CONH.CN}$, das Halbnitril des Biurets, entsteht wie Harnstoff aus Guanidin, so aus *Cyan Guanidin* oder *Dicyandiamid* (S. 405) mit Barytwasser und geht beim Erwärmen mit Mineralsäuren in Biuret über (B. 8, 708). Ueber Alkylcyanharnstoffe s. B. 25, 820.

Carbonyldiharnstoff $\text{NH}_2\text{CONH.CO.NH.CO.NH}_2$ entsteht aus Harnstoff und Phosgen bei 100° , ist in Wasser schwer löslich und wird beim Erhitzen glatt in NH_3 und *Cyanursäure* (S. 410) zerlegt (J. pr. Ch. [2] 5, 39).

Cyanamidokohlensäureester $\text{CN.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ein Abkömmling der nicht existenzfähigen Amidotrikohlensäure $\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_3$, entsteht aus Natriumcyanamid durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern (J. pr. Ch. [2] 16, 146).

Abkömmlinge der Imidokohlensäure. Der Carbaminsäure und dem Harnstoff entsprechen die Pseudofornien: Imidokohlensäure und Pseudoharnstoff:

NH_2COOH	NH:C(OH)_2	$\text{CO(NH}_2)_2$	$\text{NH:C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$
Carbaminsäure	Imidokohlensäure	Harnstoff	ψ -Harnstoff.

Auf beide in freiem Zustand nicht bekannte Formen lassen sich Abkömmlinge zurückführen.

Imidokohlensäureester $\text{HN:C(OC}_2\text{H}_5)_2$, diese unbeständigen, nicht unzersetzt destillirbaren Flüssigkeiten entstehen durch Reduction der Chlorimidokohlensäureester (B. 19, 862, 2650).

Chlorimidokohlensäureäthylester $\text{ClN:C(OC}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 39° , **Methylester**, Schmp. 20° , entstehen durch Einwirkung von Unterchlorigsäureestern (S. 146) auf conc. Cyankaliumlösung. Sie sind fest, besitzen einen eigenthümlichen stechenden Geruch und sind nicht unzersetzt destillirbar. Gegen

Alkalien sind sie sehr beständig, durch Säuren werden sie leicht zersetzt, unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäureestern und Chlorstickstoff.

Bromimidokohlensäureäthylester vgl. B. 26, 425.

Abkömmlinge des ψ -Harnstoffs.

Aethylenpseudo-harnstoff $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C:NH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C:NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{N} \end{array}$, entsteht

durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Bromäthylamin-bromhydrat und bildet ein nur schwierig erstarrendes Oel von basischem Charakter.

Propylen- ψ -harnstoff $\text{C}_3\text{H}_6:\text{CON}_2\text{H}_2$ entsteht ebenso aus Brompropylaminchlorhydrat, sowie auch aus *Allylharnstoff* (S. 391) durch HBr unter intramolecularer Atomverschiebung (B. 22, 2991).

Diamid- oder Hydrazin- und Diimid-Abkömmlinge der Kohlensäure. Semicarbazid, *Carbaminsäurehydrazid* $\text{NH}_2\text{CO.NH.NH}_2$, Schmp. 96° , entsteht 1) aus Harnstoff und Hydrazinhydrat bei 100° , 2) aus Hydrazinsulfat und Cyankalium, 3) aus Amidoguanidin (B. 27, 31, 56). Mit Benzaldehyd entsteht Benzalsemicarbazid $\text{NH}_2\text{CO.NHN}=\text{CH.C}_6\text{H}_5$, Schmp. 214° .

Carbazid, Carbohydrazid $\text{NH}_2\text{NH.CO.NH.NH}_2$, Schmp. $152-153^\circ$, aus Kohlensäureester und Hydrazinhydrat bei 100° (B. 27, 57). Dibenzalcarbohydrazid $\text{CO(NH.N}=\text{CHC}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 198° .

Hydrazodikohlensäureester, *Hydrazicarbonsäureester* $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO.NHNH.COOC}_2\text{H}_5$, Schmp. 130° , siedet gegen 250° unt. Zers. und entsteht aus Hydrazin und $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (B. 27, 773).

Hydrazodicarbonamid, *Hydrazoformamid* $\text{NH}_2\text{CONH.NH.CONH}_2$ schmilzt bei $244-245^\circ$ unter Zersetzung, es entsteht aus Kaliumcyanat und Salzen des Diamids oder Hydrazins: NH_2NH_2 . Es entsteht auch durch Erhitzen von Semicarbazid (B. 27, 57) und aus *Azodicarbonamid* $\text{NH}_2\text{CON}=\text{N.CONH}_2$ durch Reduction und geht durch Oxydation in letzteres über (A. 271, 127; B. 26, 405).

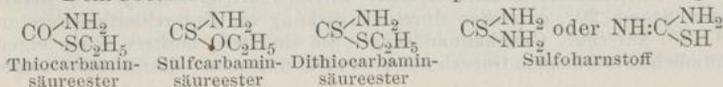
Azodicarbonsäure, *Azoameisensäure* $\text{CO}_2\text{H.N}=\text{N.CO}_2\text{H}$. Ihr Kaliumsalz zersetzt sich über 100° unter Verpuffung, bildet gelbe Nadelchen und entsteht aus dem Azodicarbonamid mit conc. Kalilauge. Es zersetzt sich in wässriger Lösung leicht in CO_2 , Kaliumcarbonat, Diamid und Stickstoff. Es ist nicht gelungen, aus ihr das noch unbekannt Diimid $\text{NH}=\text{NH}$ abzuscheiden. Diäthylester, Sdep. 106° (13 mm), orangegelbes Oel, entsteht aus dem Hydrazoester mit NO_3H .

Azodicarbonamid, *Azoformamid* $\text{NH}_2\text{CON}=\text{NCONH}_2$ bildet ein orangerothes Pulver und entsteht 1) durch Oxydation von *Hydrazodicarbonamid* mit Chromsäure, 2) aus *Azodicarbonamidin* $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ (S. 405) durch Kochen der wässrigen Lösung des Nitrates.

Hydroxylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO.NHOH}$, Schmp. $128-130^\circ$, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Er entsteht aus Hydroxylaminnitrat und Kaliumisocyanat (A. 182, 214).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Carbaminsäure und des Harnstoffs.

Dem Urethan und dem Harnstoff entsprechen die Verbindungen:



Bei dem Sulfoharnstoff sprechen manche Reactionen dafür, dass eine der nicht existenzfähigen Pseudoform des Harnstoffs (S. 395) analoge Formel seine Constitution ausdrückt.

Von der hypothetischen Imidothiocarbonsäure $\text{NH}:\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SH} \end{matrix}$ sind nur aromatische Abkömmlinge bekannt (s. *Phenylisothiourethan*), wenn nicht vielleicht die Alkylderivate der Thiocarbaminsäure auf diese Pseudoform zurückzuführen sind.

Thiocarbaminsäure, Carbaminthiolsäure $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$ ist in freiem Zustand nicht bekannt, ihr Ammoniumsalz $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SNH}_4 \end{matrix}$ entsteht beim Einleiten von COS in alkohol. Ammoniak. Farblose, an der Luft unbeständige Krystalle, die bei 130° in H_2S und Harnstoff zerfallen.

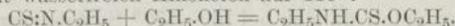
Thiocarbaminsäuremethylester $\text{NH}_2\text{CO.S.CH}_3$ oder $\text{NH}:\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SCH}_3 \end{matrix}$, Schmp. $95-98^\circ$, **Aethylester**, Schmp. 108° , sind in Wasser schwer löslich und entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak 1) auf *Dithiokohlensäureester* (S. 384), 2) auf Chlorkohlenthioisäureester, 3) beim Einleiten von HCl in die Lösung von Rhodankalium oder von Rhodanalkylen (B. 19, 1083) in Alkoholen neben Estern der Sulcarbaminsäure (J. pr. Ch. [2] 16, 358).

Aethylthiocarbaminsäureaethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH.CO.S.C}_2\text{H}_5$, Sdep. $204-208^\circ$, entsteht durch Vereinigung von Aethylisocyanat mit Aethylmercaptan.

Sulcarbaminsäure, Xanthogenaminsäure NH_2CSOH ist in Form ihrer Alkylabkömmlinge bekannt. Ihre Alkylester werden auch als Sulf- oder Thiourethane oder Xanthogenamide bezeichnet. Sie entstehen durch Einwirkung von alkoh. Ammoniak auf die Xanthogensäureester (S. 385):
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.CO.S.C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{CS.CO.C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$.

Methylester, Schmp. 43° , **Aethylester**, Schmp. 38° , sind in Wasser wenig löslich, zersetzen sich beim Erhitzen in Mercaptane, Cyansäure und Cyanursäure. Durch alkoholische Alkalien werden sie in Alkohole und Rhodansalze gespalten.

Alkylsulcarbaminsäureester entstehen aus den Senfölen beim Erhitzen mit wasserfreien Alkoholen auf 110° :

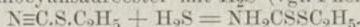


Sie bilden lauchartig riechende, unzersetztesiedende Flüssigkeiten, welche durch Alkalien oder Säuren in Alkohole, CO_2 , H_2S und Alkylamine zerlegt werden.

Aethylsulcarbaminsäureaethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH.CO.S.C}_2\text{H}_5$ siedet bei 204 bis 208° . **Allylsulcarbaminsäureaethylester** $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH.CO.S.C}_2\text{H}_5$, aus Allylsenfölen, siedet bei $210-215^\circ$.

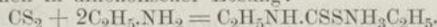
Dithiocarbaminsäure $\text{NH}_2\text{CS.SH}$ oder $\text{NH}=\text{C}(\text{SH})_2$ wird durch Zerlegung des Ammoniumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure als rüthliches Oel erhalten. Sie zersetzt sich leicht in Schwefelcyansäure CN.SH und Schwefelwasserstoff. Mit Wasser zerfällt sie in Cyansäure und $2\text{H}_2\text{S}$. Ihr Ammoniumsalz $\text{NH}_2\text{CS.SNH}_4$ entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff und bildet gelbliche Nadeln oder Prismen, es liefert mit α -halogenirten Ketonen: *Mercaptothiazole* (B. 26, R. 604).

Dithiocarbaminsäureester, Dithiourethane entstehen beim Erhitzen der Thiocyanäureester mit H_2S (vgl. Phenylthiocarbaminsäure):

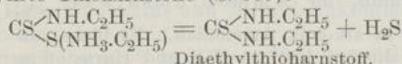


Sie sind in Alkohol und Aether löslich und werden durch alkoholisches Ammoniak in Rhodanammonium und Mercaptane gespalten. Aethylester Schmp. 41—42°. Propylester Schmp. 97°.

Alkyldithiocarbaminsäuren. Die Aminalsalze dieser Verbindungen entstehen beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit primären und secundären Aminen in alkoholischer Lösung:

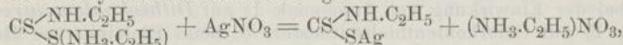


Erhitzt man die Aminalsalze der Aethylthiocarbaminsäure auf 110°, so entstehen dialkylierte Thioharnstoffe (S. 399):



Diaethylthioharnstoff.

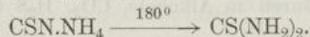
Erwärmt man die wässrige Lösung der mit primären Aminen (S. 165) gebildeten Salze mit Metallsalzen, wie $AgNO_3$, $FeCl_3$ oder $HgCl_2$, so werden Salze der Aethylthiocarbaminsäure gefällt:



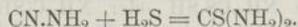
welche beim Kochen mit Wasser Senföle oder Isothiocyanäureester (S. 416) bilden. Die mit secundären Aminen gebildeten Salze geben keine Senföle (B. 8, 107).

Carbothialdin $NH_2CSSN(CH_2CH_3)_2$ entsteht beim Erhitzen des dithiocarbaminsauren Ammoniums mit Aldehyd, sowie beim Vermengen von CS_2 mit alkoholischem Aldehydammoniak (B. 11, 1383). Es bildet grosse glänzende Krystalle und zerfällt beim Kochen mit Säuren in NH_3 , CS_2 und Aldehyd.

Sulfoharnstoff, Thioharnstoff, Sulfocarbamid, Schwefelharnstoff $CS \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ oder $NH:C \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{array}$, Schmp. 172°, entsteht, wie 1869 Reynolds zuerst beobachtete (A. 150, 224) beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 170—180° (A. 179, 113), durch eine ähnliche Umlagerung wie Harnstoff (S. 389), die jedoch viel schwieriger erfolgt und unvollständig bleibt, da sich bei 160—170° Sulfoharnstoff wieder in Rhodanammonium umwandelt:



Ferner bildet sich Sulfoharnstoff durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart einer geringen Menge von Ammoniak (S. 390), oder von Rhodanammonium auf Cyanamid (B. 8, 26).



Der Sulfoharnstoff krystallisiert in dicken rhombischen Prismen, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether und kaltem Alkohol. Er zeigt einen bitteren Geschmack und neutrale Reaction.

Umwandlungen. 1) Mit Wasser auf 140° erhitzt, geht er

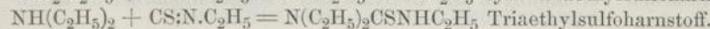
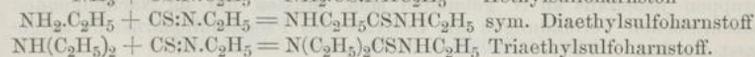
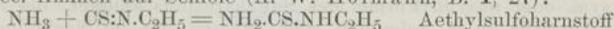
wieder in Schwefelcyanammonium über. 2) Beim Kochen mit Alkalien, mit Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt er sich nach der Gleichung: $\text{CSN}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$.

3) Durch Einwirkung von Silber-, Quecksilber- oder Bleioxyd und Wasser geht er bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanamid CN_2H_2 über; beim Kochen in Dicyandiamid (S. 405). 4) Durch Oxydation mit MnO_4K in kalter wässriger Lösung wird er in Harnstoff umgewandelt. 5) In salpetersaurer Lösung, oder durch H_2O_2 in oxalsaurer Lösung entstehen Salze des in freiem Zustande unbekanntes Disulfids $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{S}\cdot\text{S}(\text{NH})\text{C}\cdot\text{NH}_2$ (B. 24, R. 71). Ueber die Condensation des Thioharnstoffs mit Aldehydammoniaken s. B. 25, R. 676. Mit α -Chloraldehyden und α -Chlorketonen condensirt sich der Sulfoharnstoff zu *Amidothiazolen* (s. d.). Mit Benzoin erhitzt liefert er *aromatische Glyoxalinabkömmlinge* (s. d.).

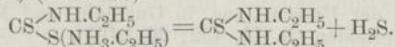
Constitution. Das Verhalten bei der Oxydation des Thioharnstoffs in saurer Lösung und einige andere Reactionen haben die Formel $\text{NH}:\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ anstatt der Diamidformel befürwortet (vgl. J. pr. Ch. [2] 47, 135). Möglicherweise hat der freie Thioharnstoff die symmetrische Formel, während sich seine Salze von der Pseudoform $\text{NH}:\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ ableiten (S. 46).

Schwefelharnstoff bildet mit 1 Aeq. der Säuren Salze. Das salpetersaure Salz $\text{CSN}_2\text{H}_4\cdot\text{NO}_3\text{H}$ bildet grosse Krystalle. Goldchlorid und Platinchlorid fallen aus der concentrirten Lösung rothe Doppelverbindungen. Silbernitrat fällt $\text{CSN}_2\text{H}_4\cdot\text{NO}_3\text{Ag}$ (B. 24, 3956, B. 25, R. 583). Ueber die Constitution der Metallsalze des Sulfoharnstoffs s. B. 17, 297.

Zusammengesetzte Alkyl-Sulfoharnstoffe, deren Alkylgruppen an Stickstoff gebunden sind, entstehen 1) durch Einwirkung von NH_3 , prim. und sec. Aminen auf Senföle (A. W. Hofmann, B. 1, 27):



2) Beim Erhitzen der Aminsalze der Alkyl-dithiocarbaminsäuren (B. 1, 25) (s. S. 398):

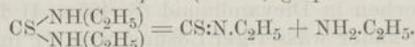


Monoethylsulfoharnstoff $\text{NH}_2\cdot\text{CSNHC}_2\text{H}_5$, Schmp. 113°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. **Sym. Diaethylsulfoharnstoff** $\text{CS}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 77°. **Unsym. Diaethylthioharnstoff**, Schmp. 169—170°. **Triethylthioharnstoff**, Schmp. 26°, Sdep. 205°. **Monomethylthioharnstoff**, Schmp. 119 bis 120°. **Sym. Dimethylthioharnstoff**, Schmp. 49—50° (B. 24, 2729). **Unsym. Dimethylthioharnstoff** $\text{NH}_2\text{CSN}(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 159° (B. 26, 2505). **Propylthioharnstoffe** s. B. 23, 286; 26, R. 87.

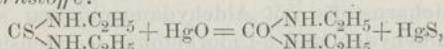
Allylsulfoharnstoff, *Thiosinamin* $\text{NH}_2\text{CSNHC}_3\text{H}_5$, Schmp. 74°, entsteht aus Senföle (S. 417) und Ammoniak. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Kochen mit HgO oder Bleioxydhydrat geht

er in *Allylcyanamid* oder *Sinamin* (S. 419) über, welches sich zu *Triallylmelamin* polymerisirt. Durch Bromwasserstoff wird er in den isomeren *Propylen-pseudothioharnstoff* (s. u.) übergeführt.

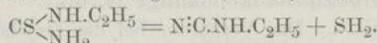
Umwandlungen der Alkylsulfoharnstoffe. 1) Bei der Destillation mit P_2O_5 oder beim Erhitzen in HCl Gas werden die Sulfoharnstoffe wieder in Amine und *Senföle* (S. 416) gespalten:



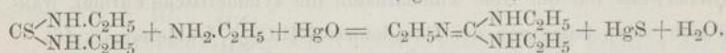
2) Erhitzt man die alkylirten Sulfoharnstoffe mit Wasser und Quecksilberoxyd oder Bleioxyd, so wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt. a) Diejenigen, welche zwei Alkyle enthalten, geben hierbei die entsprechenden *Harnstoffe*:



während b) die Monoderivate durch Abspaltung von SH_2 in alkylirte *Cyanamide* und *Melamine* übergehen (S. 418, 419):



3) Erwärmt man die dialkylirten Sulfoharnstoffe mit Quecksilberoxyd und Aminen, so wird Sauerstoff durch die Imidgruppe NH ausgetauscht und es entstehen *Guanidinderivate* (vgl. S. 402):



In Betreff der Constitution der Dialkylsulfoharnstoffe vgl. Diphenylsulfoharnstoff und B. 23, 271.

Aethylen-sulfoharnstoff $CS \begin{array}{l} \text{NHCH}_2 \\ \text{NHCH}_2 \end{array}$, Schmp. 195°, entsteht aus Aethylen-diamin mit Schwefelkohlenstoff (B. 5, 242).

Abkömmlinge des Pseudosulfoharnstoffs. Während bei den oben beschriebenen Alkylderivaten des Sulfoharnstoffs, einerlei ob man sie von der sym. oder unsym. Formel des Sulfoharnstoffs ableitet, die Alkylgruppen jedenfalls an N gebunden sind, müssen die im Nachfolgenden beschriebenen Verbindungen als Derivate des Pseudosulfoharnstoffs aufgefasst werden.

Alkylderivate des Pseudosulfoharnstoffs entstehen durch Addition von Jodalkylen an Thioharnstoffe. Dass in ihnen die Alkylgruppe an S gebunden ist, folgt aus der Umwandlung in Guanidin und Mercaptane, die sie mit Ammoniak erleiden (B. 11, 492; 23, 2195).

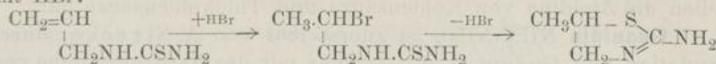
Alkylderivate des Pseudosulfoharnstoffs.

Aethylen-pseudothioharnstoff $\text{NH}:\text{C} \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}_2 \\ \text{NH}.\text{CH}_2 \end{array}$, oder wahrscheinlicher

$\text{NH}_2.\text{C} \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}_2 \\ \text{N}.\text{CH}_2 \end{array}$, Schmp. 85°, entsteht aus Bromäthylamin-bromhydrat mit Rhodankalium. Er stellt eine stark alkalisch reagierende Base dar, die gut kristallisierende Salze bildet (B. 22, 1141, 2984; 24, 260).

Propylen-pseudothioharnstoff $\text{NH}_2.\text{C} \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}.\text{CH}_3 \\ \text{N}.\text{CH}_2 \end{array}$ ölförmig, entsteht wie

die vorhergehende Verbindung, aber auch aus Allylthioharnstoff (S. 399) mit HBr:



Acetyl-pseudosulfoharnstoff $\text{NH}:\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{SCO.CH}_3 \end{array}$, Schmp. 165⁰, entsteht

1) aus Thioharnstoff beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, 2) aus Cyanamid (Carbodiimid S. 418) und *Thioessigsäure*. Die zweite Bildungsweise spricht dafür, dass in der Verbindung ein Derivat des Pseudosulfoharnstoffs vorliegt.

Pseudothio- oder -sulphydantoïn $\text{NH}:\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH.CO} \\ \diagdown \text{S}-\text{CH}_2 \end{array}$, entsteht aus Sulfoharnstoff und Monocholessigsäure (A. 166, 383) und wurde früher für das wahre Thiohydantoïn $\text{CS} \begin{array}{l} \diagup \text{NH.CO} \\ \diagdown \text{NH.CH}_2 \end{array}$ gehalten. Allein seine Bildung aus Thioglycolsäure (S. 342) und Cyanamid, sowie seine Spaltung beim Erhitzen mit Barytwasser in *Thioglycolsäure* und Dicyandiamid beweisen, dass ein Pseudosulfoharnstoff-Abkömmling vorliegt, der den in den *Thiazolderivaten* vorkommenden Ring (S. 415) enthält (B. 12, 1385, 1588).

Das Pseudosulphydantoïn krystallisiert in langen, gegen 200⁰ sich zersetzenden Nadeln. Beim Kochen mit Säuren wird es unter Abspaltung von NH₃ in die sog. *Senfölessigsäure* $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH.CO} \\ \diagdown \text{S}-\text{CH}_2 \end{array}$ umgewandelt (S. 416).

Hydrazinabkömmlinge des Thioharnstoffs.

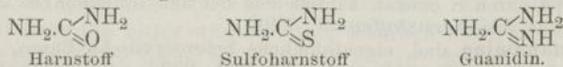
Hydrazodicarbonsäurethiamid NH₂CS.NH.NH.CS.NH₂, Schmp. 208⁰, entsteht durch Kochen einer Lösung von Hydrazinsulfat und Rhodanammion (B. 26, 2877). Methylthiosemicarbazid CH₃NH.CSNHNH₂, Schmp. 137⁰. For-

mylthiosemicarbazid $\begin{array}{c} \text{NH.NH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{NH}:\text{C}:\text{S} \quad \text{CHO} \end{array}$, Schmp. 167⁰, liefert mit Acetylchlorid

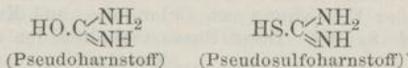
Methylimidothiodiazolin $\begin{array}{c} \text{NH.N} \\ | \\ \text{CH}_3\text{N}:\text{C}:\text{S}-\text{CH} \end{array}$, Schmp. 245⁰ (B. 27, 622).

Guanidin und seine Abkömmlinge.

In den nächsten genetischen Beziehungen zu Orthokohlensäureester, Harnstoff und Sulfoharnstoff einerseits und zu Cyanamid andererseits steht das Guanidin (S. 378). Eine Reihe von Reactionen verknüpfen die genannten Kohlensäure-Abkömmlinge miteinander. Das Guanidin gehört zu den Amidinen und kann als Amidin der Amidokohlensäure aufgefasst werden:

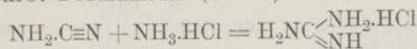


Die Pseudoformen von Harnstoff und Thioharnstoff:

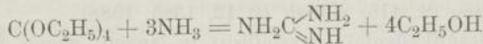
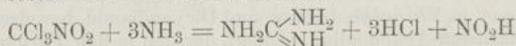


die in Form verschiedener Abkömmlinge bekannt geworden sind, stellen die Amidine von Kohlensäure und Thiokohlensäure dar.

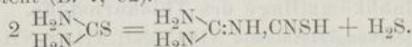
Guanidin $\text{NH:C}(\text{NH}_2)_2$ ist zuerst 1861 von A. Strecker durch Oxydation von *Guanin* (s. d.) — einer mit der Harnsäure nahe verwandten, im Guano vorkommenden Verbindung — mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten worden. Es ist ferner wichtig als Grundkörper, von dem sich das Kreatin ableitet. Künstlich entsteht es 1) durch Erhitzen von Jodecyan mit NH_3 oder *Cyanamid* (S. 418) mit Salmiak in alkoholischer Lösung bei 100° , ähnlich wie sich aus Blausäure: Formamidin (S. 229) bildet:



2) Wird es durch Erhitzen von *Chlorpikrin* (S. 380) oder 3) *Orthokohlensäureester* mit Ammoniak erhalten:



4) Man gewinnt das Guanidin am leichtesten aus seinem Rhodansalz, welches durch längeres Erhitzen von Rhodanammonium auf $180\text{--}190^\circ$ erhalten wird und durch weitere Umwandlung des zunächst gebildeten Thioharnstoffs entsteht (B. 7, 92).



Das Guanidin bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Durch Barytwasser wird es in Harnstoff umgewandelt.

Salze. Das Guanidin ist eine starke Base, die an der Luft Kohlensäure absorbiert und mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet. Das Nitrat $\text{CN}_3\text{H}_5\text{NO}_3\text{H}$ bildet grosse, in Wasser schwer lösliche Blätter. Das HCl Salz $\text{CN}_3\text{H}_5\text{HCl}$ giebt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz. Das Carbonat $(\text{CN}_3\text{H}_5)_2\text{CO}_3\text{H}_2$ bildet quadratische Säulen und reagiert alkalisch. Das Rhodansalz $\text{CN}_3\text{H}_5\text{HSCN}$ krystallisiert in grossen Blättern, die bei 118° schmelzen.

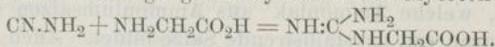
Alkylguanidine entstehen 1) beim Erhitzen von Cyanamid mit den Chlorhydraten primärer Amine, z. B. $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$: **Methylguanidin**; 2) beim Kochen sym. Dialkylthioharnstoffe (S. 399) mit einer alkoholischen Aethylaminlösung und Quecksilberoxyd (B. 2, 601): **Triäthylguanidin**. Umgekehrt wird aus den alkylirten Guanidinen beim Erhitzen mit CS_2 die NH Gruppe durch S ersetzt, ähnlich wie bei den Amidinen S. 265, unter Bildung von **Thioharnstoffen** (S. 399).

Guanamine sind eigenthümliche heterocyclische Basen, die beim Erhitzen fettsaurer Guanidinsalze auf $220\text{--}230^\circ$ unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak entstehen (Nencki, B. 9, 228). Das Formoguanamin bildet sich auch bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge (B. 25, 535) auf **Biguanid** (S. 405). Diese Basen enthalten den auch in den Cyanurverbindungen angenommenen Ring $\text{C}\overset{\text{N}=\text{C}}{\underset{=\text{N}-\text{C}}{\text{N}}}$.

Formoguanamin $\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{N}=\text{C}(\text{NH}_2) \\ \diagdown \text{N}-\text{C}(\text{NH}_2) \end{array} \text{N}$, schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung. Acetguanamin $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}=\text{C}(\text{NH}_2) \\ \diagdown \text{N}-\text{C}(\text{NH}_2) \end{array} \text{N}$, Schmp. 265°.

Guanide der Oxy Säuren. Die den Ureiden der Glycolsäure, der *Hydantoin Säure* und dem *Hydantoin* entsprechenden Guanidinabkömmlinge sind bekannt. Es gehören zu ihnen die ihrer physiologischen Bedeutung wegen wichtigen Verbindungen Kreatin und Kreatinin.

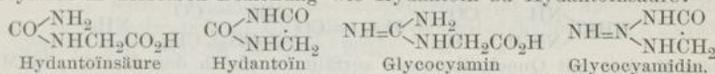
Glycoeyamin, Guanidin-essigsäure $\text{NH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ entsteht durch unmittelbare Vereinigung von Cyanamid mit Glycocoll:



Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es bildet mit Säuren und mit Basen Salze.

β -Guanidinpropionsäure, *Alakreatin* $\text{CN}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Krystalle, die sich gegen 205° zersetzen. α -Guanidinpropionsäure schmilzt gegen 180°.

Glycoeyamidin, Glycolylguanidin $\text{NH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NHCO} \\ \diagdown \text{NHCH}_2 \end{array}$, steht zum Glycoeyamin in derselben Beziehung wie Hydantoin zu Hydantoin Säure:

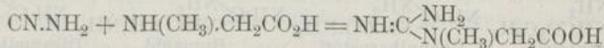


Das Glycoeyamidin entsteht beim Erhitzen von Glycoeyaminchlorhydrat auf 160°.

Kreatin, Methylglycoeyamin, Methylguanidin-essigsäure

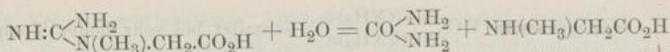
$\text{NH}:\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ wurde 1834 von Chevreul in der Fleischbrühe

(*zobas* Fleisch) entdeckt, aber erst 1847 von Liebig in seiner klassischen Arbeit: „Ueber die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches“ eingehender untersucht (A. 62, 257). Es findet sich namentlich im Muskelsaft und kann aus dem Fleischextract dargestellt werden. Synthetisch wurde das Kreatin von J. Volhard 1869 durch Vereinigung von *Sarkosin* (S. 350) mit Cyanamid gewonnen:

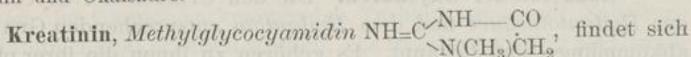


Das Kreatin krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in glänzenden Prismen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Es reagirt neutral, schmeckt schwach bitter und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; in Alkohol ist es sehr schwer löslich. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze.

1) Beim Erwärmen mit Säuren geht es unter Ausscheidung von Wasser in Kreatinin über. 2) Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin:

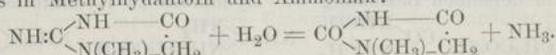


Zugleich entsteht hierbei unter Entwicklung von Ammoniak Methylhydantoïn. 3) Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt das Kreatin in Methylguanidin und Oxalsäure.



fast stets im Harn (gegen 0,25 pct.) und entsteht leicht aus Kreatin beim Eindampfen der wässerigen Lösung, namentlich bei Gegenwart von Säuren. Es krystallisirt in rhombischen Prismen und ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich als Kreatin. Es ist eine starke Base, welche Ammoniak aus Ammoniumsalzen ausscheidet, und mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet. Auch mit einigen Salzen geht es Verbindungen ein. Besonders charakteristisch ist die Verbindung mit Zinkchlorid $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$, welche aus Kreatininlösungen durch Zinkchlorid als schwer lösliches krystallinisches Pulver gefällt wird.

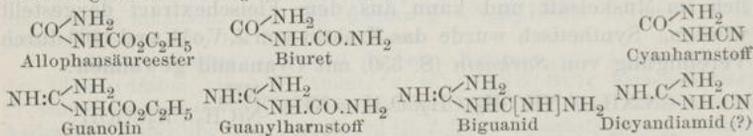
1) Durch Einwirkung von Basen geht das Kreatinin unter Wasseraufnahme leicht wieder in Kreatin über. 2) Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Methylhydantoïn und Ammoniak:



Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt es, gleich dem Kreatin, in Methylguanidin und Oxalsäure.

Erhitzt man Kreatinin mit alkoholischem Aethyljodid, so entsteht das Ammoniumjodid des Aethylkreatinins $\text{C}_4\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_3\text{O} \cdot \text{J}$, welches durch Silberoxyd in die Ammoniumbase $\text{C}_4\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_3\text{O} \cdot \text{OH}$ übergeführt wird.

Guaneide der Kohlensäure. Abkömmlinge des nicht bekannten und wohl nicht existenzfähigen Guaneids der Kohlensäure sind: das Guanolin, der Guanylharnstoff, das Biguanid und wahrscheinlich das Dicyandiamid, die dem *Allophansäureester* (S. 394), dem *Biuret* (S. 395), beziehungsweise dem *Cyanharnstoff* (S. 395) entsprechen:



Guanolin, *Guanidokohlensäureester* $\text{NH:} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, schmilzt wasserfrei bei 114–115°. Es entsteht aus dem Einwirkungsproduct von Chlorkohlensäureester auf Guanidin, dem bei 162° schmelzenden **Guanidodikohlensäureäthylester** $\text{NH:} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit alkoholischem Ammoniak (B. 7, 1588).

Guanylharnstoff, *Dicyandiamidin* $\text{NH:} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CONH}_2$ ist ein krystal-

linischer, stark basischer Körper, der 1) durch Einwirkung verdünnter Säuren auf sein Nitril, das Dicyandiamid, oder auf Cyanamid selbst, und 2) durch Schmelzen eines Guanidinsalzes mit Harnstoff erhalten wird (B. 7, 446). Er bildet eine charakteristische rothe Kupferverbindung. Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt er in Harnstoff, CO_2 und 2NH_3 (B. 20, 68).

Biguanid, Guanylguanidin $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2 \end{matrix}$ entsteht 1) aus Guanidinchlorhydrat durch Erhitzen auf $180-185^\circ$, 2) aus Cyanguanidin durch Erhitzen mit Salmiak. Es ist eine stark alkalische Base, die eine charakteristische rothe Kupferverbindung bildet. Mit Chloroform und Alkalilauge geht es in *Formoguanamin* (S. 402) über.

Dicyandiamid, Param, Cyanguanidin $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH.CN} \end{matrix}$ Schmp. 205° , entsteht durch Polymerisation bei längerem Stehen oder beim Eindampfen einer Cyanamidlösung. Mit Ammoniak geht es in Biguanid, mit verdünnten Säuren in Guanylharnstoff über. Man schrieb dieser Verbindung früher die Formel $\text{NH}_2.\text{C}\begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix}.\text{C}.\text{NH}_2$ oder $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix}:\text{C}:\text{NH}$ zu. Sein Verhalten gegen Piperidin, mit dem es in einen *Biguanid*abkömmling übergeht, befürwortet die Cyanamidinformel (B. 24, 899; 25, 525).

Nitroguanidin und seine Umwandlungsproducte.

Das Nitroguanidin ist das Ausgangsmaterial für die Gewinnung einer Reihe merkwürdiger Guanidin- und Harnstoffabkömmlinge (Thiele, A. 270, 1; 273, 133; B. 26, 2598, 2645).

Nitroguanidin $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NHNO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, Schmp. 230° , entsteht beim Behandeln von Guanidin mit Salpeter-Schwefelsäure. In kaltem Wasser ist es schwer löslich; leichter löst es sich in heissem Wasser, reichlich seines schwach sauren Charakters halber in Alkalien.

Nitrosoguanidin $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NH.NO} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ (?) entsteht aus Nitroguanidin durch Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure. Es bildet gelbe Nadeln, die bei $160-165^\circ$ verpuffen.

Amidoguanidin $\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NHNH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ bildet sich bei der Reduction von Nitro- und Nitrosoguanidin mit Zinkstaub und Essigsäure. Kocht man das in freiem Zustande leicht zersetzliche Amidoguanidin, dann zerfällt es unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid (S. 396) in Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin, das man auf diesem Weg bequem bereiten kann:

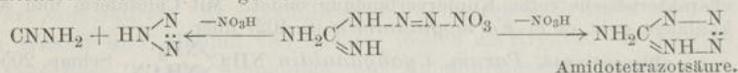
$$\text{NH}:\text{C}\begin{matrix} \text{NHNH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} (\text{CO}\begin{matrix} \text{NHNH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CO}_2 + \begin{matrix} \text{NH}_2\text{NH}_2 \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$$

Amidomethyltriazol $\text{NH}_2\text{C}\begin{matrix} \text{NH.N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{---} \ddot{\text{C}}.\text{CH}_3$ (?) Schmp. 148° , entsteht aus Acetylamidoguanidinnitrat mit Soda.

Azodicarbonamidin $\text{NH}_2\text{C}\begin{matrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix}$ entsteht als Nitrat durch Oxydation von Amidoguanidinnitrat mit MnO_4K . Das Azonitrat bildet ein gelbes, schwer lösliches, bei $180-184^\circ$ verpuffendes Krystallpulver, das beim Kochen mit Wasser in Azodicarbonamid (S. 396) übergeht.

Hydrazodicarbonamidin $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{--NH--NH--} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ entsteht als Nitrat durch Reduktion des Azodicarbonamidnitrats mit H_2S .

Diazoguanidinnitrat $\text{NH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{--N=N--NO}_3$, Schmp. 129°, farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche Krystalle. Es wird durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die salpetersaure Lösung von Amidoguanidinnitrat erhalten. Durch Natronlauge wird es in *Cyanamid* und Stickstoffwasserstoffsäure, durch Säuren ausserdem zum Theil in *Amidotetrazotsäure* umgewandelt:



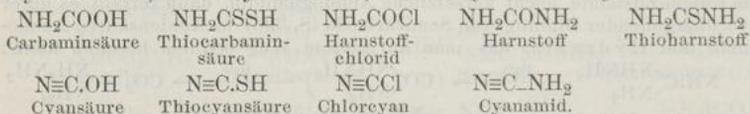
Amidotetrazotsäure $\text{NH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$, Schmp. 203°, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Amidotetrazotsäure ist eine einbasische Säure. Ihr Silbersalz $\text{CH}_2\text{N}_5\text{Ag}$ ist schwer löslich. Ihr Chlorhydrat wird durch Wasser zersetzt.

Azotetrazol $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{--NH--} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{--N=N--} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ entsteht durch Oxydation von Amidotetrazotsäure mit Kaliumpermanganat.

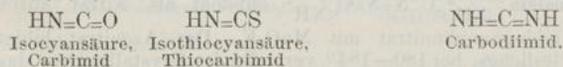
Isocyanatetrabromid oder *Tetrabromformalazin* $\text{Br}_2\text{C}=\text{N}_2=\text{CBr}_2$, Schmp. 42°, bildet sich bei der Behandlung von Hydrazotetrazol, dem Reduktionsproduct von Azotetrazol mit Brom (B. 26, 2645). Mit Alkalien scheint das Isocyanatetrabromid: i-Cyanoxyd $\text{CO}=\text{N}_2=\text{CO}$ (?) oder ein Polymeres zu liefern; ist ein oxydirbarer Körper wie Alkohol zugegen, so scheint Isocyan: $\text{C}=\text{N}_2=\text{C}$ (?) aufzutreten, ein stark nach Isonitril riechender Körper.

Die Nitrile und Imide der Kohlensäure und Thiokohlensäure.

In nächstem, systematischen und genetischen Zusammenhang mit der *Carbaminsäure*, der *Thiocarbaminsäure*, dem *Harnstoffchlorid* und dem *Harnstoff*, sowie dem *Thioharnstoff* stehen die Nitrile: *Cyansäure*, *Thiocyansäure*, *Chlore cyan* und *Cyanamid*:



Den empirischen Formeln der Cyansäure CNOH , der Thiocyansäure CNSH und des Cyanamids CN_2H_2 entspricht noch je eine andere Strukturformel:



Es sind in der That Alkylabkömmlinge bekannt, die den bei-

den Formeln für jede dieser Substanzen entsprechen und von denen die Isothiocyansäureester oder **Senföle** hervorzuheben sind. Allein die Constitution der freien Cyansäure und des Cyanamids ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, während man der Thio- cyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure allgemein die normale Formel $N\equiv C\text{--}SH$ zuschreibt.

Besonders bemerkenswerth ist die ausserordentliche Neigung der Cyansäure und des Cyanamides zur Polymerisation. Nach Erfahrungen bei anderen Körperklassen spricht dies für eine möglichst unsymmetrische Constitution, also für die normalen Cyanformeln der sich polymerisirenden Verbindungen. Je unsymmetrischer ungesättigte Verbindungen gebaut sind, um so grösser ist ihre Neigung sich zu polymerisiren zu symmetrischer gebauten, meist ringförmigen Atomgebilden (S. 107).

Im Anschluss an die einfachen Abkömmlinge der Cyansäure werden die zugehörigen trimolecularen Polymeren abgehandelt. Zu den Cyansäure- und Cyanursäurederivaten wird die ebenfalls mit der Cyansäure polymere Knallsäure gestellt, obgleich neuere Forschungen dafür sprechen, dass die Knallsäure auf das Glyoxal (S. 412) oder die Oxalsäure (S. 413) systematisch zurückzuführen ist.

Zahlreiche Verbindungen, welche die Cyangruppe enthalten, sind in anderen Abschnitten als Nitrile von Carbonsäuren (S. 261, 429, 432), Oxy- und Ketoncarbonsäuren (S. 344, 364) beschrieben. Die einfachste Verbindung, der *Cyanwasserstoff* oder die *Blausäure* (S. 224) ist bei der Ameisensäure abgehandelt. Zu der Blausäure verhält sich die Cyansäure wie die Kohlensäure zu der Ameisensäure.

Sauerstoffverbindungen des Cyans, ihre Isomeren und Polymeren.

Cyansäure $N\equiv C.OH$, wird durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure gewonnen, indem man die übergehenden Dämpfe in einer stark gekühlten Vorlage condensirt. Sie ist nur unter 0° beständig und bildet eine bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, die stark sauer reagirt und sehr stechend nach Eisessig riecht; auf der Haut erzeugt sie Blasen. Die wässerige Lösung zersetzt sich über 0° rasch in Kohlendioxyd und Ammoniak: $CONH + H_2O = CO_2 + NH_3$. Bei 0° wandelt sich die flüssige Cyansäure ziemlich rasch in das polymere Cyamelid um, eine weisse porzellanartige Masse, welche in Wasser unlöslich ist und beim Destilliren wieder in Cyansäure übergeht. Ueber 0° erfolgt die Umwandlung von flüssiger Cyansäure in Cyamelid unter explosionsartigem Aufkochen (vgl. Formaldehyd S. 192). In Alkoholen löst sich die Cyansäure zu Allophansäureestern (S. 394).

Kaliumcyanat, *gewöhnliches cyansaures Kalium*, auch *Kaliumisocyanat* genannt N:C:OK oder O:C:NK entsteht durch Oxydation von Cyankalium (S. 227) an der Luft oder mittelst eines Oxydationsmittels wie Bleioxyd, Mennige, Kaliumpermanganat oder Natriumhypochlorid (B. 26, R. 779). Am bequemsten erhitzt man kleine Portionen (3–5 g) eines innigen Gemenges von 100 Th. Ferrocyankalium und 75 Th. Kaliumdichromat in einer eisernen Schale, wobei sich kein NH_3 entwickeln darf (B. 26, 2438). Es entsteht auch beim Einleiten von Dicyan oder Cyanchlorid in Kalilauge (B. 13, 2201). Es krystallisirt in glänzenden, dem Kaliumchlorat ähnlichen Blättchen oder in quadratischen Tafeln (B. 27, 837) und löst sich leicht in kaltem Wasser, schwieriger in heissem Alkohol. In wässriger Lösung zersetzt es sich rasch in Ammoniak und Kaliumcarbonat.

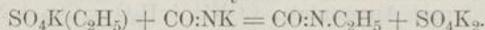
In den wässrigen Lösungen der Salze der Schwermetalle bringt Kaliumcyanat Niederschläge der entsprechenden Metalleyanate hervor; das Blei, Silber- und Quecksilberoxydulsalz sind weiss, das Kupferoxydulsalz ist grün gefärbt. Die Umsetzungen des Kaliumsalzes mit Aethylsulfat und des Silbersalzes mit Jodaethyl zu Estern der Isocyanensäure befrworten die Formeln: O:C:NK und O:C:NAg .

Ammoniumcyanat CN.O.NH_4 oder $\text{CO:N(NH}_4)$ bildet sich beim Zusammentreten von Cyansäuredämpfen mit trockenem Ammoniak als ein weisses krystallinisches Pulver. Durch Kalilauge wird es in Kaliumisocyanat und Ammoniak zerlegt. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung geht es in den isomeren *Harnstoff* (S. 389) über. In gleicher Weise verwandeln sich die cyansauren Salze der primären und secundären Amine in alkylierte Harnstoffe, während die Salze der tertiären Amine unverändert bleiben.

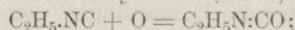
Ester der normalen Cyansäure (*Cyanaetholine*), die noch nicht in reinem Zustande erhalten wurden, entstehen bei der Einwirkung von Chloreyan auf Natriumalkoholate.

Cyansäureaethylester, *Cyanaetholin* $\text{CN.O.C}_2\text{H}_5$ bildet ein farbloses Oel, vom spec. Gew. 1,127 bei 15° . Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht unzersetzt flüchtig. Beim Aufbewahren geht er in den polymeren festen *Cyanursäureaethylester* (S. 410) über.

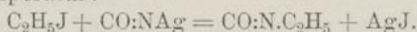
Isocyansäureester, Alkylcarbimide oder Alkylcyanate wurden 1848 von Würtz 1) durch Destillation von alkylschwefelsauren Alkalisalzen mit Kaliumcyanat zuerst erhalten:



Zugleich entstehen hierbei durch Polymerisation in grösserer Menge Ester der Isocyanursäure. 2) Die Isocyanäureester bilden sich ferner bei der Oxydation der Carbylamine (S. 232) mit Quecksilberoxyd:



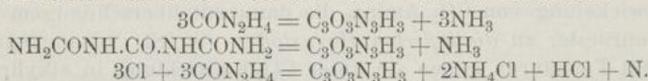
und 3) durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Alkyljodide bei niederer Temperatur:



Die gewöhnliche Cyanursäure ist wahrscheinlich nach der Formel 1) constituirt, da durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Cyanurbromid $C_3N_3Br_3$, wie auch von Alkyljodiden auf gew. cyanursaures Silber Ester der normalen Cyanursäure gebildet werden (S. 410). Die Isocyanursäure (nach der Formel 2) ist in freiem Zustande nicht bekannt. Beim Verseifen der Isocyanursäureester (S. 411), die nach der Carbimidformel 2 constituirt sind, wird stets gew. Cyanursäure erhalten (B. 20, 1056).

Cyanursäure $\begin{array}{c} HO:C:N—C.OH \\ | \\ N:C(OH).N \end{array}$ wurde bereits von Scheele

bei der trocknen Destillation der Harnsäure beobachtet. Sie entsteht 1) aus Tricyanchlorid $C_3N_3Cl_3$ oder Tricyanbromid (B. 16, 2893) beim Erhitzen mit Wasser auf $120-130^\circ$ oder Alkalien. 2) Fügt man zu der Lösung von cyansaurem Kalium verdünnte Essigsäure, so scheidet sich allmählich primäres cyanursaures Kalium $C_3N_3O_3H_2K$ ab, aus welchem durch Mineralsäuren Cyanursäure dargestellt werden kann. 3) Ferner bildet sich Cyanursäure a) beim Erhitzen von Harnstoff b) sowie von Carbonyldiharnstoff (S. 395), c) beim Leiten von Chlor über $130-140^\circ$ warmen Harnstoff:



Die Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$ krystallisirt aus Wasser in grossen, rhombischen Prismen. Sie löst sich in 40 Th. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Beim Kochen mit Säuren wird sie in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Bei der Destillation zerfällt sie in Cyansäure. Mit PCl_5 geht sie in Tricyanchlorid über.

Besonders charakteristisch ist das Trinatriumsalz der dreibasischen Cyanursäure.

Normale Cyanursäureester entstehen 1) durch Polymerisirung der normalen Cyansäureester (Cyanaetholine) bei längerem Stehen und bilden sich daher neben den Cyanaetholinen bei deren Darstellung durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumalkoholate. 2) Leichter gewinnt man sie durch Einwirkung von Cyanurechlorid oder -bromid auf Natriumalkoholate (B. 18, 3263; 19, 2063). 3) Ferner entstehen die normalen Cyanursäureester durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercyanurat $C_3N_3(OAg)_3$ bei 100° .

Cyanursäuremethylester, Schmp. 135° , Sdep. 263° . **Cyanursäureäthylester**, Schmp. 29° , Sdep. 275° .

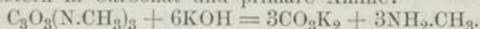
Durch Erwärmen mit Alkalien werden die normalen Cyanursäureester in Cyanursäure und Alkohol gespalten. Sie addiren 6 Atome Br. PCl_5 führt sie in Cyanurechlorid über. Beim Kochen verwandeln sie sich allmählich in Isocyanursäureester.

Durch partielles Verseifen der normalen Cyanursäureester mit Alkalien oder Barytwasser entstehen normale Dialkylcyanursäuren, welche sich beim Erhitzen in Dialkylisocyanursäuren umlagern (B. 19, 2067):

Dimethylcyanursäure $C_3N_3(OCH_3)_2OH$, Schmp. 160—180° in **Dimethylisocyanursäure**, Schmp. 222°.

Cyanurtriacetat $C_3N_3(OCOCH_3)_3$, schmilzt unter Zersetzung bei 170° und entsteht aus Silbercyanurat und Acetylchlorid.

Isocyanursäureester, Tricarbimidester $C_3O_3(NCH_3)_3$, entstehen 1) neben den Isocyanursäureestern bei deren Darstellung durch Destillation von cyansaurem Kalium mit aetherschwefelsauren Salzen (S. 408). 2) Ferner entstehen sie leicht durch moleculare Umlagerung der isomeren Cyanursäureester beim Erhitzen, und werden daher neben den letzteren oder an Stelle derselben bei energischen Reactionen gebildet, so beim Destilliren von cyanursaurem Kalium mit ätherschwefelsauren Salzen oder von cyanursaurem Silber mit Alkyljodiden (S. 410). Die Isocyanursäureester sind krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Körper, die unzersezt destilliren. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie, ähnlich den Isocyanursäureestern in Carbonat und primäre Amine:



Isocyanursäure-methylester, Methyltricarbimid $C_3O_3(NCH_3)_3$, Schmp. 176°, Sdep. 296°. **Isocyanursäureaethylester**, Schmp. 95°, Sdep. 276°, mit Wasserdampf flüchtig.

Dialkylisocyanursäuren s. o. bei Dimethylcyanursäure.

Halogenverbindungen des Cyans und ihre Polymeren.

Die Cyanhalogene sind einerseits als Chlorid, Bromid und Jodid der Cyansäure, andererseits als Nitrile der nicht existenzfähigen Chlor-, Brom- und Jodkohlenäure aufzufassen:



Die Halogenverbindungen des Cyans entstehen durch Einwirkung der Halogene auf Metalcyanide: Quecksilbercyanid und auf wässrige Blausäure. Das Chlorid und das Bromid vermögen sich zu Tricyaniden zu condensiren, in denen die Tricyangruppe $C_3N_3 =$

$\begin{array}{c} \text{—C—N—C—} \\ | \quad \quad | \\ \text{N=C—N} \end{array}$ anzunehmen ist, das Radical der Cyanursäure.

Cyanchlorid CNCl, Schmp. —5°, Sdep. +15°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf wässrige Blausäure, oder auf eine wässrige Quecksilbercyanidlösung. Beim Aufbewahren geht es in **Cyanurchlorid** (S. 412) über. Mit NH₃ bildet es NH₄Cl und Cyanamid CN.NH₂. In Alkalien löst es sich unter Bildung von Metallchloriden und isocyanursäuren Salzen.

Cyanbromid CNBr, Schmp. 52°, Sdep. 61°.

Cyanjodid CNJ, sublimirt bei 45° ohne zu schmelzen in glänzenden, weissen Nadeln.

In Wasser sind diese Verbindungen nur wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Dämpfe besitzen einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und wirken äusserst giftig.

Cyanurhalogenide gehen durch Erhitzen mit Wasser in Cyanursäure über.

Tricyanchlorid, Cyanurchlorid, festes Chlorcyan $\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{N}=\text{CCl} \\ \text{N}-\text{CCl}=\text{N} \end{array}$ Schmp.

146°, Sdep. 190°, bildet sich 1) beim Aufbewahren von flüssigem Chlorcyan in zugeschmolzenen Röhren. Direct entsteht es 2) beim Einleiten von Chlor in eine ätherische Lösung von Cyanwasserstoff oder in wasserfreien Cyanwasserstoff bei directem Sonnenlicht (B. 19, 2056). 3) Ferner bei der Destillation von Cyanursäure $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$ mit Phosphopentachlorid (A. 116, 357). Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wird es in HCl und Cyanursäure zerlegt (B. 19, R. 599).

Cyanurbromid $\text{C}_3\text{N}_3\text{Br}_3$, schmilzt über 300° und ist bei höherer Temperatur flüchtig. Entsteht 1) aus Bromcyan bei Gegenwart von etwas Brom, oder 2) beim Erhitzen der ätherischen Lösung von Bromcyan auf 130–140°. Leichter wird es durch Erhitzen von trockenem gelbem oder rothem Blutlaugensalz mit Brom auf 250° (B. 16, 2893), oder durch Einleiten von HBr in eine ätherische CNBr Lösung (B. 18, 3262) erhalten.

Cyanurjodid $\text{C}_3\text{N}_3\text{J}_3$, dunkelbraunes unlösliches Pulver, entsteht durch Einwirkung von HJ Säure auf Cyanurchlorid. Beim Erhitzen auf 200° zerfällt es glatt in Jod und Paracyan $(\text{CN})_n$ (B. 19, R. 599).

Anhang: Knallsäure und Fulminursäure.

Die Salze der in freiem Zustand nicht existenzfähigen Knallsäure ($\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2?$) haben dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Salze der Cyansäure; eines der ersten Beispiele isomerer Verbindungen (Liebig 1823). Die Constitution der Knallsäure ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Kekulé (A. 101, 200) fasste sie als Nitroacetonitril $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{CN}$ auf. Von anderen für die Knallsäure aufgestellten Formeln seien die von Steiner (B. 16, 2419)

$\begin{array}{c} \text{C}=\text{N}.\text{OH} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{N}.\text{OH} \end{array}$ und die von Holleman (B. 26, 1403) $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N}.\text{O} \\ \text{CH}=\text{N}.\text{O} \end{array}$ befürworteten, angeführt.

Das wichtigste Salz der Knallsäure ist das Knallquecksilber, das technische Verwendung findet als Explosionserreger, als Bestandtheil der Zündhütchen-Füllmischung.

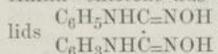
Knallquecksilber $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (B. 18, R. 148) entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf eine Lösung von Hg in überschüssiger Salpetersäure (B. 9, 787; 19, 993, 1370). Das Knallquecksilber krystallisirt in seideglänzenden, weissen Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Erhitzen, durch Stoss und Schlag, wie auch durch conc. Schwefelsäure explodirt es äusserst heftig. Durch Schwefelwasserstoff wird aus der Lösung Quecksilbersulfid gefällt, während die freigewordene Knallsäure sogleich in CO_2 und Rhodanammonium zerfällt. Durch Einwirkung von conc. Salzsäure wird unter Entwicklung von CO_2 Hydroxylaminchlorhydrat

drat gebildet, ein Verfahren, das sich zur Darstellung von Hydroxylamin eignet (B. 19, 993). Mit Brom liefert es ein Dibromid unter Ersatz des Hg durch Brom. Durch Chlorgas wird das Knallquecksilber in HgCl_2 , CNCl und CCl_3NO_2 (S. 380) zersetzt. Durch wässriges NH_3 zerfällt es in Harnstoff und Guanidin (vgl. Acetylisocyanat S. 409).

Knallsilber $\text{C}_2\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ wird ähnlich dem Knallquecksilber erhalten und ist noch explosiver. Aus der heissen Lösung von Knallsilber wird durch Chlorkalium 1 Atom Silber als Chlorsilber gefällt; aus der Lösung krystallisiert das Doppelsalz $\text{C}_2\text{AgKN}_2\text{O}_2$, aus welchem durch Salpetersäure das saure Silbersalz $\text{C}_2\text{AgHN}_2\text{O}_2$ als unlöslicher weisser Niederschlag gefällt wird. Kocht man Knallquecksilber mit Wasser und Kupfer oder Zink, so wird Quecksilber gefällt und es entstehen Knallkupfer $\text{C}_2\text{CuN}_2\text{O}_2$ und Knallzink $\text{C}_2\text{ZnN}_2\text{O}_2$. Mit Natriumamalgame bildet sich Knallnatrium $\text{C}_2\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

Dibromnitroacetnitril oder *Dibromglyoximperoxyd* BrC=N-O
 CBr_2NO_2 (?), Schmp. 50° , entsteht durch Einwirkung von Brom auf CN BrC=N-O

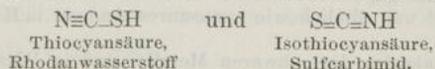
Knallquecksilber. Durch Erhitzen mit Salzsäure geht diese Verbindung in BrH , NH_3 , NH_2OH und *Oxalsäure* über. Durch Einwirkung von Anilin entsteht aus dem Dibromid wahrscheinlich das Dioxim des Oxanilids



Fulminursäure $\text{CN.CH(NO}_2).C \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ (?). Ihre Alkalisalze entstehen beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkalium oder Chlorammonium und Wasser; das Natriumsalz geht mit Salpeter-Schwefelsäure in Trinitroacetnitril (S. 429) über. Die freie, aus dem Bleisalz mit H_2S dargestellte Säure verpufft bei 145° . Besonders charakteristisch ist das Cuprammoniumsalz $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$ (CuNH_3), purpurfarbene Kryställchen. Das Silbersalz liefert mit Jodaethyl bei $80-90^\circ$ den Aethylester $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Schmp. 133° , der beim Kochen mit H_2O und Alkohol in Desoxyfulminursäure $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_2$, Schmp. 184° übergeht (B. 25, 431, 2756).

Schwefelverbindungen des Cyans, ihre Isomeren und Polymeren.

Den zwei denkbaren isomeren Cyansäuren (S. 406) entsprechen zwei mögliche, structurisomere Schwefelecyansäuren:



Die bekannte Thiocyanursäure und deren Salze, die sog. Rhodanmetalle (die Gruppe NC.S- wird Rhodan genannt) sind nach der ersten Formel constituirt. Ihre Salze entstehen aus den Cyanmetallen durch Addition von Schwefel (S. 227), ähnlich wie durch Addition von Sauerstoff die Isocyanate (S. 227, 407) gebildet werden;

hierbei ist die verschiedene Bindungsweise von Schwefel und Sauerstoff bemerkenswerth:



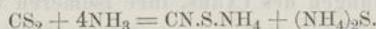
Die Isothiocyansäure CS.NH (Sulfcarbimid) und deren Salze sind nicht bekannt. Dagegen existiren Ester derselben: die Senföle, welche mit den Rhodanestern isomer sind.

Thiocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure CN.SH wird in freiem Zustande abgeschieden, wenn man das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, oder das Quecksilbersalz mit trockenem H_2S oder HCl zerlegt. Sie bildet in der Kälte eine stechend riechende Flüssigkeit, die aus der Kältemischung genommen, sich unter starker Erwärmung zu einem gelben amorphen Körper polymerisirt (B. 20, R. 317). Löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die Lösungen reagiren sauer. Die freie Säure, wie auch ihre löslichen Salze färben Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth, eine höchst empfindliche Reaction, die bei Anwendung von CNSK auf der Bildung von $(\text{CNS})_6\text{Fe}_2 + 9\text{CNSK}$ beruht (B. 22, 2061). Dieser Reaction verdanken die Rhodanverbindungen ihren Namen (*rhodon*, Rose). Die freie Säure zersetzt sich bei Gegenwart starker Säuren, in Cyanwasserstoff und *Persulfocycansäure* $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3\text{H}_2$ (S. 415).

Rhodansalze: Die Alkalisalze der Thiocyansäure entstehen, ähnlich denen der Isocyansäure, durch Schmelzen der Cyanmetalle mit Schwefel.

Rhodankalium CN.SK krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Prismen, die in feuchter Luft zerfliessen. Das Natriumsalz ist sehr leicht zerfliesslich und findet sich im Speichel und im Harn verschiedener Thiere.

Rhodanammonium CN.S.NH_4 entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium, oder von Cyanammoniumlösung mit Schwefel. Am leichtesten erhält man es durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak:



Es krystallisirt in Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Es schmilzt gegen 150° und wandelt sich bei 170 – 180° in Sulfharnstoff (S. 398) um, ähnlich wie cyansaures Ammon in Harnstoff (S. 389) übergeht.

Die Rhodansalze der schweren Metalle sind in Wasser meist unlöslich. **Rhodanquecksilber** $(\text{CNS})_2\text{Hg}$, ein grauweißer, amorpher Niederschlag, der, angezündet, unter starkem Aufschwellen verglimmt (Pharaoeschlange). Das **Silbersalz** CNSAg , ein dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, auf dessen Entstehen das Titirungsverfahren von Volhard beruht (A. 190, 1).

Cyansulfid, Schwefelcyan, Thiocyansäureanhydrid $(\text{CN})_2\text{S}$, Schmp.

65°, er
leicht

wenig
wasser
(A. 175)

kalium
Wasser
gelber
Kanar
mit Ka
R. 676
ohne F

Destill
Alkylh
Ferner

Es sin
Durch
Cyanw

Mit all
kalium
kochen
Alkyls
gruppe

das is
bei de

1,080
bis 15
wandl

hier d

Chlor
1,180
Einfl
 $\text{CH}_3\text{-C}$
HO

entstel
der A
Kocher

hol ab

65°, entsteht aus CNSAg und Jodeyan, sublimirt bereits bei 30° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Anhang: **Persulfocycansäure**, *Xanthanwasserstoff* $C_2N_2H_2S_3$, gelbe, wenig in Wasser lösliche Prismen, ist ein Zersetzungsproduct von Rhodanwasserstoff (S. 414). Liefert mit Alkalien: **Dithiocycansäure** $C_2N_2H_2S_2$ (A. 179, 204).

Pseudoschwefelcyan $C_3N_3HS_3$ (?) entsteht durch Oxydation von Rhodankalium mit Salpetersäure oder Chlor. Es bildet ein gelbes amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, das sich in Alkalien mit gelber Farbe löst. Verwandt mit dem Pseudoschwefelcyan ist das sog. **Kanarin**, das aus Rhodankalium durch Electrolyse oder durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure gewonnen wird (B. 17, R. 279, 522; 18, R. 676). Das Kanarin findet als Farbstoff Anwendung, der Baumwolle ohne Beize gelb bis orange färbt.

Alkylrhodanide, *norm. Sulfocycansäureester* entstehen 1) durch Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen oder mit Alkylhaloöden: $CN.SK + C_2H_5J = CN.S.C_2H_5 + KJ$.

Ferner 2) durch Einwirkung von CNCl auf die Mercaptide:



Es sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von lauchartigem Geruch. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) werden sie in Cyanwasserstoff und Mercaptane gespalten:



Mit alkoholischer Kalilösung dagegen bilden sie beim Erwärmen Rhodankalium, während die isomeren Senföle kein Rhodankalium geben. Durch kochende Salpetersäure werden sie unter Abspaltung der Cyangruppe zu Alkylsulfosäuren (S. 152) oxydirt, wodurch bewiesen wird, dass die Alkylgruppe in den Alkylrhodaniden mit Schwefel verbunden ist.

Beim Erhitzen auf 180–185° lagert sich der Methylester in das isomere Senföl um, noch weit leichter erfolgt diese Umlagerung bei dem Allylrhodanid, siehe *Allylsenföl* S. 417.

Sulfocycansäuremethylester, *Rhodanmethyl* $CN.S.CH_3$, spec. Gew. 1,080 (0°). **Sulfocycansäureäthylester**, Sdep. 142°. **Isopropylester**, Sdep. 152 bis 153°. **Sulfocycansäureallylester** $CN.S.C_3H_5$, siedet bei 161° unter Umwandlung in das isomere *Senföl*.

Rhodanverbindungen von Ketonen und Fettsäuren. Es möge hier das Rhodanaceton und die Rhodanessigsäure erwähnt werden.

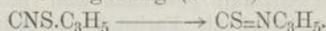
Rhodanaceton $CN.S.CH_2COCH_3$, entsteht aus Rhodanbaryum und Chloraceton (S. 213). Es bildet ein kaum gefärbtes Oel vom spec. Gew. 1,180 (20°), etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Unter dem Einfluss von Alkalicarbonat lagert es sich um in *Methyloxythiazol* $CH_3-C-N \begin{matrix} \diagup \\ S \\ \diagdown \end{matrix} C.OH$ (B. 25, 3648).

Rhodanessigsäure, *Sulfo-* oder *Thiocyanessigsäure* $CNS.CH_2CO_2H$, entsteht aus Chloressigsäure mit Rhodankalium und bildet ein dickes Oel; der Äthylester, aus Chloressigsäureester, siedet gegen 220°. Beim Kochen mit Salzsäure nimmt der Ester zunächst Wasser auf, spaltet Alkohol ab und geht in die sog. *Senfölessigsäure* $CH_2-S \begin{matrix} \diagup \\ CO-NH \end{matrix} CO$ über (A. 249, 27).

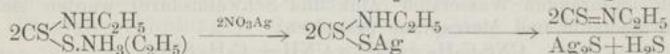
Die so aus α -Chlorketonen und α -Chlorfettsäuren mit Rhodanammionium aus den zunächst gebildeten Rhodanverbindungen sich ableitenden heterocyclischen Verbindungen gehören zu den Thiazolen, die später abgehandelt werden.

Senföle, Ester der Isothiocyansäure. Die Ester der in freiem Zustand nicht bekannten Isothiocyansäure $\text{CS}=\text{NH}$ werden nach ihrem wichtigsten Vertreter Senföle genannt. Dieselben müssen als Sulcarbimidderivate aufgefasst werden.

Bildungsweisen. 1) Aus den isomeren *Rhodanalkylen* beim Erhitzen durch Umlagerung (S. 407):



2) Aus *primären Aminen*. Dieselben verbinden sich a) in ätherischer Lösung mit CS_2 zu alkyldithiocarbaminsäuren Alkylammoniumsalzen (B. 23, 282). b) In der wässrigen Lösung dieser Salze entstehen mit NO_3Ag , HgCl_2 oder Eisenchlorid (B. 8, 108) die schwer löslichen Metallsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren, welche c) durch Kochen mit Wasser in Metallsulfide, H_2S und Senföle zerlegt werden:



Auf dieser von A. W. Hofmann ermittelten Reaction beruht die sog. *Senföprobe* zum Nachweis *primärer Amine* (S. 165) (B. 1, 170).

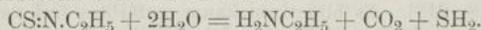
Auch durch Jod werden aus den Alkylammoniumsalzen der Alkyldithiocarbaminsäuren Senföle gebildet, aber nur in geringer Menge.

3) Aus Dialkylthioharnstoffen (S. 399) mit P_2O_5 (B. 15, 985).

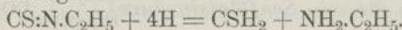
4) Aus Isoocyansäureestern mit P_2S_5 (B. 18, R. 72).

Eigenschaften. Die Senföle sind in Wasser fast unlösliche Flüssigkeiten, von sehr stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Sie sieden bei niedrigeren Temperaturen, als die isomeren Thiocyansäureester.

Umwandlungen. 1) Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° , oder mit Wasser auf 200° , zerfallen sie in primäre *Amine* (S. 162), Schwefelwasserstoff und Kohlensäure:



2) Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entsteht neben dem Amin *Kohlenoxysulfid* COS (S. 383). 3) Beim Erhitzen mit Carbonsäuren liefern sie monoacylirte Säureamide und COS , 4) mit Carbonsäureanhydriden: diacylirte Säureamide und COS (B. 26, 2648). 5) Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) zerfallen sie in Thioformaldehyd (S. 199) und primäre Amine nach der Gleichung:



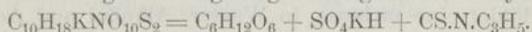
6) Mit absolutem Alkohol auf 100° oder mit alkoh. Kalilösung erhitzt, bilden die Senföle Sulfurethanderivate. 7) Mit Ammoniak und Aminen vereinigen sie sich zu alkylirten Thioharnstoffen (S. 399). 8) Beim Kochen der alkoh. Lösung mit HgO oder HgCl₂ wird S durch O ersetzt, unter Bildung von Isocyan säureestern, welche mit Wasser sogleich Dialkylharnstoffe liefern (S. 391).

MethylsenföL, *Isosulfocyan säure-methylester*, *Methylsulcarbimid* CSNCH₃, Schmp. 34°, Sdep. 119°. **AethylsenföL**, Sdep. 133°, spec. Gew. 1,019 (0°). **PropylsenföL**, Sdep. 153°. **IsopropylsenföL**, Sdep. 137°. **n-ButylsenföL**, Sdep. 167°. **IsobutylsenföL**, Sdep. 162°. **TertiärbutylsenföL**, Sdep. 142°. **n-HexylsenföL**, Sdep. 212°. **Sec. OctylsenföL**, Sdep. 232—233°.

Seines Vorkommens halber ist bemerkenswerth: **sec. ButylsenföL** CS.NCH₂ $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, Sdep. 159,5°, spec. Gew. 0,944 (12°), das sich im ätherischen Oel des Löffelkrautes (*Cochlearia officinalis*) findet.

Das wichtigste der Senföle aber, von welchem die Isothiocyan säureester den Namen Senföle erhalten haben ist das:

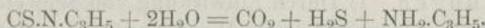
AllylsenföL, *Allylisosulfocyan säureester* CSN.CH₂CH:CH₂, Sdep. 150,7°, spec. Gew. 1,017 (10°), bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Senföls, welches durch Destilliren von zerstoßenem schwarzen Senfsamen von *Sinapis nigra* mit Wasser gewonnen wird sowie des Meerrettigöles von *Cochlearia armoracia*. Es entsteht aus dem in dem Senfsamen enthaltenen myronsauren Kalium, einem *Glycoside* (s. diese), indem letzteres bei Gegenwart von Wasser, unter dem Einfluss eines in den Samen vorhandenen ungeformten Fermentes, des *Myrosins*, in Traubenzucker, primäres Kaliumsulfat und *SenföL* zerfällt. Die Reaction geht schon bei 0° vor sich, und bildet sich hierbei zugleich in geringer Menge Rhodanallyl:



Künstlich erhält man das AllylsenföL durch Destillation von Allyljodid oder Allylbromid mit alkoholischem Rhodankalium (S. 415), oder mit Rhodansilber durch eine intramoleculare Umlagerung (S. 45) des zunächst entstandenen Allylrhodanates (Gerlich, A. 178, 80):



Das AllylsenföL ist eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Es riecht sehr stechend und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure zerfällt es nach der Gleichung:



Mit wässrigem Ammoniak vereinigt es sich zu *Allylthioharnstoff* (S. 399). Mit Wasser und Bleioxyd erwärmt, bildet es *Diallylharnstoff* (S. 391).

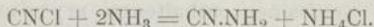
Thio- oder Sulfoeyanursäure $C_3N_3(SH)_3$ entspricht der Cyanursäure. Die Isothiocyanursäure ist ebensowenig, wie die Isocyanursäure bekannt. Die Thiocyanursäure entsteht aus Cyanurchlorid (S. 412) und Kaliumsulphydrat. Sie bildet feine, gelbe Nadeln, die sich über 200° zersetzen ohne zu schmelzen.

Thiocyanursäureester entstehen durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Natriummercaptide und durch Polymerisirung der Thiocyanursäureester $CN.SR'$ beim Erhitzen mit wenig Salzsäure auf 180° . Beim Erhitzen mit mehr Salzsäure werden sie in Cyanursäure und Mercaptane gespalten. **Methylester** $C_3N_3(SCH_3)_3$, Schmp. 188° , liefert mit NH_3 (B. 18, 2755) **Melamin** $C_3N_3(NH_2)_3$ (S. 419).

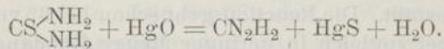
Isothiocyanursäureester $C_3S_3(NR')_3$ scheinen durch Polymerisation aus Senfölen mittelst Kaliumacetat zu entstehen (B. 25, 876).

Cyanamid und die Amide der Cyanursäure.

Cyanamid $CN.NH_2$, Schmp. 40° , das Nitril der Carbaminsäure, das durch Aufnahme von Wasser in das Amid der Carbaminsäure, in Harnstoff übergeht, zeigt einige Reactionen, nach denen es als $NH=C=NH$ oder Carbodiimid aufzufassen wäre. Eine völlig sichere Entscheidung zwischen beiden Formulierungsmöglichkeiten ist noch nicht zu geben (S. 406). Das Cyanamid entsteht 1) durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf die ätherische oder wässrige Lösung von Ammoniak (Bineau 1838, Cloëz und Cannizzaro 1851):



2) Leichter gewinnt man es durch sog. Entschwefelung von Thioharnstoff mittelst $HgCl_2$, PbO_2 oder am besten Quecksilberoxyd (B. 18, 461):



Es bildet eine farblose, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Krystallmasse. Beim Erhitzen polymerisirt es sich zu *Dicyandiamid* (S. 405) und *Tricyantriamid* oder *Melamin* (S. 419).

Salze. Mit starken Säuren bildet Cyanamid Salze, die durch Wasser zerlegt werden; andererseits vermag es auch mit Metallen Salze zu bilden. Fügt man zu der wässrigen Lösung von Cyanamid ammoniakalisches Silbernitrat, so wird das Silbersalz $CN.NAg_2$ (s. Diaethylecyanamid), als gelber amorpher Niederschlag gefällt.

Umwandlungen. 1) Durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure nimmt Cyanamid leicht Wasser auf und bildet Harnstoff (S. 390); 2) mit H_2S entsteht Schwefelharnstoff (S. 398). 3) Mit Ammoniak verbindet es sich zu Guanidin (S. 402), mit den Chlorhydraten primärer Amine zu substituirten Guanidinen.

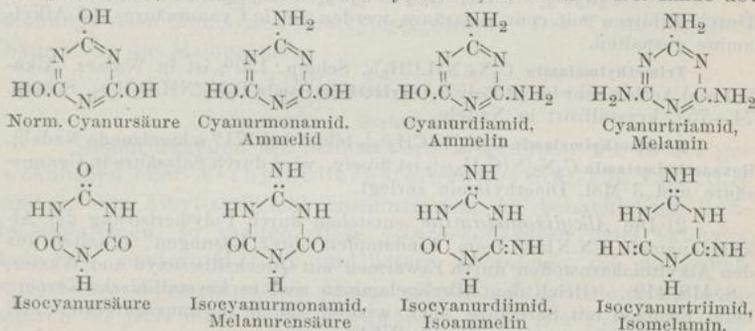
Monalkylcyanamide entstehen 1) durch Einwirkung von CNCl auf primäre Amine in ätherischer Lösung und 2) beim Erwärmen der Alkylthioharnstoffe mit HgO und H_2O . **Methylcyanamid** CN.NH.CH_3 und **Aethylcyanamid** $\text{CN.NH.C}_2\text{H}_5$ sind nicht krystallisirbare dicke Syrupe von neutraler Reaction. Sie verwandeln sich leicht in die polymeren Isomelaminderivate (S. 420). **Allylcyanamid** $\text{CN.NH.(C}_3\text{H}_5)$, **Sinamin** genannt, entsteht aus Allylthioharnstoff, ist krystallinisch und polymerisirt sich leicht zu Triallylmelamin.

Dialkylcyanamide: **Diaethylcyanamid** $\text{CN.N(C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf Cyanamidsilber, welchem darnach die Formel CN.NAg_2 zukommt. Eine bei $186-190^\circ$ siedende Flüssigkeit. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in CO_2 , NH_3 und Diaethylamin $\text{NH(C}_2\text{H}_5)_2$.

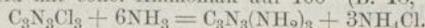
Ein dialkylsubstituirtes Carbodiimid ist das: **Di-n-propylcarbodiimid** $\text{C(=N.C}_3\text{H}_7)_2$, Sdep. 177° , aus symm. Dipropylthioharnstoff mit HgO (B. 26, R. 189).

Amide der Cyanursäure und Imide der Isocyanursäure.

Von der Cyanursäure leiten sich drei Amide, von der hypothetischen Isocyanursäure, der Pseudoform der Cyansäure, leiten sich drei Imide ab:



Melamin, Cyanuramid $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ entsteht 1) neben *Melam* und *Melem* beim raschen Erhitzen von Rhodanammium als Rhodanat (B. 19, R. 340); 2) durch Polymerisirung von Cyanamid oder Dicyandiamid beim Erhitzen auf 150° (neben Melam); 3) durch Erhitzen von Trithiocyanursäure-methylester (S. 418) mit conc. Ammoniak auf 180° ; 4) durch Erhitzen von Cyanurchlorid mit conc. Ammoniak auf 100° (B. 18, 2765):



Das Melamin ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden monoklinen Prismen. Es sublimirt beim Erhitzen und zersetzt sich in Mellon und NH_3 . Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze.

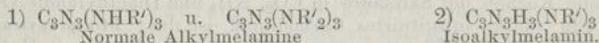
Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird das Melamin durch Abspaltung von Ammoniak schrittweise in **Ammelin** $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O} = \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2.\text{OH}$ (s. o.), ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in Alkalien und Mineralsäuren löst (B. 21, R. 789), **Ammelid** $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$, ein weisses Pulver, das mit Säuren und Basen Salze bildet und zuletzt in

Cyanursäure $C_3N_3(OH)_3$ verwandelt (B. 19, R. 341). Beim Schmelzen von Melamin mit Kalihydrat entsteht direct cyansaures Kalium.

Die sog. **Melanurensäure** $C_3H_4N_3O_2$, welche aus Melam und Melem (s. u.) durch Erhitzen mit conc. SO_4H_2 gewonnen wird, ist vielleicht identisch mit Ammelid (B. 19, R. 341) oder stellt das isomere Iscyanurimid dar (B. 18, 3106).

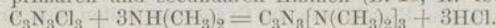
Alkylderivate der Melamine.

Während das Melamin nur in einer Form bekannt ist (ähnlich wie die Cyanursäure), als Cyanurtriamid, existiren zwei Reihen isomerer Alkylderivate, die sich vom normalen Melamin (Cyanurtriamid) und vom hypothetischen Isomelamin (S. 419) ableiten:



Dieselben unterscheiden sich sowohl ihren Bildungsweisen als ihren Umsetzungsproducten nach deutlich von einander.

1) Die *normalen Alkylmelamine* entstehen aus den Trithiocyanursäureestern $C_3N_3(S.CH_3)_3$ (S. 418) und aus Cyanurchlorid $C_3N_3Cl_3$ durch Erhitzen mit primären und secundären Aminen (B. 18, R. 498):



Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure werden sie in Cyanursäure und Alkylamine gespalten.

Trimethylmelamin $C_3N_3(NH.CH_3)_3$, Schmp. 130° , ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. **Triaethylmelamin** $C_3N_3(NH.C_2H_5)_3$, Schmp. $74-75^{\circ}$, krystallisirt in Nadeln.

Hexamethylmelamin $C_3N_3[N(CH_3)_2]_3$ bildet bei 171° schmelzende Nadeln. **Hexaethylmelamin** $C_3N_3[N(C_2H_5)_2]_3$ ist flüssig, wird durch Salzsäure in Cyanursäure und 3 Mol. Diaethylamin zerlegt.

2) Die *Alkylisomelamine* entstehen durch Polymerisirung der Alkylcyanamide $CN.NHR'$ beim Eindampfen ihrer Lösungen (erhalten aus den Alkylthioharnstoffen durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd und Wasser, s. S. 418, 419). Gleich den Alkylmelaminen sind es krystallinische Körper; beim Erhitzen mit Salzsäure aber werden sie in Cyanursäureester und Chlorammonium gespalten (B. 18, 2784).

Trimethylisomelamin $C_3N_3H_3(N.CH_3)_3 + 3H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 179° und sublimirt schon gegen 100° . **Triaethylisomelamin** $C_3N_3H_3(N.C_2H_5)_3 + 4H_2O$ bildet sehr leicht lösliche Nadeln.

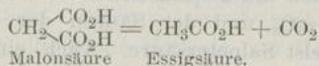
Ueber Phenylderivate der zwischen Melamin und Isomelamin stehenden gemischten Melamine (zugleich Amid- und Imidkörper) s. A. W. Hofmann, B. 18, 3217.

Anhang: **Melam** $C_6H_9N_{11} = [(NH_2)_2C_3N_3]_2NH$ (?), **Melem** $C_6H_6N_{10} = [(NH_2)C_3N_3(NH)]_2$ (?) und **Mellon** $C_6H_3N_9 = C_3N_3(NH)_3C_3N_3$ (?) entstehen beim Erhitzen von Rhodan ammonium, die beiden ersteren bei 200° , das letztere beim Glühen. Sie bilden amorphe weisse Substanzen (B. 19, R. 340).

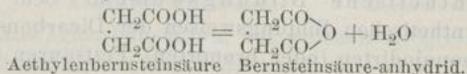
10. Zweibasische Säuren, Dicarbonsäuren.

A. Paraffindicarbonsäuren, Oxalsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_4$, $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$.

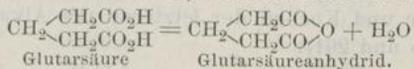
Die Säuren dieser Reihe enthalten zwei Carboxylgruppen und sind daher zweibasisch. Je nach der Stellung der Carboxylgruppen unterscheiden sich die Dicarbonsäuren charakteristisch voneinander durch ihr Verhalten beim Erhitzen. Das erste Glied der Reihe, die Oxalsäure $CO_2H \cdot CO_2H$, zerfällt beim Erhitzen zu meist in CO_2 , CO und H_2O , zum kleineren Theil in CO_2 und Ameisensäure. Die letztere Art des Zerfalls zeichnet alle diejenigen Homologen der Oxalsäure aus, bei welchen, wie bei der Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ die beiden Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen: die β -Dicarbonsäuren. Die Malonsäure selbst, sowie alle Mono- und Dialkylmalonsäuren zerfallen beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von CO_2 in Essigsäure, beziehungsweise Mono- und Dialkylelessigsäuren. Der Typus für diese Säuren ist die Malonsäure:



Stehen dagegen die beiden Carboxylgruppen wie in der gewöhnlichen oder Aethylenbernsteinsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und in den Alkyl-aethylenbernsteinsäuren, an benachbarten Kohlenstoffatomen, so spalten diese γ -Dicarbonsäuren beim Erhitzen kein CO_2 , sondern H_2O ab und liefern *Anhydride*, die man auch auf andere Weise darstellen kann, während Anhydride der Malonsäuren bis jetzt nicht bekannt geworden sind. Der Typus für diese Säuren ist die Aethylenbernsteinsäure:



Ebenso verhält sich die Glutarsäure oder normale Brenzweinsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, bei welcher die beiden Carboxylgruppen an zwei Kohlenstoffatomen stehen, die durch ein drittes getrennt sind; sie bildet beim Erhitzen wie die Aethylenbernsteinsäure ein entsprechendes Anhydrid. Alle Säuren, die man als Alkylglutarsäuren aufzufassen hat, verhalten sich ebenso:



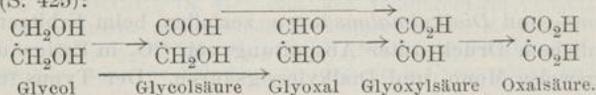
Sind dagegen die Kohlenstoffatome, mit denen die Carboxylgruppen verbunden sind, durch zwei Kohlenstoffatome voneinander

getrennt, wie bei der Adipinsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, so beeinflussen sie sich nicht beim Erhitzen. Die Adipinsäure ist unzersetzt flüchtig.

Wir theilen daher die zahlreichen Paraffindicarbonsäuren in verschiedene Gruppen ein und handeln nach der Oxalsäure, die Malonsäuregruppe, die Aethylenbernsteinsäuregruppe, die Glutarsäuregruppe ab. Hieran schliessen sich die nicht zu einer der drei Gruppen gehörigen Säuren wie Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure und andere mehr.

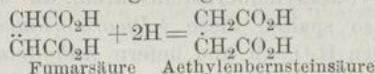
Bildungsweisen. Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Dicarbonsäuren sind die folgenden:

1) Oxydation von a) diprimären Glycolen, b) primären Oxyaldehyden, c) Dialdehyden, d) primären Oxysäuren und e) Aldehydsäuren (S. 425):



Ferner entstehen die zweibasischen Säuren durch Oxydation der Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ und der Säuren der Oelsäurereihe, wie auch der Fette mittelst Salpetersäure. Auch einige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind durch Oxydation [mit übermangansaurem Kali in zweibasische Säuren übergeführt worden.

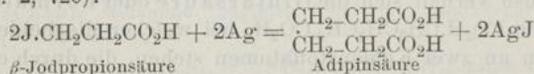
2) Durch Reduction ungesättigter Dicarbonsäuren:



3) Durch Reduction von Oxydicarbonsäuren und Halogendicarbonsäuren (vgl. S. 471, 442).

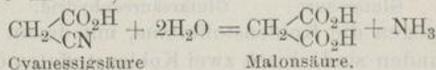
Kernsynthetische Bildungsweisen. Sehr zahlreich sind die kernsynthetischen Bildungsweisen der Dicarbonsäuren.

4) Aus monojodirten (oder bromirten) Fettsäuren mit Silberpulver (B. 2, 720):

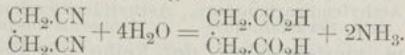


Ueber den anormalen Verlauf dieser Reaction bei Anwendung von α -Bromisobuttersäureester siehe *Trialkylglutarsäuren* (S. 444).

5a) Ueberführung der monohalogen-substituirten Fettsäuren in Cyanderivate und Kochen der letzteren mit Alkalien oder Säuren (vgl. S. 235 und 261):



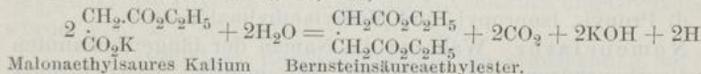
5b) Ueberführung der Halogenadditionsproducte der Alkylene C_nH_{2n} in Cyanide und Verseifung der letzteren:



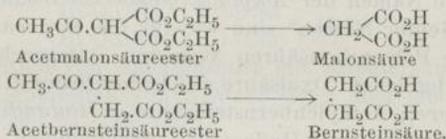
Es gelingt nur diejenigen Dihalogenparaffine in Dicyanide überzuführen, in welchen die Halogene an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind.

6) Für die Synthese der Mono- und Dialkylmalonsäuren ist es von der grössten Bedeutung, dass man die Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe der Malonsäure in ihren Estern auf dieselbe Weise durch Alkylgruppen ersetzen kann, wie bei dem Acetessigester (S. 368). Eingehender wird diese Reaction bei der Malonsäuregruppe (S. 431) erörtert.

7) Durch Electrolyse concentrirter Lösungen der alkyläther-sauren Kaliumsalze von Dicarbonsäuren (vgl. die Electrolyse von Monocarbonsäuren S. 69, 76, 238):

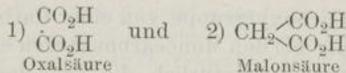


8) Eine sehr allgemeine Methode zur Gewinnung von Dicarbonsäuren beruht auf der Spaltung von β -Ketondicarbonsäureestern, die man durch Einführung von den geeigneten Resten in Acetessigester erhält. Als Reagens dient conc. Alkalilauge (vgl. S. 370):

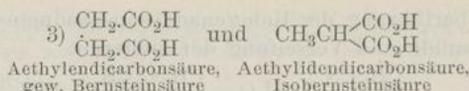


9) Aus Tricarbonsäuren, bei welchen $2CO_2H$ Gruppen an demselben C Atom stehen durch Abspaltung von CO_2 . Aethantricarbonsäure liefert Bernsteinsäure.

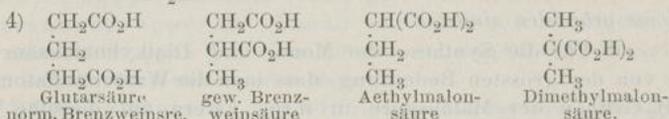
Isomerie. Die möglichen Structurisomeren der Dicarbonsäuren werden dadurch verursacht, dass die beiden Carboxylgruppen entweder an ein einziges oder an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Von den beiden ersten Gliedern der Reihe:



sind keine Isomeren möglich. Für das dritte Glied $C_2H_4 \begin{array}{l} \swarrow CO_2H \\ \searrow CO_2H \end{array}$ existiren zwei Structurfälle:



Von dem vierten Glied der Reihe der Brenzweinsäure von der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_2\text{H}$ sind 4 Isomere möglich und bekannt:



5) Von dem fünften Glied, den Säuren $\text{C}_4\text{H}_8(\text{CO}_2\text{H})_2$, sind 9 Isomere möglich, die man sämtlich kennt:

- a) die Adipinsäure $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_4\text{CO}_2\text{H}$,
- b) α - und β -Methylglutärsäure,
- c) symmetrische und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure, Aethylbernsteinsäure,
- d) Propyl-, Isopropyl- und Methylaethylmalonsäure.

Nomenclatur. Während die Namen der länger bekannten Grenzdicarbonsäuren, wie *Oxalsäure*, *Malonsäure*, *Bernsteinsäure* u. s. w. an das Vorkommen oder eine Bildungsweise dieser Säuren erinnern, hat man die Namen der aus dem Malonsäureester synthetisch gewonnenen Säuren von der Malonsäure abgeleitet: *Methylmalonsäure*, *Dimethylmalonsäure*. Von der Aethylenbernsteinsäure leitet man die Namen der *Alkyl-aethylenbernsteinsäuren* ab u. s. w.

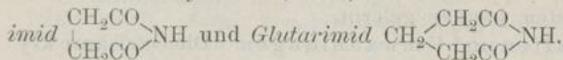
Die „Genfer Namen“ sind wie für die Monocarbonsäuren, so auch für die Polycarbonsäuren von dem entsprechenden Kohlenwasserstoff abgeleitet: Oxalsäure = [*Aethandisäure*]; Malonsäure = [*Propandisäure*]; Aethylenbernsteinsäure = [*Butandisäure*].

Die mit den zwei Hydroxylen verbundenen zweiwerthigen Reste bezeichnet man als *Radiale* der Dicarbonsäuren, z. B. CO.CO als *Oxalyl*, $\text{CO.CH}_2\text{CO}$ als *Malonyl*, $\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ als *Succinyl*.

Schmelzpunkte der norm. Paraffindicarbonsäuren. Die normalen Paraffindicarbonsäuren zeigen eine Schmelzpunktregel-mässigkeit. Die Glieder mit gerader Kohlenstoffatomzahl schmelzen höher als die mit einer ungeraden Anzahl (Baeyer, S. 54).

Derivate der Dicarbonsäuren. Welche Abkömmlinge sich durch Veränderung einer Carboxylgruppe von einer Carbonsäure ableiten können, wurde bereits bei den Monocarbonsäuren entwickelt (S. 219). Bei den Dicarbonsäuren ist natürlich die Zahl der denkbaren Abkömmlinge dadurch ausserordentlich viel grösser, dass entweder nur die eine Carboxylgruppe für sich verändert wird, oder beide

Carboxylgruppen sich an der Reaction betheiligen. Besonders bemerkenswerth sind die heterocyclischen Abkömmlinge der Aethylenbersteinsäure- und Glutarsäuregruppe die oben bereits erwähnten Anhydride (S. 421) und die Säureimide, z. B. *Succinimid*



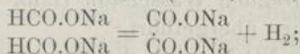
Die Oxalsäure und ihre Abkömmlinge.

Oxalsäure, Kleesäure [*Aethandisäure*] $\text{CO}_2\text{H}.\text{CO}_2\text{H}$ (*Acidum oxalicum*) findet sich in vielen Pflanzen, namentlich als Kaliumsalz in den *Oxalis*- und *Rumex*arten; das Calciumsalz kommt häufig krystallisirt in den Pflanzenzellen vor. Ferner bildet das Calciumsalz manchmal den Hauptbestandtheil von Blasensteinen.

Künstlich entsteht die Oxalsäure 1) als vorletztes Oxydationsproduct aus vielen Kohlenstoffverbindungen wie Zucker, Stärke u. a. m. durch Oxydation mittelst Salpetersäure. Ihre Bildung durch Oxydation des Glycols, Glyoxals, der Glycolsäure und Glyoxalsäure wurde mehrfach besprochen (S. 291, 422).

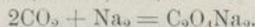
2) Aus Cellulose: durch Schmelzen von Sägespähen mit Aetzkali in eisernen Pfannen bei 200—220°. Die Schmelze wird ausgelaugt, das Calciumoxalat gefällt und mit Schwefelsäure zerlegt. (Technisches Verfahren.)

3) Synthetisch wird sie gebildet a) beim raschen Erhitzen von *ameisensaurem Natrium* auf 440° (B. 15, 1507):

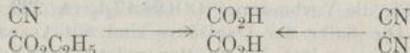


b) durch Oxydation von Ameisensäure mit Salpetersäure (B. 17, 9).

4) Beim Ueberleiten von *Kohlendioxyd* über metallisches Natrium bei 350—360° (A. 146, 140):



5) Aus ihren *Nitrilen*, dem Cyankohlensäureester und dem Dicyan mit Salzsäure bezw. Wasser:

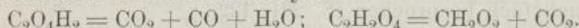


Geschichte. Bereits im Anfang des 17. Jahrhunderts war das *Kleesalz* bekannt und wurde als eine Art *Weinstein* betrachtet. Die Eigenthümlichkeit der in dem Kleesalz enthaltenen Säure erkannte Wiegand 1779. Schon 1776 hatte Scheele die freie Oxalsäure bei der Oxydation von Zucker mit Salpetersäure erhalten, deren Identität mit der *Kleesäure* er 1784 bewies. 1829 entdeckte Gay Lussac die Bildung von Oxalsäure beim Schmelzen von Baumwolle, Sägespähen, Zucker u. a. mit Aetzkali, ein Verfahren, das Dale 1856 in die Technik einfuhrte.

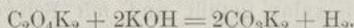
Constitution. Die freie Oxalsäure krystallisirt mit zwei

Moleculen Krystallwasser. In der krystallisirten Säure liegt vielleicht die *Orthooxalsäure* $C(OH)_3.C(OH)_3$ vor (S. 220). Orthoester der Oxalsäure von der Formel $C_2(OR)_6$ sind nicht bekannt, wohl aber hat man Ester, die sich von der nicht isolirbaren *Halborthooxalsäure* $C(OH)_3.CO_2H$ ableiten, kennen gelernt.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Oxalsäure krystallisirt in monoklinen Prismen, welche an trockner Luft schon bei 20° verwittern. In grösseren Mengen genossen ist die Oxalsäure giftig. Sie löst sich in 9 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur, ziemlich leicht in Alkohol. Bei raschem Erhitzen schmilzt die wasserhaltige Oxalsäure bei 101° , die wasserfreie bei 189° (B. 21, 1901). Die wasserfreie Oxalsäure krystallisirt aus starker SO_4H_2 und NO_3H (B. 27, R. 80) und kann als Condensationsmittel zur Wasserabspaltung dienen (B. 17, 1078). Bei vorsichtigem Erhitzen auf 150° sublimirt sie unzersetzt. 1) Beim raschen Erhitzen schmilzt die Oxalsäure unter Zersetzung theils in CO_2, CO und Wasser, theils in Ameisensäure und Kohlendioxyd:



2) Mit Alkalien oder Natronkalk geschmolzen zerfällt die Oxalsäure in Carbonat und Wasserstoff:



3) Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser.

4) Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird sie in Glycolsäure übergeführt.

5) Durch conc. NO_3H wird die Oxalsäure langsam zu CO_2 und H_2O oxydirt. Dagegen wird sie durch MnO_4K in saurer Lösung leicht oxydirt, eine Reaction, die in der Maassanalyse Anwendung findet.

6) Mit PCl_5 setzt sich die wasserfreie Oxalsäure in $POCl_3, CO_2, CO$ und $2HCl$ um. Auch in einigen org. Dichloriden hat man mittelst wasserfreier Oxalsäure $2Cl$ durch O ersetzen können (S. 439). Dagegen liefert sie mit $SbCl_5$ die Verbindung $(COOSbCl_4)_2$ (A. 239, 285; 253, 112).

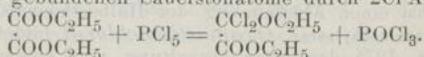
Oxalate. Die Salze der Oxalsäure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser nahezu unlöslich. **Dikaliumoxalat** $C_2O_4K_2 + H_2O$. **Monokaliumoxalat** C_2O_4HK ist schwerer löslich als das neutrale Salz, findet sich in den Pflanzensäften der Oxalis- und Rumexarten. **Uebersaures Kaliumoxalat** $C_2O_3HK.C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Das neutrale Ammoniumsalz $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$ bildet glänzende rhombische Prismen, die in *links-* und *rechtshemidrischen* Krystallen auftreten (B. 18, 1394). Das Calciumsalz $C_2O_4Ca + H_2O$ ist in Essigsäure unlöslich und dient als Erkennungsmittel für Calcium und für Oxalsäure, die man beide in Form dieses Salzes auch quantitativ bestimmen kann. **Silberoxalat** $C_2O_4Ag_2$ explodirt bei raschem Erhitzen.

Oxalsäureester. Die sauren und neutralen Ester der Oxalsäure bilden sich nebeneinander beim Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit Alkoholen, man trennt sie durch Destillation unter stark vermindertem Druck (Anschütz, A. 254, 1).

Aethyloxalsäure $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 117° (15 mm), spec. Gew. 1,2175 (20°). **Norm. Propyloxalsäure** $\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. $118-119^\circ$ (13 mm). Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren zersetzen sich die Alkyloxalsäuren in wasserfreie Oxalsäure und die neutralen Ester. Unter gewöhnlichem Druck destillirt, zerfallen sie hauptsächlich in Oxalester, CO_2 , CO und H_2O , zum kleineren Theil in CO_2 und Ameisenester.

Oxalsäuremethylester $\text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 54° , Sdep. 163° . **Oxalsäureaethylester**, Sdep. 186° . Umwandlung in Kohlensäureester s. S. 380. Unter dem Einfluss von Natriumaethylat vermag sich der Oxalester mit Essigester zu *Oxalessigester* $\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_5$ (S. 484) mit Aceton zu Acetonoxalester (S. 471) zu condensiren, vgl. auch *Chelidonsäure*. Mit Zink und Jodalkylen liefern die Oxalester die sog. Dialkyloxalester (S. 325).

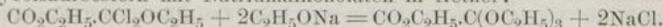
Halbortho-oxalsäureabkömmlinge. 1) Dichlorglycolsäureester. Durch Einwirkung von PCl_5 auf die neutralen Oxalester wird eines der doppelt gebundenen Sauerstoffatome durch 2 Cl Atome ersetzt:



Die so entstehenden Ester sind als *Dichlorglycolsäureester* bezeichnet worden. Durch Fractioniren unter stark vermindertem Druck kann man sie von unverändertem Oxalester trennen. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfallen die Dichlorglycolsäureester in Chloralkyle und *Alkyloxalsäurechloride* (s. u.).

Dichlorglycolsäure-dimethylester $\text{CCl}_2(\text{OCH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, Sdep. 72° (12 mm), spec. Gew. 1,3591 (20°). **Dichlorglycolsäurediäthylester**, Sdep. 85° (10 mm), **Dichlorglycolsäure-di-n-propylester**, Sdep. 107° (10 mm).

2) Halborthooxalester entstehen durch Umsetzung von Dichlorglycolsäureestern mit Natriumalkoholaten in Aether:



Tetramethyloxalester $\text{C}(\text{OCH}_3)_3\cdot\text{COOCH}_3$, Sdep. 76° (12 mm) spec. Gew. 1,1312. **Tetraäthylxalester**, Sdep. 98° (12 mm) (A. 254, 31).

Das Anhydrid der Oxalsäure ist nicht bekannt. Beim Versuch das Anhydrid darzustellen, zerfällt es sofort in CO und CO_2 . Dagegen kennt man die Chloride der Alkyloxalsäuren und vielleicht das Oxalychlorid.

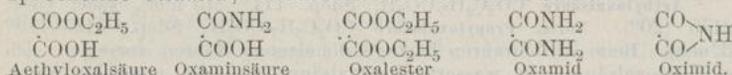
Alkyloxalsäurechloride erhält man durch Einwirkung von POCl_3 auf alkyloxalsäure Kaliumsalze. Am zweckmässigsten stellt man sie durch Kochen der Dichlorglycolsäureester unter gewöhnlichem Druck bis zum Aufhören der Chloralkyl-Entwicklung dar (A. 254, 26).

Methyloxalsäurechlorid $\text{COCl}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, Sdep. $118-120^\circ$, spec. Gew. 1,3316 (20°). **Aethyloxalsäurechlorid** $\text{COCl}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. $135-136^\circ$, spec. Gew. 1,2223. **n-Propyloxalsäurechlorid**, Sdep. $153-154^\circ$. **Isobutyloxalsäurechlorid**, Sdep. $163-165^\circ$. **Amyloxalsäurechlorid**, Sdep. $183-185^\circ$. Durchdringend und angreifend riechende Flüssigkeiten.

Oxalychlorid $\text{C}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ (?), Sdep. 70° , noch nicht von POCl_3 frei erhalten, soll sich bei der Einwirkung von 2PCl_5 auf $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ bilden (B. 25, R. 110).

Amide der Oxalsäure.

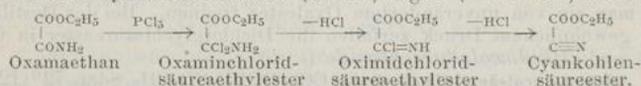
Von der Oxalsäure leiten sich zwei Amide ab, die der Aethyl-oxalsäure entsprechende *Oxaminsäure* und das dem Oxalester entsprechende *Oxamid*; daran schliesst sich das *Oximid*:



Oxaminsäure $\text{CONH}_2 \cdot \text{COOH}$ schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Das oxaminsäure Ammonium entsteht (Balard 1842) 1) aus oxalsaurem Ammoniak durch Erhitzen, 2) aus Oxamid und 3) aus ihrem Ester, dem Oxamaethan, durch Kochen mit Ammoniak (B. 19, 3229; 22, 1569). Durch Salzsäure wird die Oxaminsäure aus ihrem Ammoniumsalz als schwer lösliches krystallinisches Pulver abgeschieden.

Oxaminsäureester entstehen durch Einwirkung von trockenem NH_3 Gas oder alkoholischem Ammoniak auf Oxalester: **Oxaminsäureaethyl-ester**, **Oxamaethan** $\text{CONH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. $114-115^\circ$ (Boullay und Dumas, 1828).

Theoretisch wichtig ist das Verhalten von Oxamaethan gegen PCl_5 , welches zunächst einen Abkömmling der Halborthooxalsäure (S. 426) den **Oxaminchloridsäureaethyl-ester**, **Oxamaethanchlorid** bildet (vgl. Dichlorglycolsäureester S. 427), der unter Abspaltung von einem Molekül HCl in **Oximidchlorid-säureaethyl-ester** übergeht, der unter Verlust eines zweiten Moleküls HCl **Cyankohlensäureester** (S. 429) ergibt (Wallach, A. 184, 1):



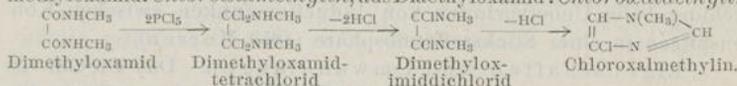
Methyloxaminsäure $\text{CONH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 146° . **Aethyloxaminsäure** $\text{CONH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 120° . **Diaethyloxaminsäure** $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $99-101^\circ$. **Diaethyloxaminsäureester** $\text{CO.N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 254° . **Diaethyloxamaethan** entsteht durch Einwirkung von Diaethylamin auf Oxalsäureester und giebt beim Destilliren mit Kalilauge wieder Diaethylamin. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung der primären, secundären und tertiären Amine (vgl. S. 164).

Oxalimid $\text{CO} \backslash \text{NH} (?)$, aus Oxaminsäure und PCl_5 oder PCl_3O (B. 19, 3229).

Oxamid $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$ scheidet sich beim Schütteln der neutralen Oxalsäureester mit wässrigem Ammoniak (1817 Bauhof) als weisses, krystallinisches Pulver aus, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Es entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Ammoniumoxalat (1830 Dumas, 1834 Liebig), aus Dicyan C_2N_2 bei der Einwirkung von Wasser und einer geringen Menge Aldehyd (S. 430), ferner durch directe Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Wasserstoffhyperoxyd ($2\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_4$). Beim Erhitzen sublimirt das Oxamid theilweise, indem der grösste Theil Zersetzung erleidet. Mit Wasser auf 200° erhitzt, verwandelt es sich in oxalsaures Ammonium. Durch P_2O_5 geht es in Dicyan über.

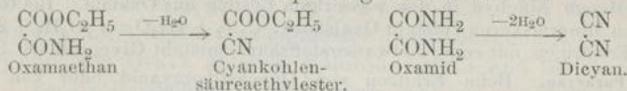
Alkylloxamide entstehen durch Einwirkung primärer Amine auf Oxalester. Sym. Dimethyloxamid (CONHCH_3)₂, Schmp. 210°. Sym. Diaethyloxamid (CONHC_2H_5)₂, Schmp. 179°.

Durch Einwirkung von PCl_5 auf diese alkylirten Oxamide entstehen aus den zuerst gebildeten Amidchloriden unter Abspaltung von 3HCl Glyoxalabkömmlinge (Wallach, A. 184, 33; Japp, B. 15, 2420): aus Dimethyloxamid: *Chloroxalmethylin*, aus Diaethyloxamid: *Chloroxalaethylin*.



Nitrile der Oxalsäure.

Einer Dicarbonsäure entsprechen 2 Nitrile: eine Nitrilsäure oder ein Halbnitril und ein Dinitril. Die der Oxalsäure entsprechende Nitrilsäure, die Cyankohlen- oder Cyanameisensäure, ist nur in Form ihrer Ester existenzfähig. Das Dinitril der Oxalsäure ist das Dicyan. Die systematischen Beziehungen dieser Nitrile zu der Oxalsäure finden ihren Ausdruck in der Entstehung aus den Oxaminsäureestern beziehungsweise dem Oxamid unter Abspaltung von Wasser und dem Uebergang in Oxalsäure unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak:

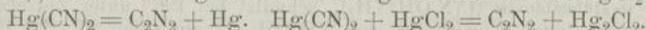


Cyankohlensäureester, Cyanameisensäureester entstehen durch Destillation von Oxaminsäureestern mit P_2O_5 oder PCl_5 (S. 428). **Cyankohlensäuremethylester** $\text{CN}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, Sdep. 100–101°. **Cyankohlensäureäthylester**, Sdep. 115–116°. Sie bilden scharf riechende Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich sind, aber dadurch allmählich in CO_2 , Blausäure und Alkohole zersetzt werden. Durch Zink und Salzsäure werden sie in *Glycoll* (S. 349) übergeführt. Mit conc. Salzsäure zerfallen sie in *Oxalsäure*, Ammoniumchlorid und Alkohole. Durch Brom oder gasförmige HCl bei 100° wird der Aethylester in eine polymere krystallinische Verbindung verwandelt, die bei 165° schmilzt und durch Einwirkung von Alkalien in der Kälte Salze der Paracyankohlensäure, wie $(\text{CN}\cdot\text{CO}_2\text{K})_n$ bildet.

Cyanorthoameisensäureester, Triäthoxylacetonitril $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Sdep. 159–161° (A. 229, 178).

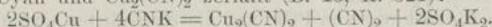
Trinitroacetonitril $\text{CNC}(\text{NO}_2)_3$, Schmp. 41,5°, explodirt bei 220° (s. Fulminursäure S. 413).

Dicyan, Oxalsäurenitril [Aethandinitril] $\text{CN}\cdot\text{CN}$ findet sich in geringer Menge in den Hochofengasen. Es wurde 1815 von Gay Lussac durch Erhitzen von Quecksilbercyanid zuerst dargestellt (S. 228); leichter erfolgt die Umsetzung bei Zusatz von HgCl_2 :



Ebenso verhalten sich Silbercyanid und Cyangold.

Auf nassem Weg stellt man Cyan durch Erwärmen des Gemisches einer Lösung von SO_4Cu und CNK dar, wobei das zunächst gefällte $\text{Cu}(\text{CN})_2$ in Cyan und $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ zerfällt (B. 18, R. 321):



Theoretisch wichtig ist die Bildung von Cyan durch Erhitzen von Ammoniumoxalat und aus Oxamid mit P_2O_5 , sowie die Entstehung beim Ueberspringen von Inductionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre (1859 Morren).

Eigenschaften und Umwandlungen. Das Dicyan ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes, giftiges Gas. Beim Abkühlen auf -25° , oder bei mittlerer Temperatur unter einem Druck von 5 Atmosphären, verdichtet es sich zu einer beweglichen Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,866, die bei -34° krystallinisch erstarrt und bei -21° siedet. Es brennt mit blauer, röthlich gesäumter Flamme. Wasser löst 4 Vol., Alkohol 23 Vol. des Gases.

Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel und zersetzen sich zu oxalsaurem und ameisensaurem Ammonium, Cyanwasserstoff und Harnstoff, unter Ausscheidung eines braunen Körpers, der sog. Azulmsäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$. In wässriger Kalilösung löst sich das Dicyan zu Cyankalium und isocyansaurem Kalium. Während bei diesen Reactionen eine Spaltung des Dicyanmolecils stattfindet, bildet sich bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd in der wässrigeren Lösung nur Oxamid. Bei Gegenwart von Mineralsäuren entsteht Oxalsäure: $\text{C}_2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{NH}_3$. Beim Erwärmen mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht Glycocol (S. 349).

Paracyan. Beim Erhitzen von Quecksilbercyanid oder von Cyanurjodid hinterbleibt eine amorphe dunkle Substanz, das Paracyan, ein polymeres Cyan $(\text{C}_2\text{N}_2)_n$, das durch starkes Erhitzen wieder in Dicyan umgewandelt wird. Mit Kalilauge bildet es cyansaures Kalium.

Thioamide. Rubeanwasserstoff CSNH_2 , CSNH_2 und Flaveanwasserstoff $\text{CS.NH}_2.\text{CN}$ entstehen bei der Einwirkung von H_2S auf Cyan. Aus CCl_3H , in dem der Rubeanwasserstoff schwer löslich ist, krystallisirt der Flaveanwasserstoff in gelben, durchsichtigen flachen Nadeln, die bei $87-89^\circ$ unter Zersetzung schmelzen (A. 254, 262). Rubeanwasserstoff bildet gelbrothe Krystalle. Durch primäre Basen werden die Amidogruppen durch Alkylamidogruppen ersetzt (A. 262, 354). Mit Aldehyden verbindet sich der Rubeanwasserstoff unter Wasserabspaltung (B. 24, 1027).

Oximidoäther, Oxamidin, Oxaldihydroxamsäure u. Oxamidoxim.

Oximidoäther $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{NH})\text{C}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5$, Schmp. 25° , Sdep. 170° . Sein Chlorhydrat wird durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Cyan (B. 11, 1418) erhalten (vgl. S. 229, 265).

Oxalamidin $\text{NH}_2(\text{NH})\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem NH_3 auf Oximidoäther-chlorhydrat (B. 16, 1655).

Oxaldihydroxamsäure $[\text{C}(\text{NOH})\text{OH}]_2$, Schmp. 165° , entsteht aus Oxal-ester mit Hydroxylaminlösung (B. 27, 799, 1105).

Oxaldiamidoxim $[\text{C}(\text{N.OH})\text{NH}_2]_2$, schmilzt bei 196° unter Zersetzung. Es entsteht durch Einwirkung von NH_2OH , 1) auf Cyan (B. 22, 1931), 2) auf Cyananilin (B. 24, 801), 3) auf Rubeanwasserstoff (B. 22, 2306).

Formazylcarbonsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$; schmilzt rasch erhitzt bei 162–163° unter Zersetzung. Sie entsteht durch Verseifen ihrer Ester, dem Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid 1) auf das Hydrazon der Mesoxalsäureester, 2) auf Natriummalonsäureester, 3) auf Acetessigester. Wie die Oxalsäure in Ameisensäure und CO_2 , so zerfällt die Formazylcarbonsäure in Formazylwasserstoff (S. 229) und CO_2 (B. 25, 3175, 3201).

Die Ureide der Oxalsäure: *Parabansäure* und *Oxalursäure* werden später im Anschluss an die *Harnsäure* (S. 489) abgehandelt.

Die Malonsäuregruppe.

Malonsäure [*Propandisäure*] $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 132°. Die Malonsäure findet sich als Calciumsalz in den Zuckerrüben. 1) Entdeckt wurde die Malonsäure 1858 von Dessaignes bei der Oxydation der *Aepfelsäure* $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ mit Kaliumdichromat (daher der Name von *malum*, Apfel). Sie entsteht auch 2) bei der Oxydation der *Hydracrylsäure* und 3) bei der Oxydation von *Propylen* und *Allylen* mit MnO_4K . 4) Synthetisch wurde die Malonsäure fast gleichzeitig 1864 von Kolbe und Hugo Müller durch Umwandlung von Chloressigsäure in Cyanessigsäure, die der Malonsäure entsprechende Nitrilsäure, und Verseifen mit Kalilauge dargestellt. 5) Durch Spaltung der *Barbitursäure* oder des *Malonylharnstoffs* (s. d.). 6) Aus Oxalessigester (S. 484) durch Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht Malonsäureester und CO (B. 27, 795).

Bei der Darstellung der Malonsäure geht man gewöhnlich von dem chloressigsäuren Kalium aus, führt es in wässriger Lösung mit Cyankalium in cyanessigsäures Kalium über und verseift alsdann mittelst Kalilauge oder Salzsäure (B. 13, 1358; A. 204, 125). Um direct den Malonsäureester zu gewinnen, verdampft man die Lösung des Cyanides, übergiesst den Rückstand mit absolutem Alkohol und leitet HCl Gas ein (A. 218, 131).

Eigenschaften. Die Malonsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; sie krystallisirt in triklinen Tafeln. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt sie in Essigsäure und CO_2 . Durch Brom wird sie in wässriger Lösung in Tribromessigsäure und CO_2 , durch Jodsäure in Di- und Trijodessigsäure (S. 271) und CO_2 zerlegt.

Salze: Baryumsalz $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$; Calciumsalz $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$, krystallinisch.

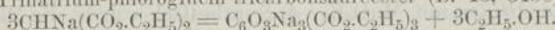
Ester. Malonaethylestersäures Kalium aus dem Ester mit alkoholischer Kalilauge, liefert bei der Electrolyse: Aethylenbernsteinsäureester (S. 423, 435).

Die neutralen Malonsäureester werden entweder aus cyanessigsäurem Kalium oder aus Malonsäure durch Behandlung mit Alkoholen und Salzsäure dargestellt. Für den *Aufbau der Polycarbonsäuren* sind diese Verbindungen von der grössten Be-

deutung geworden durch ihre Fähigkeit die Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe gegen Natrium auszutauschen.

Geschichte. Zuerst wurde auf diese Eigenschaft 1874 von van t'Hoff sen. (B. 7, 1383) hingewiesen und auf die Möglichkeit mit ihrer Hilfe die homologen Malonsäuren zu gewinnen. Aber erst die umfassenden, von Conrad im Jahre 1879 begonnenen Versuche zeigten, dass die Malonsäureester an Werth für synthetische Reactionen den Acetessigestern (S. 367, 371) kaum nachstehen (A. 204, 121).

Methylester $\text{CH}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, Sdep. 181°. **Aethylester**, Sdep. 198°, spec. Gew. 1,068 (18⁶). Durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung entstehen aus ihm die Na Verbindungen $\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{CNa}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (B. 17, 2783; B. 24, 2889 Anm). In wässrigen Alkalien löst sich Malonsäureester nicht auf. Mit Jod liefern die beiden Natriummalonsäureester: Aethan- und Aethylentetracarbonsäureester (s. d.). Durch Electrolyse von Natriummalonsäureester entsteht: Aethantetracarbonsäureester (B. 26, R. 884). Mit Halogenalkylen liefern die Natriummalonsäureester die Ester der homologen Malonsäuren. Beim Erhitzen von Natriummalonsäureester auf 145° entsteht unter Abspaltung von 3 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ein Benzolderivat der Trinatrium-phloroglucin-tricarbonsäureester (B. 18, 3458):



Malonsäureanhydrid $\text{CH}_2\begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ ist nicht bekannt (vgl. S. 421).

Chloride der Malonsäure: Malonaethylestersäurechlorid $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$ aus malonaethylestersäurem Kalium mit PCl_5 , Sdep. 170—180° (B. 25, 1504).

Malonylchlorid $\text{CH}_2(\text{COCl})_2$, Sdep. 58° (27 mm) mit SOCl_2 aus Malonsäure (B. 24, R. 322).

Malonamid $\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2$, Schmp. 170° (B. 17, 133).

Nitrile der Malonsäure: Cyanessigsäure, *Halbnitril der Malonsäure* $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (S. 429), Schmp. 65° (B. 20, R. 477), in Wasser leicht löslich, zerfällt gegen 165° in CO_2 und *Acetonitril* (S. 264). Cyanessigsäureaethylester $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 207°, liefert wie der Malonsäureester Natriumverbindungen, mit deren Hilfe der Wasserstoff der CH_2 Gruppe durch Alkyle (B. 20, R. 477) und Säureradiale (B. 21, R. 353) ersetzt werden kann. Acetylcyanessigeste ist identisch mit Cyanacetyl-essigeste (S. 484). Cyanacetamid $\text{CNCH}_2\text{CONH}_2$, Schmp. 118°, aus dem Ester mit NH_3 . Cyanacetylhydrazid $\text{CNCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHNH}_2$, Schmp. 114° (B. 27, 687). Methenylamidoximessigsäure $\text{NH}_2(\text{HON})\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 144° (B. 27, R. 261).

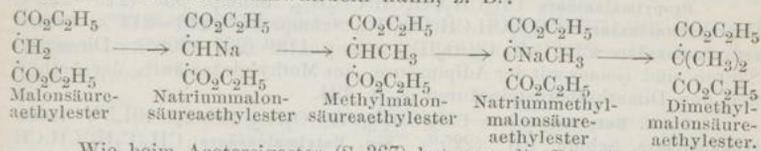
Malonitril, *Methylencyanid* $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, Schmp. 30°, Sdep. 218°, aus Cyanacetamid mit P_2O_5 . Es ist löslich in Wasser und liefert mit ammoniakalischer Silberlösung $\text{CAg}_2(\text{CN})_2$ (B. 19, R. 485), mit Hydrazin: *Diamidopyrazol* $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)_2$ (B. 27, 690).

Die *Ureide* der Malonsäure werden später im Anschluss an die *Harnsäure* (S. 490) abgehandelt.

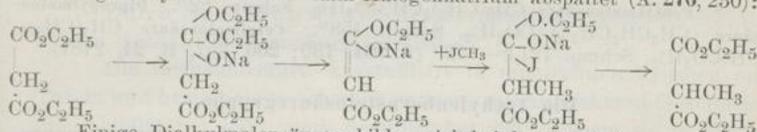
Halogensubstituirte Malonsäuren entstehen durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Malonsäure und Malonsäureester (B. 21, 1356). **Monochlormalonsäureester** $\text{CHCl}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 222°. **Monobrommalonsäureester** siedet bei 235° unt. Zers. (B. 24, 2993, 2997; vgl. auch *Tartronsäure*). **Dichlormalonsäureester** $\text{CCl}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 231—234°. **Dibrommalonsäure**, Schmp. 126°. **Dibrommalonsäureester**, Sdep. 145—155° (25 mm) (B. 24, 3001; vgl. auch *Mesoxalsäure*). Die Mono- und Dichlor- oder Brommalonsäuren verknüpfen die Malonsäure mit der *Tartronsäure* (S. 472) und der *Mesoxalsäure* (S. 482).

Die Alkylmalonsäuren.

Von den allgemeinen Bildungsweisen dienen zur Darstellung von Alkylmalonsäuren besonders 1) die Reaction 5a (S. 422): Ueberführung von α -Halogenfettsäuren in α -Cyanfettsäuren, die Halbnitrile der homologen Malonsäuren und 2) die Reaction 6 (S. 423): Ersatz der Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe in Malonsäureestern durch Alkyle. Zunächst stellt man mittelst Natriumaethylat die Mononatriummalonsäureester dar, dieselben liefern mit Jodalkylen Monoalkylmalonsäureester. Diese vermögen abermals Mononatriumalkylmalonsäureester zu liefern, die man mit Halogenalkylen in Dialkylmalonsäureester umwandeln kann, z. B.:



Wie beim Acetessigester (S. 367) hat man die Reaction auch durch Addition von Natriumaethylat an die Carboxaethylgruppe gedeutet: Abspaltung von Alkohol unter Bildung einer Doppelbindung, an welche sich das Halogenalkyl addirt und dann Halogennatrium abspaltet (A. 276, 230):



Einige Dialkylmalonsäuren bilden sich bei der Oxydation verwickelter zusammengesetzter Kohlenstoffverbindungen, z. B. die Dimethylmalonsäure durch Oxydation von unsymm. Dimethylaethylenbernsteinsäure, Meitonsäure, Campher u. a. m. Durch die Entstehung der Dimethylmalonsäure auf diesem Weg wird in den genannten Verbindungen das Vorhandensein der Atomgruppierung $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \equiv \\ \diagdown \text{C} \equiv \end{array}$ bewiesen.

Sämmtliche Mono- und Dialkylmalonsäuren spalten beim Erhitzen CO_2 ab und gehen in Mono- (B. 27, 1177) und Dialkyllessigsäuren über (S. 421).

Isobernsteinsäure, Aethylidenbernsteinsäure, Methylmalonsäure [Methylpropandisäure], schmilzt bei 130° unt. Zers., sie ist isomer mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure oder Aethylenbernsteinsäure (S. 424). Sie entsteht 1) aus α -Chlor- und α -Brompropionsäure (B. 13, 209) mit CNK, 2) aus Natriummalonsäureester mit JCH_3 . Erhitzt man Aethylidenbromid CH_3CHBr_2 mit Cyankalium und Alkalien, so entsteht nicht Aethylidenbernsteinsäure, sondern durch moleculare Umlagerung gew. Aethylenbernsteinsäure.

Sie ist in Wasser leichter löslich als die Aethylenbernsteinsäure und zerfällt über den Schmelzpunkt erhitzt in CO_2 und Propionsäure (S. 242).

Methylester, Sdep. 179°. Aethylester, Sdep. 196°.
 α -Cyanpropionsäureester $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 197—198°.
 Bromisobornsteinsäure $\text{CH}_3\text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 118—119° (B. 23, R. 114).
 Methylbrommalonsäureester, Sdep. 115—118° (15 mm) (B. 26, 2356).
 Aethylmalonsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 111,5°. Aethylester, Sdep. 200°. Aethylbrommalonsäureester, Sdep. 125° (10 mm) (B. 26, 2357).
 Dimethylmalonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 117°. Aethylester, Sdep. 195°. Vgl. Bildungsweise 3 oben. Die beiden Säuren sind isomer mit der Brenzweinsäure und der n-Glutarsäure, s. S. 424.

Bei den folgenden höheren Alkylmalonsäuren sind die Siedepunkte der Aethylester, in Klammern eingeschlossen, neben die Schmelzpunkte der Säuren gestellt.

Propylmalonsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 96° (219—222°).
 Isopropylmalonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 87° (213—214°). Methylaethylmalonsäure $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 118° (207—208°). Diese drei Säuren sind isomer mit der Adipinsäure, der Methylglutarsäure, der Aethyl- und den Dimethylbernsteinsäuren, s. S. 424.

Norm. Butylmalonsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 101,5°. Isobutylmalonsäure, Schmp. 107° (225°). Sec. Butylmalonsäure $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 76° (233—234°). Propylmethylmalonsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 106—107° (220—223°). Isopropylmethylmalonsäure, Schmp. 124° (221°). Diaethylmalonsäure, Schmp. 121°.

Pentylmalonsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 82°. Dipropylmalonsäure $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 158°. Cetylmalonsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 121,5—122° (A. 204, 130; 206, 357, B. 24, 2781).

Die Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Die Aethylenbernsteinsäure und ihre Alkylsubstitutionsproducte sind, wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Erhitzen in Anhydrid und Wasser zerfallen. Bei den Alkylbernsteinsäuren erfolgt die Anhydridbildung um so leichter, je mehr Wasserstoffatome des Aethylenrestes der Bernsteinsäure durch Alkylradicale ersetzt sind. Eigenthümliche Isomerieerscheinungen zeigen die symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, die bei den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren (S. 436) genauer erörtert werden.

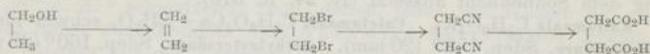
Gewöhnliche Bernsteinsäure, Aethylenbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 185°, ist isomer mit der Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure (S. 433). Sie kommt fertig gebildet im Bernstein vor; ferner in einigen Braunkohlen, Harzen, Terpentinölen, wie auch in thierischen Säften. Sie bildet sich bei der Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure, beim Gähren von äpfelsaurem Calcium oder weinsaurem Ammonium (A. 14, 214) und bei der Alkoholgährung des Zuckers (S. 124). Bei den allgemeinen Bildungsweisen S. 422 ist theilweise die Aethylenbernsteinsäure als Beispiel gewählt

worden. Sie entsteht 1) durch Oxydation von γ -Butyrolacton. 2) Durch Reduction von Fumarsäure und Maleinsäure $C_2H_2(CO_2H)_2$. 3) Durch Reduction a) von Monoxybernsteinsäuren: Aepfelsäuren und Dioxybernsteinsäuren: Weinsäuren mit HJ oder durch Gährung dieser Verbindungen; b) von Halogenbernsteinsäuren mit Natriumamalgam.

Kernsynthetisch wurde sie 4) in geringer Menge aus Bromessigsäure und Silberstaub erhalten;

5a) durch Ueberführung von β -Jodpropionsäure (S. 271) in das Cyanid und Zersetzen des letzteren mit Alkalien oder Säuren;

5b) zuerst von M. Simpson 1861 synthetisch aus Aethylen, das er in Aethyleneyanid verwandelte. Das Dinitril der Bernsteinsäure liefert beim Erhitzen mit Kalilauge oder Mineralsäuren: Bernsteinsäure:



Auch Aethylidenchlorid und Cyankalium liefern Aethyleneyanid (S. 433).

6) Durch Electrolyse von malonaethylestersäurem Kalium (S. 431) entsteht Bernsteinsäureester.

Durch Spaltung 7) von Acetbernsteinsäureester (S. 485) und 8) von Aethantricarbonsäure (S. 498).

Die Bernsteinsäure krystallisirt in monoklinen Prismen oder Tafeln und besitzt einen schwach sauren, unangenehmen Geschmack. Sie schmilzt bei 185° und destillirt bei 235° , indem sie in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid zerfällt. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von Uransalzen im Sonnenlicht in Propionsäure und CO_2 . Durch den galvanischen Strom zerfällt ihr Kaliumsalz in Aethylen, CO_2 und Kalium (S. 85). Erhitzt man Natriumsuccinat mit Aldehyden und Essigsäureanhydrid, so bilden sich γ -Lactoncarbonsäuren sog. *Paraconsäuren* (Fittig, A. 255, 1).

Salze, *Succinate*: $C_4H_4O_4Ca$ krystallisirt mit $3H_2O$ aus kalter, mit $1H_2O$ aus heisser Lösung. Fügt man zu einer Eisenoxysalzlösung bernsteinsaures Ammonium, so wird alles Eisen als basisches bernsteinsaures Eisenoxyd in Form eines röthlich-braunen Niederschlages gefällt (Trennung von Eisen und Aluminium).

Bernsteinaethylestersäures Kalium liefert bei der Electrolyse: *Adipinsäureester* (S. 445).

Methylester $CO_2CH_3.CH_2.CH_2.CO_2CH_3$, Schmp. 19° , Sdep. 80° (10 mm). Aethylester, Sdep. 216° . Sie bilden mit Natrium die Succinylbernsteinsäureester $CO_2CH_2.CH-CO-CH_2$ (s. d.). Bernsteinsäureaethylenester $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2 \end{array}$, Schmp. 90° .

Monalkylbernsteinsäuren. Brenzweinsäure, *Methylbernsteinsäure* $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ Schmp. 112°. Die Brenzweinsäure wurde 1) durch trockene Destillation von Weinsäure erhalten. Sie entsteht aus Brenztraubensäure (S. 363) beim Erhitzen für sich auf 170° oder mit Salzsäure auf 100°. Die übrigen Bildungsweisen entsprechen Bildungsweisen der Bernsteinsäure: 3) Reduction der Ita-, Citra- und Mesaconsäure (S. 455); 4) aus β -Brombuttersäure und aus Propylenbromid mit CNK. Durch Spaltung 5) von α - und β -Methylacetbernsteinsäureester und 6) von α - und β -Methylaethantricarbonsäure (S. 498).

In Wasser, Alkohol und Aether ist die Brenzweinsäure leicht löslich. Sie zerfällt in ihr Anhydrid und Wasser bei 200–210°, in Buttersäure und Kohlensäure, wenn man ihre Uransalz enthaltende wässerige Lösung dem Sonnenlicht aussetzt (B. 24, R. 310).

Kaliumsalz $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{K}_2$. Calciumsalz $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, schwer löslich. Methylestersäure, Sdep. 153° (20 mm). Aethylestersäure, Sdep. 160° (22 mm). Dimethylester, Sdep. 197°. Diaethylester, Sdep. 218° (B. 26, 337).

Aethylbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 98°.

Propylbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 91°.

Pimelinsäure, Isopropylbernsteinsäure $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CHCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$

Schmp. 114°, ist durch Schmelzen von Camphersäure und Tanacetogendicarbonsäure (B. 25, 3350) mit Alkali erhalten worden. Sie kann synthetisch mittelst Acetessigester oder Malonsäureester dargestellt werden (A. 220, 270; 267, 123).

Symm. Dialkylbernsteinsäuren $\text{CO}_2\text{H}.\text{CHR}'.\text{CHR}'.\text{CO}_2\text{H}$. Die symm. Dimethylbernsteinsäure existirt gleich den anderen symmetrisch disubstituirten Bernsteinsäuren, wie Dibrombernsteinsäure (S. 442), Diaethyl-, Methylaethyl-, Diisopropyl-, Diphenylbernsteinsäure in zwei verschiedenen Modificationen, welche dieselbe Structurformel besitzen. Bei der Dioxybernsteinsäure oder *Weinsäure* (s. d.), welche in zwei activen und zwei inactiven (einer spaltbaren und einer nicht spaltbaren) Formen auftritt, finden die thatsächlichen Verhältnisse in der van t'Hoff'schen Theorie vom *asymm.* Kohlenstoffatome eine zufriedenstellende Erklärung (S. 39). Die Paare isomerer Dialkylbernsteinsäuren, welche ebenfalls asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, zeigen einige Analogieen mit der *Paraweinsäure* (Traubensäure) und der *Anti-* oder *Mesoweinsäure*; man nimmt daher an, dass ihre Isomerie auf derselben Ursache beruht und bezeichnet die höher schmelzende, schwerer lösliche Modification als die *Paraform*, die niedriger schmelzende, leichter lösliche Modification als *Meso-* oder *Antiform* (Bischoff, B. 20, 2990; 21, 2106). Solange es indessen noch nicht gelungen ist, eine der stets inactiven Dialkylbernsteinsäuren in eine active Form überzuführen (B. 22, 1819), erscheint diese Annahme noch fraglich.

Betrachtungen von Bischoff über die Gleichgewichtslagen der mit den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen Atome und Radicale in den symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, die von ihm als Theorie der *dynamischen Isomerie* bezeichnet werden, vgl. B. 24, 1074, 1085.

Nebeneinander entstehen nach Bildungsw. 2) isomere Paare der sym. Dialkylbernsteinsäuren durch Reduction dialkylierter Maleinsäureanhydride, wie *Pyrocinchonsäureanhydrid* (S. 457) mit JH oder Natriumamalgam (B. 20, 2737; 23, 644), nach Bildungsweise 4) aus α -monohalogen-substituirten Fettsäuren durch feinzertheiltes Silber (B. 22, 60), oder aus α -monohalogen-substituirten Fettsäureestern durch Einwirkung von Cyankalium (B. 21, 3160); nach Bildungsweise 8) aus Acet-dialkylbernsteinsäureestern durch Abspaltung der Acetylgruppe; nach Bildungsweise 9) (S. 423) aus sym. Dialkylaethanpolycarbonsäureestern durch Erhitzen mit Salzsäure.

Bei allen diesen Synthesen entstehen beide Dialkylbernsteinsäuren nebeneinander, die durch Krystallisation aus Wasser getrennt werden können.

Sym. Dimethylbernsteinsäuren $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$.

Die *Parasäure* ist in 96 Th. Wasser (bei 14°) löslich, krystallisirt in matten Nadeln und Prismen und schmilzt bei 192–194°, indem sie theilweise Wasser verliert. Durch längeres Erhitzen auf 180–200° bildet sie ein Gemenge der Anhydride $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ der Parasäure und Antisäure (bei 38° u. 87° schmelzend), von denen jedes mit Wasser die entsprechende Säure zurückbildet. Das Anhydrid der Parasäure, Schmp. 38°, allein entsteht aus der Parasäure durch Einwirkung von Acetylchlorid und verbindet sich mit Wasser zu reiner Parasäure (B. 20, 2741; 21, 3171; 22, 389; 23, 641).

Beim Erhitzen mit Brom auf 130° bildet die Parasäure (ebenso wie die Antisäure) *Pyrocinchonsäureanhydrid* $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ (S. 457). Durch Brom und Phosphor beim Erwärmen entsteht aus beiden Säuren dieselbe Bromdimethylbernsteinsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{BrO}_4$, welche bei 91° schmilzt und durch Zink und Salzsäure in die Antisäure verwandelt wird (B. 22, 66). Der Aethylester der Parasäure (aus dem Silbersalz) siedet bei 219°; der Methyl-ester bei 199°.

Die *Meso-* oder *Antisäure* löst sich in 33 Th. Wasser bei 14°, krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt (wiederholt aus Wasser krystallisirt) bei 120–123°. Auf 200° erhitzt, bildet sie ihr Anhydrid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$, das bei 87° schmilzt und mit Wasser wieder in die Antisäure zurückgeht. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190° wird die Antisäure in die Parasäure umgewandelt.

Der Methyl-ester der Antisäure (aus dem Silbersalz mit Methyljodid) siedet bei 200°, der Aethylester bei 222°. Durch Esterificiren der Antisäure mittelst HCl entsteht ein Gemenge der Ester der Anti- und Parasäure (B. 22, 389, 646; 23, 639).

Sym. Methylaethylbernsteinsäuren $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$: *Parasäure* Schmp. 168°. *Mesosäure* Schmp. 84°. **Sym. Diaethylbernsteinsäuren**: *Parasäure* Schmp. 189–192°. *Mesosäure* Schmp. 129° (B. 20, R. 416; 21, 2085, 2105; 22, 67; 23, 650). **Sym. Dipropylbernsteinsäuren**: *Parasäure* Schmp. 197°. *Mesosäure* Schmp. 178° (B. 22, 48).

Asym. Dialkylbernsteinsäuren. **as-Dimethylbernsteinsäure** $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 140°, entsteht synthetisch aus α -Dimethyl-aethantricarbonsäureester ($\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (S. 498), dem Einwirkungsproduct von Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester, durch Kochen mit SO_4H_2 und aus ihrem Nitril (S. 441). Ihr Imid (S. 441) wurde durch Oxydation von *Mesitylsäure* (S. 480) erhalten. **as-Diaethylbernsteinsäure** $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 86°.

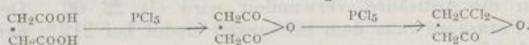
Trimethylbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 140° , entsteht aus Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester oder Natrium- α -cyanpropionsäureester durch Verseifen des zunächst entstandenen Tricarbonsäureesters (B. 24, 1923), sowie durch Oxydation von Camphersäure (B. 26, 2337). Besonders wichtig ist die Bildung des Trimethylbernsteinsäureanhydrids aus *Camphoronsäure* (S. 499) durch Destillation für die Erkenntniss der Constitution des Camphers geworden (B. 26, 3047).

Tetramethylbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$ schmilzt bei 190 – 192° unter Abspaltung von Wasser, bildet sich neben Trimethylglutarsäure (S. 445) bei der Einwirkung von Silber auf Bromisobuttersäure (B. 23, 297; 26, 1458). Sie geht am leichtesten von den methylirten Bernsteinsäuren in das Anhydrid (s. u.) über.

Chloride der Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Von den der Theorie nach denkbaren Chloriden der Aethylenbernsteinsäure ist das Monochlorid $\text{ClCOCH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ nur in Form seines Aethylesters bekannt: **Bernsteinaethylestersäurechlorid** $\text{ClCO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 144° (90 mm), entsteht aus bernsteinaethylestersäurem Natrium mit POCl_3 (B. 25, 2748).

Durch Einwirkung von PCl_5 auf Bernsteinsäure entsteht das **Succinylchlorid**, Schmp. 0° , Sdep. 190° , dem man früher allgemein die Formel 1) $\text{COCl}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COCl}$ zuschrieb, während das Verhalten desselben mehr für die Formel 2) $\begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CH}_2.\text{CO} \end{matrix} > \text{O}$ spricht (B. 22, 3184):



Nach der letzteren Auffassung wäre das Succinylchlorid ein Dichlorsubstitutionsproduct des *Butyrolactons* (S. 340), in das es durch Reduction umgewandelt wird. Im Einklang mit der Lactonformel des Succinylchlorides steht das Verhalten von Succinylchlorid gegen Zinkaethyl, wobei γ -*Diaethylbutyrolacton* (S. 341), sowie gegen Benzol und Aluminiumchlorid, wobei hauptsächlich γ -*Diphenylbutyrolacton* (B. 24, R. 320) erhalten wurde; in letzterem Fall bilden sich 10 pct. symm. *Dibenzoylaethan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$. Vielleicht ist also das Succinylchlorid ein Gemenge von viel γ -Dichlorbutyrolacton und wenig [*Butandisäurechlorid*] $\text{ClCO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COCl}$.

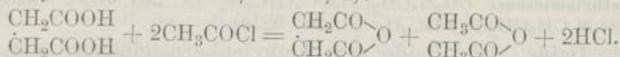
Brenzweinsäurechlorid $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$, Sdep. 190 – 195° (B. 16, 2624).
as-Dimethylsuccinylchlorid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$, Sdep. 200 – 202° (A. 242, 138, 207).

Anhydride der Aethylenbernsteinsäuregruppe.

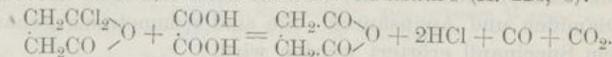
Mehrfach wurde darauf hingewiesen, dass für Aethylenbernsteinsäure und ihre Alkylsubstitutionsproducte die leichte Anhydridbildung besonders charakteristisch ist. Die Anhydridbildung erfolgt um so leichter, je mehr Wasserstoffatome der Aethylengruppe durch Alkoholradicale ersetzt sind (S. 446).

Bildungsweisen. 1) Durch Erhitzen der Säuren für sich.
 2) Durch Behandlung der Säuren mit P_2O_5 , PCl_5 oder POCl_3 (A. 242,

150). 3) Durch Behandeln der Säuren mit dem Chlorid oder Anhydrid einer einbasischen Fettsäure, wie Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (Anschütz, A. 226, 1):



4) Durch Einwirkung des Chlorides einer Dicarbonsäure auf a) die Säure oder b) auf wasserfreie Oxalsäure (A. 226, 6):



Bernsteinsäureanhydrid $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, Schmp. 120°, Sdep. 261°. Me-

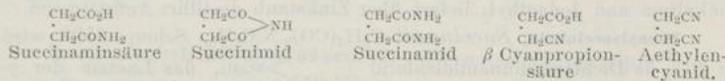
thylbernsteinsäure- oder Brenzweinsäureanhydrid, Schmp. 31,5–32°, Sdep. 247°. Aethylbernsteinsäureanhydrid, Sdep. 243°. Isopropylbernsteinsäureanhydrid, Sdep. 250°. Para- und Meso-s-dimethylbernsteinsäureanhydrid, Schmp. 38° bzw. 87° (B. 26, 1460). Meso-s-methylaethyl- und Meso-s-diaethylbernsteinsäureanhydrid, Sdep. 244–245° bzw. 245–246°. *ns*-Dimethylbernsteinsäureanhydrid, Schmp. 29°, Sdep. 219–220°. Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Schmp. 31°, Sdep. 231° (760 mm), 101° (12 mm). Tetramethylbernsteinsäureanhydrid, Schmp. 147°, Sdep. 230,5°.

Eigenschaften und Verhalten. Das Bernsteinsäureanhydrid hat einen eigenthümlichen, schwachen, stechenden Geruch. Es lässt sich aus trockenem Chloroform umkrystallisiren. An feuchter Luft, rascher beim Kochen mit Wasser geht es in Bernsteinsäure über. Mit Alkoholen verbindet es sich zu Bersteinalkylestersäuren, mit Ammoniak und Aminen zu Succinaminsäure und Alkylsuccinaminsäuren. PCl_5 wandelt es in Succinylchlorid um.

Bei längerem Sieden verwandelt es sich unter Abspaltung von CO_2 in das Dilaton der *Acetondiessigsäure* $\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (S. 487). Aus Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat entsteht mit P_2S_3 : *Thio-phen* $\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}=\text{CH}$ (s. d.). Die Reactionen nur weniger Homologen des Bernsteinsäureanhydrids sind bis jetzt genauer untersucht, sie ähneln im Verhalten dem letzteren.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Wie von der Oxalsäure, so leiten sich von der Aethylenbernsteinsäure eine Aminsäure, ein Imid, ein Diamid, eine Nitrilsäure und ein Dinitril ab:



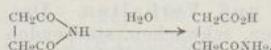
a) **Aminsäuren.** Dieselben sind meist aus den weiter unten beschriebenen Imiden durch Aufspaltung mit Alkalien oder Barytwasser erhalten worden. Sie entstehen auch durch Addition von NH_3 primären aliphatischen Aminen (und aromatischen, wie Anilin und Phenylhydrazin) an Säureanhydride. Sie verhalten sich ähulich wie Oxaminsäure (S. 428). Sie gehen beim Erhitzen und beim Behandeln mit wasserentziehenden

Mitteln, wie PCl_5 oder CH_3COCl in Imide über, die zu ihnen in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die Anhydride zu den Dicarbonsäuren. Succinaminsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$, aus Succinimid mit Barytwasser. Succinaethylaminsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}_2\text{H}_5$ (A. 251, 319). Succinanilsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$ (B. 20, 3214).

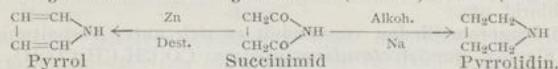
b) **Imide.** Die Imide der Aethylenbernsteinsäure entstehen 1) beim Erhitzen der Säureanhydride im Ammoniakstrom, 2) sowohl aus den Ammoniumsalzen der Säuren beim Erhitzen, als auch aus den Diamiden und Aminsäuren. Sie sind symmetrisch gebaut, wie bei dem Succinil erörtert werden wird.

Succinimid $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{NH}$, Schmp. 126°, Sdep. 288°, krystallisirt mit H_2O und zeigt den Charakter einer Säure, indem der Wasserstoff der NH Gruppe sich gegen Metalle, mit alkoholischem Kali gegen Kalium, beim Behandeln der Kaliumverbindung $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NK}$ mit Silberlösung gegen Silber austauscht. Silberverbindung $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NAg}$ (A. 215, 200).

Wie oben bei den Aminsäuren erwähnt, werden cyclische Imide leicht durch Alkalien und Erdalkalien aufgespalten:



Durch Destillation über Zinkstaub geht das Succinimid in *Pyrrrol* (S. 296), durch Erhitzen mit Natrium in alkoholischer Lösung in *Tetramethylenimid* oder *Pyrrrolidin* (S. 308) über (B. 20, 2215):



Durch Einwirkung von ClOH , BrOH auf Succinimid, Jod auf Succinimidsilber entstehen: **Succinchlorimid** $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NCl}$, Schmp. 148°, **Succinbromimid** $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NBr}$ schmilzt bei 173–175° unter Zersetzung, und **Succinjodimid** (B. 26, 985). Mit Brom und Alkalilauge geht Succinimid in β -Amidopropionsäure über (S. 353). Mit Natriummethylat entsteht aus Succinbromimid durch Umlagerung: **Carbomethoxy- β -amidopropionsäure-ester** $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, Schmp. 33,5° (B. 26, R. 935).

Methylsuccinimid $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$, Schmp. 66,5°, Sdep. 234°, entsteht aus dem Oxim der *Laevulinsäure* (S. 375) mit conc. SO_4H_2 (A. 251, 318).

Aethylsuccinimid $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NC}_2\text{H}_5$, Schmp. 26°, Sdep. 234°, aus Succinimidkalium und Jodaethyl, liefert über Zinkstaub destillirt Aethylpyrrrol.

Phenylsuccinimid, Succinanil $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 150°, wird mit PCl_5 in Dichlormaleinanildichlorid $\begin{matrix} \text{CCl}=\text{CO} \\ | \\ \text{CCl}-\text{CCl}_2 \end{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das Lactam der γ -

Anilidoperchlorotronsäure und **Tetrachlorphenylpyrrrol** $\begin{matrix} \text{CCl}=\text{CCl} \\ | \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, umgewandelt. Aus letzterer Thatsache und der Reduction des Dichlormaleindichlorids zu γ -Anilidobutyrolactam $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ folgt für das Succinanil, also auch für das Succinimid die sym. Formel.

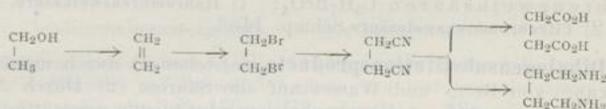
γ -Anilidosuccinimid $C_2H_4(CO)_2N-NHC_6H_5$, Schmp. 155° (J. pr. Ch. [2] 35, 293).

Brenzweininimid $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > NH$, Schmp. 66°. *s*-Dimethylsuccinimid (B. 22, 646). *as*-Dimethylsuccinimid, Schmp. 106°, entsteht auch durch Oxydation von *Mesitylsäure* (S. 480) (A. 242, 208; B. 14, 1075). *Pimelinsäure*-imid, Schmp. 60° (A. 220, 276).

c) **Diamide.** Bernsteinsäureamid, *Succinamid* $NH_2CO \cdot CH_2CH_2CONH_2$, wie Oxamid (S. 428) dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln und zerfällt bei 200° in NH_3 und Succinimid.

d) **Cyclische Diamide.** Succinphenylhydrazid, *1-Phenyl-3,6-Ortho-piperazon* $\begin{matrix} CH_2CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2CO \cdot NH_2 \end{matrix}$, Schmp. 199°, entsteht aus Phenylhydrazinchlorhydrat und Succinylchlorid (B. 26, 674, 2181).

e) **Nitrile.** Nitrilsäuren sind wenig untersucht, dagegen sind einige **Dinitrile** aus Alkylenbromiden, den Additionsproducten von Brom an Olefine, durch Behandlung mit Cyankalium dargestellt worden. Diese Dinitrile gehen unter Wasseraufnahme in die Ammoniumsalze der entsprechenden Säuren über, deren Synthese sie demnach vermitteln. Durch Reduction verwandeln sie sich unter Aufnahme von 8H in die Diamine von Glycolen, z. B.:



Bernsteinsäurenitril, Aethylencyanid $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, Schmp. 54,5°, Sdep. 158—160° (20 mm), amorph, durchscheinend, leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Aether. Es wird wie oben erwähnt zu Aethylenbernsteinsäure verseift und zu Tetramethyldiamin (S. 307) reducirt.

Mit 4HJ vermag es sich zu verbinden (B. 25, 2543). Mit Hydroxylamin geht es in **Succinimidoxim** $\begin{matrix} CH_2 \cdot C = NOH \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > NH$, Schmp. 197° (B. 24, 3427)

und **Succinimiddioxim** $\begin{matrix} CH_2 \cdot C = N(OH) \\ | \\ CH_2 \cdot C = N(OH) \end{matrix} > NH$, Schmp. 207° (B. 22, 2964) über.

Brenzweinsäurenitril $CH_3CH(CN) \cdot CH_2(CN)$, Schmp. 12° (A. 182, 327). ***as*-Dimethylbernsteinsäurenitril** $CN \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$, Sdep. 218—220° (B. 22, 1740).

Halogensubstitutionsproducte der Bernsteinsäuregruppe.

Monosubstitutionsproducte entstehen 1) durch unmittelbare Einwirkung von Halogen auf die Säuren, auf ihre Ester, Chloride oder Anhydride. Hierbei ist es zweckmässig, die Säuren mit amorphem Phosphor und Brom zu behandeln (B. 21, R. 5). 2) Durch Addition von Halogenwasserstoff an die entsprechenden ungesättigten Dicarbonsäuren der *Fumar-* und *Maleinsäuregruppe* (A. 254, 161). 3) Durch Einwirkung von

Halogenwasserstoff auf die entsprechenden α -Monoxy-äthylen-dicarbon-säuren (A. 130, 21).

Inact. Monochlorbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 151,5 bis 152^o aus Fumarsäure mit Salzsäure. Dimethylester, Sdep. 106,5^o (14 mm). Diäthylester, Sdep. 122^o (15 mm). Anhydrid, Schmp. 40–41^o, Sdep. 125–126 (12 mm) (A. 254, 156; B. 23, 3757).

Act. Monochlorbernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus optisch activer Aepfelsäure mit PCl_5 und dann mit H_2O , schmilzt bei 174^o unter Gasentwicklung (B. 26, 214).

Inact. Monobrombernsteinsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 160^o, aus Fumarsäure und BrH . Dimethylester, Sdep. 110^o (10 mm). Anhydrid, Schmp. 30–31^o, Sdep. 137^o (11 mm).

Die freien inactiven Säuren und ihre Ester spalten sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Halogenwasserstoff und *Fumarsäure* und *Fumarsäureester*; die Anhydride in Halogenwasserstoff und *Maleinsäureanhydrid* (A. 254, 157). Durch feuchtes Silberoxyd geht die Brombernsteinsäure in *inactive Aepfelsäure* (S. 474) über, die auf diesem Weg synthetisch dargestellt wurde.

Durch Addition von Halogenwasserstoff an Ita-, Citra- und Mesocon-säure entstehen: Chlorbrombrenzweinsäuren $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_4$: 1) *Itachlorbrenzweinsäure*, Schmp. 140–141^o, vgl. Paracon-säure (S. 479) und Itamalsäure (S. 479). 2) *Mesa- oder Citrachlorbrenzweinsäure*, Schmp. 129^o (A. 188, 51). Brombrenzweinsäuren $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}_4$: 1) *Itabrombrenzweinsäure*, Schmp. 137^o. 2) *Citrabrombrenzweinsäure*, Schmp. 148^o.

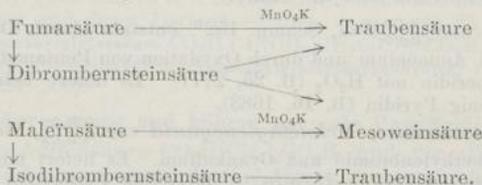
Dihalogensubstitutionsproducte entstehen 1) durch unmittelbare Einwirkung von Brom und Wasser auf die Säuren. 2) Durch Addition von Halogenwasserstoff an die monohalogen-substituirten ungesättigten Säuren der *Fumar-* und *Maleinsäurereihe*. 3) Durch Addition von Halogenen besonders Brom an die ungesättigten Säuren der *Fumar-* und *Maleinsäurereihe*.

Während sich durch Addition von Bromwasserstoff an Fumar- und Maleinsäure dieselbe Monobrombernsteinsäure bildet, liefert die Fumarsäure mit Brom die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure, und Maleinsäure mit Brom die leicht lösliche Isodibrombernsteinsäure neben Fumarsäure. Die beiden Dibrombernsteinsäuren haben dieselbe Structurformel, sie sind symmetrisch gebaut und ihre Isomerie beruht wohl auf derselben Ursache wie die Isomerie der *s-Dialkylbernsteinsäuren* (S. 436). Andererseits sind sie mit der Traubensäure und der Mesoweinsäure innig genetisch verknüpft, die durch Vermittlung der schwer löslichen Dibrombernsteinsäure zuerst synthetisch dargestellt wurden. Da die Fumarsäure durch Oxydation in Traubensäure übergeht, so sollte die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure, das Dibromadditionsproduct der Fumarsäure, der Traubensäure und die Isodibrombernsteinsäure der Mesoweinsäure entsprechen. Allein die Umwandlungsreactionen der Dibrombernsteinsäuren enthalten mancherlei Widersprüche, s. S. 443.

Dibrombernsteinsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, schwer löslich, zersetzt sich bei 200–235^o in Bromwasserstoff und Brommaleinsäure (S. 454), mit Essigsäureanhydrid erhitzt, entsteht Brommaleinsäureanhydrid und Acetylbromid. Methylester, Schmp. 62^o. Aethylester, Schmp. 68^o.

Isodibrombernsteinsäure $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, Schmp. 160° , leicht löslich, zerfällt bei 180° in Wasser und Bromfumarsäure (S. 454). Ihre Ester sind flüssig. **Anhydrid** $C_2H_2Br_2(CO)_2O$, Schmp. 42° , aus Maleinsäureanhydrid und Brom bereitet, zerfällt bei 100° in HBr und Brommaleinsäureanhydrid.

Bei der Reduction liefern beide Dibrombernsteinsäuren: Aethylenbernsteinsäure, beim Kochen mit Jodkaliumlösung Fumarsäure, beim Kochen mit Natronlauge oder Barytwasser: **Acetylendicarbonsäure** (A. 272, 127) (S. 458). Beim Kochen mit Wasser liefert die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure: Brommaleinsäure, die leicht lösliche: Bromfumarsäure. Beim Kochen des Silbersalzes der schwer löslichen Dibrombernsteinsäure mit Wasser entsteht **Mesoweinsäure** (s. d.), der leicht löslichen Isodibrombernsteinsäure: **Traubensäure** (B. 21. 268). Durch Kochen des Baryum- oder Calciumsalzes der schwer löslichen Dibrombernsteinsäure entsteht viel **Mesoweinsäure** neben wenig **Traubensäure**. Die Widersprüche in diesen Reactionen (S. 442) erhellen aus der schematischen Darstellung der genetischen Beziehungen der 6 Säuren:



Tribrombernsteinsäure $C_2HBr_3(CO_2H)_2$ entsteht durch Einwirkung von Brom (und Wasser) auf Brommaleinsäure und Isobrommaleinsäure; nadelartige Krystalle, die bei $136-137^{\circ}$ schmelzen. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei 60° in CO_2 , HBr und Dibromacrylsäure $C_3H_2Br_2O_2$, die bei 85° schmilzt (S. 276).

Dibrombrenzweinsäuren. Durch Addition von Brom an Ita-, Citra- und Mesoacensäure entstehen drei Dibrombrenzweinsäuren, die bei der Reduction dieselbe Brenzweinsäure (S. 436) ergeben. Die Ita-, Citra- und Meso-dibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$ unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser. Die Itaverbindung bildet beim Kochen ihrer Lösung **Aconsäure** $C_7H_4O_4$ (S. 481); die Citra- und Metaverbindung bilden dagegen **Brommethacrylsäure** (S. 279).

Die Glutarsäuregruppe.

Die Glutarsäure und ihre Alkylsubstitutionsproducte sind, wie die Aethylenbernsteinsäure durch ihre Eigenschaft ausgezeichnet beim Erhitzen in Anhydrid und Wasser zu zerfallen. Im Verhalten sind sie also der Aethylenbernsteinsäure sehr ähnlich.

Glutarsäure, *norm. Brenzweinsäure*, [*Pentandisäure*] $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2CO_2H \\ \diagdown CH_2CO_2H \end{array}$ Schmp. 97° , ist isomer mit der Monomethylbernsteinsäure oder gewöhnlichen Brenzweinsäure (S. 436), sowie mit der Aethyl- und der

Dimethylmalonsäure (S. 434). Sie ist zuerst durch Reduction von α -Oxyglutarsäure (S. 479) mittelst HJ Säure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie: aus Trimethylenbromid (S. 102) mittelst des Cyanides, aus Acetessigsäureester mittelst des Acetglutarsäureesters (S. 486), aus Glutaconsäure (S. 457), aus Propantetracarbonsäure $C_3H_4(CO_2H)_4$ durch Abspaltung von $2CO_2$. Sie krystallisirt in grossen monoklinen Tafeln und destillirt fast unzersetzt gegen 303° . Löst sich in 1,2 Th. Wasser von 14° .

Das Ca Salz $C_5H_6O_4Ca + 4H_2O$ und Ba Salz $C_5H_6O_4Ba + 5H_2O$ sind in Wasser leicht löslich; das erstere leichter in kaltem als in heissem; wie buttersaures Calcium (S. 243). Monomethylester, Sdep. 153° (20 mm) (B. 26, R. 276). Aethylester, Sdep. 237° .

Das Anhydrid $C_5H_6O_3$, Schmp. $56-57^\circ$, entsteht beim langsamen Erhitzen der Säure auf $230-280^\circ$, und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz oder die Säure.

Glutarimid $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CO \\ \diagdown CH_2CO \end{matrix} NH$, Schmp. 152° entsteht durch Destillation von glutarsaurem Ammonium und durch Oxydation von Pentamethylenimid (S. 308) oder Piperidin mit H_2O_2 (B. 25, 2777). Es liefert beim Glühen mit Zinkstaub wenig Pyridin (B. 16, 1683).

Nitril der Glutarsäure, Trimethylencyanid $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CN \\ \diagdown CH_2CN \end{matrix}$, Sdep. 286° , entsteht aus Trimethylenbromid und Cyankalium. Es liefert mit Alkohol und Natrium: Pentamethylen-diamin (S. 307) und Piperidin (S. 308), mit Hydroxylamin: Glutarimiddioxim (B. 24, 3431).

Pentachlorglutarsäure $CO_2H.CCl_2.CHCl.CCl_2.CO_2H$ (B. 25, 2219).

Monoalkylglutarsäuren. α -Methylglutarsäure $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2CO_2H \\ \diagdown CH(CH_3)CO_2H \end{matrix}$ Schmp. 76° , entsteht aus Saccharon durch Reduction, aus Campherphoron mit MnO_4K (B. 25, 265). Synthetisch wurde sie von Methylacetessigester und β -Jodpropionsäure ausgehend, sowie aus Laevulinsäure mit CNK erhalten. Auch entsteht sie bei der Spaltung des sog. Isobutenyltricarbonsäureesters als Nebenproduct. Sie liefert mit P_2S_3 Methylpentiophen. Anhydrid Schmp. 40° , Sdep. 283° .

β -Methylglutarsäure, Aethyliden-diessigsäure $CH_3.CH(CH_2CO_2H)_2$, Schmp. 86° , aus Crotonsäureester und Natriummalonsäureester (B. 24, 2888); β -Aethylglutarsäure, Propyliden-diessigsäure $CH_3CH_2CH(CH_2CO_2H)_2$ Schmp. 67° , entstehen aus Aethyliden- und Propyliden-dimalonsäure (S. 447). Das β -Methylglutarsäureanhydrid schmilzt bei 46° und siedet bei 283° .

Di- und Trialkylglutarsäuren entstehen neben Tri- und Tetramethylbernsteinsäuren bei den Synthesen dieser letzteren Säuren aus α -Bromisobuttersäure mit Silber (S. 422), mit Methylmalonsäureester u. s. w. Zur Erklärung der Bildung der bei diesen Reactionen nicht erwarteten Alkylglutarsäuren nimmt man an, dass ein Theil des α -Bromisobuttersäureesters unter Abspaltung von BrH in Methacrylsäureester übergeht. Bei der Silberreaction lagert sich BrH an den Methacrylsäureester und das Silber entzieht dem α - und dem β -Bromisobuttersäureester das Brom, wodurch die Reste sich zu Trimethylglutarsäureester vereinigen (B. 22, 48, 60):

Metha
die Dentste
Brom
glutarTetra
2620

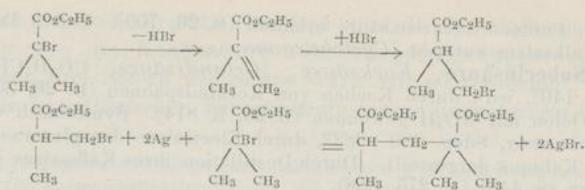
Adi

säure
wohl
gezei
cyclis

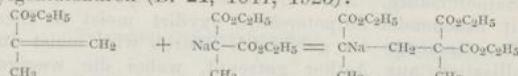
Oxo-

205,5

Salpèr
von L
Silber
Electr
säuree
Bei de
 β -Meth
dation102-
säure
durch
tion v
methy



Im zweiten Fall lagert sich der Natriummethylmalonsäureester an Methacrylsäureester an, das Additionsproduct liefert bei der Verseifung die Dimethylglutarsäuren (B. 24, 1041, 1923):

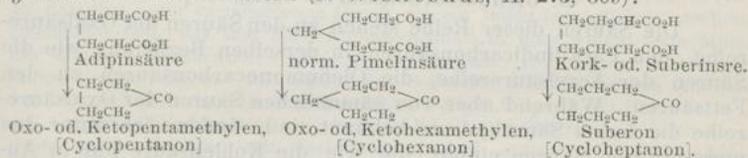


α -Dimethylglutarsäuren $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}]_2$, Schmp. 103° und 128°, entstehen auch aus CH_2J_2 und α -Cyanpropionsäureester-natrium. Durch Brom gehen beide Säuren in α -Bromproducte über, aus denen Oxydimethylglutarsäuren und deren Lactone erhalten wurden (B. 25, 3221).

Trimethylglutarsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 97° (vgl. Tetramethylbernsteinsäure). Trimethylglutarsäureanhydrid, Schmp. 96°, Sdep. 262° (B. 23, 300).

Adipinsäuregruppe und höhere normale Paraffindicarbonsäuren.

Die Adipinsäure $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_4\text{CO}_2\text{H}$ und die alkylirten Adipinsäuren sind unter vermindertem Druck unzersezt flüchtig. Sie sowohl als die normale Pimelinsäure und die Suberinsäure sind ausgezeichnet durch die Eigenschaft der Calciumsalze beim Erhitzen *cyclische Ketone* zu liefern (J. Wislicenus, A. 275, 309):



Adipinsäure [*Hexandisäure*] $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_4\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 148°, Sdep. 205,5° (10 mm), ist zuerst durch Oxydation der Fette (adeps, Fett) mittelst Salpetersäure erhalten worden. Ferner bildet sie sich 1) durch Reduction von *Hydromuconsäure* (S. 458), synthetisch 2) aus β -Jodpropionsäure und Silber bei 130–140°, 3) aus bernsteinaethylestersäurem Kalium durch Electrolyse (A. 261, 117). Durch Einwirkung von Natrium geht der Adipinsäureester in β -Ketopentamethylenmonocarbonsäureester (B. 27, 103) über. Bei der Destillation ihres Kalksalzes entsteht Oxopentamethylen (s. d.). β -Methyladipinsäure, Schmp. 84,5°, Sdep. 210–212° (14,5 mm), durch Oxydation von Pulegon (B. 25, 3515). Isom. Dimethyladipinsäuren s. B. 24, 3997.

Norm. Pimelinsäure [*Heptandisäure*] $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_5\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 102–104°, entsteht aus *Suberon* durch Oxydation und aus Salicylsäure durch Natrium in amyalkoholischer Lösung (B. 27, 331), ferner durch Erhitzen von Furonsäure $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$ mit HJ Säure und durch Oxydation von Fetten mit Salpetersäure (s. u.). Synthetisch wird sie aus Trimethylenbromid und Malonsäureester, durch Erhitzen der zunächst ge-

bildeten Pentantetracarbonsäure erhalten (B. 26, 709). Durch Destillation ihres Kalksalzes entsteht [*Cyclohexanon*] (s. o.).

Suberinsäure, Korksäure, [Octandisäure] $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_6\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 140° , wird durch Kochen von Korkfeilspänen (B. 26, 3089) oder fetten Oelen mit NO_3H gewonnen (B. 26, R. 814). Synthetisch wurde ihr Aethylester, Sdep. 280–282°, durch Electrolyse des glutaraethylester-sauren Kaliums dargestellt. Durch Destillation ihres Kalksalzes liefert sie *Suberon* (S. 445) (A. 275, 356).

Höhere zweibasische Säuren entstehen ferner (neben Oxalsäure, Bernsteinsäure und Korksäure) durch Oxydation der Fettsäuren und Oel-säuren mit Salpetersäure. Auch die höheren Acetylen-carbonsäuren (S. 284) zerfallen mit rauchender Salpetersäure oxydirt meist in Dicarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_4$. Das Gemenge der gebildeten Säuren wird meist durch fractionirte Krystallisation aus Aether getrennt, wobei die weniger löslichen höheren Glieder sich zuerst ausscheiden (B. 14, 560).

Lepargylsäure, Azelaïn Säure [Nonandisäure] $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_7\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 106° , wird am leichtesten durch Oxydation von Ricinusöl erhalten (B. 17, 2214). Synthetisch wird sie aus Pentamethylenbromid und Natriumacet-essigester bereitet (B. 26, 2249).

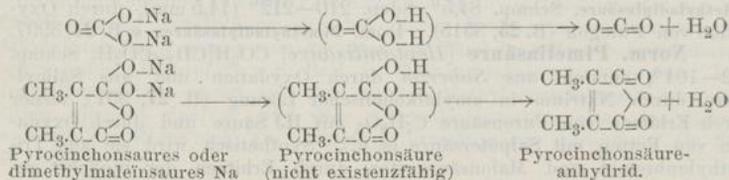
Sebacinsäure [Dekandisäure] $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_8\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 133° , ent- steht bei der trockenen Destillation der Oleïnsäure, bei der Oxydation von Stearinsäure, Wallrath und Ricinusölsäure mit Salpetersäure und aus Ketoximstearinsäure (S. 281).

Brassylsäure $(\text{CH}_2)_{11}(\text{CO}_2\text{H})_2$, durch Oxydation von Behenolsäure und Erucasäure erhalten, schmilzt bei 114° (B. 26, 639, R. 795, 811).

Rocellsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$, Schmp. 132° , kommt frei in *Rocella tinctoria* vor.

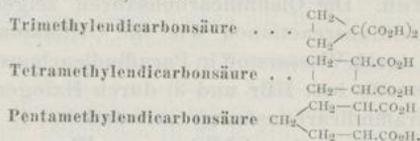
B. Olefindicarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$.

Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Säuren der Oxalsäure-reihe, den Paraffindicarbonsäuren in derselben Beziehung wie die Säuren der Acrylsäurereihe, die Olefinmonocarbonsäuren zu den Fettsäuren. Während aber von sämtlichen Säuren der Oxalsäure-reihe die freien Säurehydrate bekannt sind, finden sich unter den ungesättigten Säuren einige, die wie die Kohlensäure nur in An- hydridform vorkommen. Versucht man aus den Salzen die freien Säuren abzuscheiden, so spalten ihre Hydrate im Momente der Ent- stehung Wasser ab und gehen in die entsprechenden Anhydride über, z. B. Dimethyl- und Diaethylmaleïnsäureanhydrid. Die Ana- logie derartiger Säuren mit der Kohlensäure, auf die schon früher hingewiesen wurde (S. 286) findet ihren Ausdruck in folgenden Con- stitutionsformeln (A. 254, 169; 259, 137):



Danach enthielten die Dimethyl- und die Diäthylmalonsäure so wenig wie die Kohlensäure zwei Carboxylgruppen. Auch in den Salzen und Estern der Säure wäre ein γ -Lactonring vorhanden. Die hypothetischen Säurehydrate wären ungesättigte γ -Dioxy-lactone.

Isomer mit den Olefindicarbonensäuren von gleichem Kohlenstoffgehalt sind die Cycloparaffindicarbonensäuren, die später im Anschluss an die Cycloparaffine abgehandelt werden, z. B.:



Von dem niedrigsten Glied der Reihe sind zwei Structurisomere denkbar, die Methylenmalonsäure $\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ und die Aethyldicarbonsäure $\text{CO}_2\text{HCH}:\text{CHCO}_2\text{H}$.

Die Methylenmalonsäure ist nur in Form ihres Esters bekannt, dagegen kennt man zwei Säuren: die *Fumarsäure* und die *Maleinsäure*, die man als verschiedene Modificationen der Aethyldicarbonsäure aufzufassen pflegt.

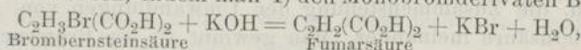
a) **Alkylmalonsäuren.** Methylenmalonsäureester $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Methylenjodid und 2 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Malonsäureäthylester, neben β -Aethoxyisobornsteinsäureester $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}')_2$ (B. 22, 3294; 23, R. 194; A. 273, 43 (S. 473)). Er destillirt unter vermindertem Druck als ein leicht bewegliches, stechend riechendes Oel, das sich beim Stehen schnell in eine weisse feste Masse der dimeren Modification $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$ verwandelt. Der flüssige Ester vereinigt sich mit Brom. Mit alkoh. Kali verseift, bildet er durch Addition von Alkohol β -Aethoxyisobornsteinsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$.

Durch Condensation von Aethylaldehyd und Chloral mit Malonsäureester durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen (A. 218, 145): Aethylidenmalonsäureester $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 116° (17 mm). Trichloräthylidenmalonsäureester $\text{CCl}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 160° (23 mm). Durch Verseifen des ersteren mit Barytwasser entsteht aus ihm eine Oxydicarbon-säure $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$. Mit Malonsäureester vereinigt er sich zu Aethylidimalonsäureester.

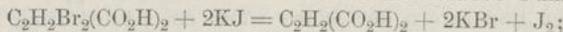
Allylmalonsäure $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, aus Malonsäureester mittelst Jodallyl entstehend, krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 103° (A. 216, 52). Vgl. Carbovalerolactonsäure S. 473.

b) **Olefindicarbonensäuren, deren Carboxylgruppen mit 2 Kohlenstoffatomen verbunden sind** (vgl. S. 446).

Bildungsweisen: Aehnlich den Acrylsäuren können sie aus den gesättigten Dicarbonensäuren durch Entziehung von 2H Atomen erhalten werden, indem man 1) den Monobromderivaten BrH entzieht:



2) auf die Dibromderivate Jodkalium einwirken lässt (S. 273, 443). So entsteht aus Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure Fumarsäure:

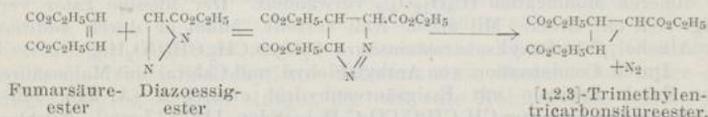


ferner entsteht aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure $C_3H_4Br_2(CO_2H)_2$ Mesaconsäure $C_3H_4(CO_2H)_2$. Manchmal gewinnt man die ungesättigten Säuren 3) aus den Oxydicarbonsäuren durch Abspaltung von Wasser (s. u. Fumarsäure).

Verhalten. Die Olefindicarbonsäuren zeigen eine ähnliche Neigung zu Additionsreactionen wie die Olefinmonocarbonsäuren. Sie werden 1) durch Wasserstoff in Paraffindicarbonsäuren, 2) durch Halogenwasserstoffe bes. HBr und 3) durch Halogene in halogensubstituierte Paraffindicarbonsäuren verwandelt. 4) Durch Erhitzen mit Alkalilauge kann eine Addition von Wasser erzielt werden, wodurch Monoxyparaffindicarbonsäuren entstehen, andere lagern sich in Isomere um (B. 26, 2082). Umlagerungen in Isomere hat man auch durch Erhitzen mit Wasser, oder mit Säuren bewirkt (vgl. Fumar- und Maleinsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Itaconsäure. 5) Einige Olefindicarbonsäuren sind mit MnO_4K zu Dioxyparaffindicarbonsäuren oxydirt worden.

6) Durch Addition von Ammoniak, Anilin u. a. Basen hat man Amido- und substituirte Amidoparaffindicarbonsäuren oder deren Abkömmlinge erhalten.

7) Mit Diazoessigester vereinigen sie sich zu Pyrazolinderivaten (A. 273, 214; B. 27, 868), aus denen unter Abspaltung von Stickstoff Trimethylanderivate entstehen (S. 361):



Weitaus die wichtigsten Säuren dieser Reihe sind die beiden isomeren Anfangsglieder: die Fumarsäure und die Maleinsäure.

Fumarsäure $C_2H_4(CO_2H)_2$ findet sich in freiem Zustande in vielen Pflanzen, so im isländischen Moos, in *Fumaria officinalis*, in einigen Pilzen. Sie entsteht 1) beim Erhitzen von inactiver und activer Aepfelsäure neben Wasser und Maleinsäureanhydrid (B. 12, 2281; 18, 676); 2) aus Monochlor- und Monobrombernsteinsäure beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen; 3) aus Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure mit Jodkalium. 4) Synthetisch aus Dichlor- oder Dibromessigsäure und malonsaurem Silber. 5) Aus Maleinsäure, s. u. die Zusammenstellung der Umwandlungen von Fumar- und Maleinsäure ineinander. Man gewinnt sie aus Bromsuccinylbromid,

dem Einwirkungsproduct von P und Br auf Bernsteinsäure, durch Kochen mit Wasser (B. 23, 3757).

Eigenschaften: Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen weissen Nadeln. Sie sublimirt gegen 200° und zerfällt bei höherer Temperatur theilweise in Maleinsäureanhydrid und Wasser.

Salze. Silbersalz $C_4H_2O_4Ag_2$, sehr schwer löslich und ziemlich lichtbeständig. Baryumsalz $C_4H_2O_4Ba + 3aq$, weisse, prismatische Krystalle, die leicht verwittern und durch Kochen mit Wasser in das in Wasser so gut wie unlösliche $C_4H_2O_4Ba$ übergehen.

Ester. Die Fumarsäureester entstehen: 1) aus fumarsaurem Silber mittelst Jodalkylen; 2) aus Fumarsäure, Alkoholen und Salzsäure; 3) aus den Estern von Monobrombernsteinsäure, Aepfelsäure und Acetyläpfelsäure bei langsamer Destillation (B. 22, R. 813); 4) aus Maleinsäureestern, siehe weiter unten bei den Umwandlungen von Fumar- und Maleinsäure ineinander: **Methylester** $C_9H_2(CO_2CH_3)_2$, Schmp. 102°, Sdep. 192°. **Aethylester**, Sdep. 218° (B. 12, 2283). Mit Brom verbinden sich die Fumarsäureester zu Dibrombernsteinsäureestern. Aber auch viele andere Substanzen vermögen sich leicht an sie zu addiren, z. B. Natriumacetessigester, Natriummalonsäureester (B. 24, 309, 2887, R. 636), Natriumcyanessigester (B. 25, R. 579), Diazoessigester (S. 360), Phenylazoimid u. a. m.

Fumarylchlorid $COCl.CH:CH.COCl$, Sdep. 160°, entsteht aus Fumarsäure und PCl_5 (B. 18, 1947) und geht mit Brom in Dibromsuccinylchlorid über (A. Suppl. 2, 86).

Fumaraminsäure $CONH_2CH=CH.CO_2H$, schmilzt bei 217°, entsteht beim Behandeln von Asparagin mit JCH_3 und Kalilauge (A. 259, 137).

Fumaramid $CONH_2CH=CH.CONH_2$, Schmp. 266° (B. 25, 643).

Fumaranilsäure $CONHC_6H_5CH=CHCO_2H$, Schmp. 230—231°, aus Fumaranilsäurechlorid und Wasser. **Fumaranilsäurechlorid** $CONHC_6H_5CH=CHCOCl$, Schmp. 119—120°, bildet aus Aether krystallisirt durchsichtige, stark lichtbrechende, schwefelgelbe prismatische Nadeln oder Platten. Es entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Fumarylchlorid im Ueberschuss. **Fumarsäureanilid** $CONHC_6H_5CH=CHCONHC_6H_5$ (A. 239, 144).

Maleinsäure $C_4H_4O_4$, Schmp. 130°, siedet bei 160° unter Spaltung in Maleinsäureanhydrid und Wasser. Ihr Anhydrid entsteht, wie bei der Fumarsäure schon erwähnt wurde, 1) bei raschem Erhitzen der Aepfelsäure; 2) durch langsame Destillation von Monochlor-, Monobrombernsteinsäure- und Acetyläpfelsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck. 3) Synthetisch bildet sich Maleinsäure in geringer Menge durch Einwirkung von Ag oder Na auf Dichloressigsäure und Dichloressigester. 4) Durch Spaltung der Trichlorphenomalsäure oder β -Trichloracetylacrylsäure (S. 376) mit Barytwasser entsteht neben $CHCl_3$ Maleinsäure. 5) Aus Fumarsäure s. u. die Umwandlungen der Fumar- und Maleinsäure ineinander.

Eigenschaften. Die Maleinsäure krystallisirt in grossen Prismen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser leicht löslich und besitzt einen eigenthümlichen widerlichen Geschmack.

Salze. $C_4H_2O_4Ag_2$ fällt als feiner Niederschlag, der sich allmählich in grössere Krystalle umwandelt. $C_4H_2O_4Ba + 1aq$ in heissem Wasser löslich, krystallisiert gut.

Ester entstehen aus dem Silbersalz durch Jodalkyle: Methyl ester $C_4H_2O_4(CH_3)_2$, Sdep. 205^0 , Aethyl ester, Sdep. 225^0 , gehen mit Jod erhitzt grösstentheils in die Fumarsäureester über.

Maleinsäureanhydrid $\begin{array}{c} \text{CHCO} \\ \parallel \\ \text{CHCO} \end{array} \text{O}$, Schmp. 53^0 , Sdep. 202^0 , ent-

steht 1) beim Destilliren von Maleinsäure oder Fumarsäure für sich; 2) mit Acetylchlorid; 3) wie oben erwähnt bei der Destillation von Monochlor- oder Monobrombernsteinsäure-, sowie Acetyläpfelsäureanhydrid (A. 254, 155); 4) aus Fumarsäure mit PCl_5 , $POCl_3$, P_2O_5 (A. 268, 255). Man reinigt es durch Krystallisation aus $CHCl_3$ (B. 12, 2281; 14, 2546). Es krystallisiert in Nadeln oder Prismen, riecht schwach stechend und verbindet sich mit Wasser zu Maleinsäure, mit Brom zu Isodibrombernsteinsäureanhydrid.

Maleinsäurechlorid (B. 18, 1947).

Maleinaminsäure $\begin{array}{c} \text{CHCONH}_2 \\ \parallel \\ \text{CHCOOH} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CHC} \\ \diagdown \quad \text{OH} \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{CHC} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ (?) Schmp. $152-153^0$. Das Am-

moniumsals dieser Säure entsteht aus Maleinsäureanhydrid und Ammoniak. Durch wässriges Kali geht sie in Maleinsäure, durch alkoholisches Kali in Fumarsäure über.

Maleinanilsäure $\begin{array}{c} \text{CHCONHC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CHCOOH} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CHC} \\ \diagdown \quad \text{OH} \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{CHC} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ (?) Schmp. $187-187,5^0$,

entsteht durch Einwirkung von Anilin auf eine ätherische Lösung von Maleinsäureanhydrid. Beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck spaltet sie sich in Maleinsäureanhydrid und Anilin, die sich in der Vorlage wieder zu Maleinanilsäure vereinigen. Mit alkoholischer Kalilauge und Barytwasser wird sie in Fumarsäure verwandelt (A. 259, 137).

Maleinanil $\begin{array}{c} \text{CHCO} \\ \parallel \\ \text{CHCO} \end{array} \text{NC}_6\text{H}_5$, Schmp. $90-91^0$, entsteht durch Erhitzen von äpfelsaurem Anilin, bildet lebhaft gelb gefärbte Nadeln und vereinigt sich leicht mit Anilin zu dem bei $210-211^0$ schmelzenden Phenylasparaginil (A. 239, 154).

Verhalten der Fumarsäure und der Maleinsäure.

1. Bei der Electrolyse der Alkalisalze geben beide Säuren Acetylen (S. 90).
2. Durch Natriumamalgam oder Zink werden beide Säuren zu Bernsteinsäure reducirt.
3. Mit Natronlauge auf 100^0 erhitzt gehen beide Säuren in inactive Aepfelsäure über (A. 269, 76).
4. Mit Natriumalkoholaten geben Fumarsäure- und Maleinsäureester: Alkyl-oxybernsteinsäuren (B. 18, R, 536).
5. Mit Brom liefert:

Fumarsäure:	Dibrombernsteinsäure,
Fumarsäureester:	Dibrombernsteinsäureester,
Fumarylchlorid:	Dibromsuccinylchlorid,
Maleinsäureanhydrid:	Isodibrombernsteinsäureanhydrid.

6. Mit Kaliumpermanganat liefert (B. 14, 713):

Fumarsäure: Traubensäure,
Maleinsäure: Mesoweinsäure.

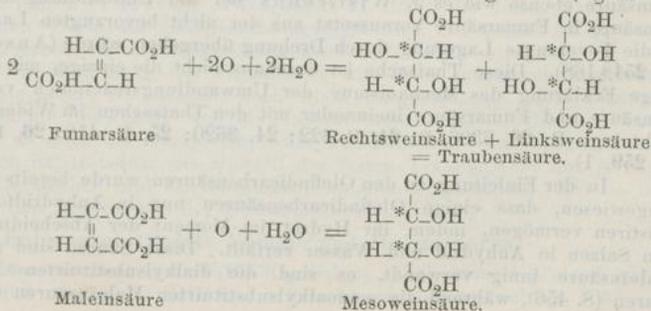
Umwandlung der Fumar- und Maleinsäure ineinander.

1. Fumarsäure geht beim Erhitzen, beim Behandeln mit PCl_5 , POCl_3 und P_2O_5 (A. 268, 255; 273, 31) in Maleinsäureanhydrid über.
2. Maleinsäure geht in Fumarsäure über:
 - a) beim Erhitzen für sich im geschlossenen Rohr (B. 27, 1365) auf 200° ;
 - b) bei der Einwirkung von kalter HCl , HBr , HJ Säure und anderen Säuren: SO_2 und H_2S (B. 24, R. 823).
 - c) Durch Erhitzen der Maleinsäureester mit Jod entstehen Fumarsäureester.
 - d) Aus Maleinaminsäure und Maleinanilsäure wird durch alkoholisches Kali Fumarsäure erhalten.

Die Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure.

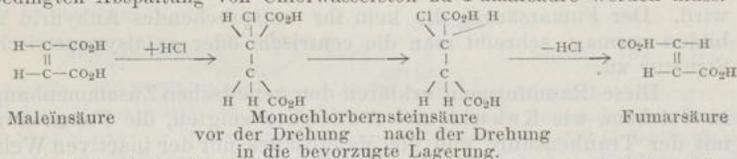
Die zur Zeit bevorzugte Ansicht über die Ursache der Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure wurde in der Einleitung, in dem Abschnitt über die geometrische Isomerie, Stereoisomerie bei Aethylenderivaten (S. 40) dargelegt. Darnach sieht man in der Maleinsäure, die leicht ein Anhydrid bildet, die Atomgruppen in plansymmetrischer Configuration, in der die Carboxylradicale so nahe als möglich stehen, wodurch die Anhydridbildung erleichtert wird. Der Fumarsäure, die kein ihr entsprechendes Anhydrid zu bilden vermag, schreibt man die centrisc- oder axialsymmetrische Structur zu.

Diese Raumformeln erklären den genetischen Zusammenhang, in welchem, wie Kekulé und Anschütz zeigten, die Fumarsäure mit der Traubensäure und die Maleinsäure mit der inactiven Weinsäure stehen in durchaus befriedigender Weise. Nach der van t'Hoff-Le Bel'schen Auffassung der vier Säuren wird die Oxydation der Fumarsäure mit MnO_4K zu Traubensäure und der Maleinsäure zu Mesoweinsäure durch folgende Formeln veranschaulicht, denen eine räumliche Bedeutung unterzulegen ist (vgl. S. 39):



Die Oxydation der beiden Säuren stellt man sich auf Grund der stereochemischen Formeln so vor, dass die Lösung der doppelten Bindung in der Fumarsäure durch Addition der OH Gruppen zu gleichviel Molekülen Rechts- und Linksweinsäure führt, die Lösung der doppelten Bindung in der Maleinsäure dagegen nur Meso-weinsäure ergeben kann.

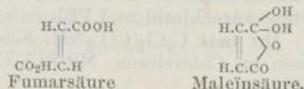
Im Anschluss an diese Betrachtungsweise hat J. Wislicenus die Umwandlung der Maleinsäure z. B. durch Salzsäure in Fumarsäure in folgender Art zu erklären versucht. Während in der Fumarsäure und der Maleinsäure sich die doppelt miteinander gebundenen Kohlenstoffatome nicht unabhängig von einander, also nicht in entgegengesetzter Richtung drehen können, wird durch Aufhebung der doppelten Bindung, herbeigeführt durch die Addition zweier einwerthigen Atome, die freie Drehbarkeit hergestellt. J. Wislicenus erklärt demgemäss die Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure mittelst Salzsäure folgendermassen: „Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher die Maleinsäure im Vergleich zur Fumarsäure Additionsproducte bildet (B. 12, 2282), wird sie zunächst die Elemente der Mineralsäuren (z. B. HCl) aufnehmen und in eine substituirte Bernsteinsäure übergehen, welche unter dem richtenden Einfluss der grösseren Affinitäten durch Drehung des einen Systems gegen das andere die bevorzugte Lagerung annimmt (in der die gleichartigen Gruppen möglichst entfernt voneinander stehen) und nun unter dem Einfluss der theils durch das anwesende Wasser, theils durch die Schwerlöslichkeit der Fumarsäure bedingten Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Fumarsäure werden muss.“



Allein das Zwischenproduct, die Monochlorbernsteinsäure, ist in freiem Zustand bekannt, also in der bevorzugten Lagerung. Die freie Monochlorbernsteinsäure ist beständig gegen Salzsäure bei 10⁰ und das Monochlorbernsteinsäureanhydrid geht mit Wasser in Monochlorbernsteinsäure über, anstatt Fumarsäure zu bilden, obgleich dabei die Monochlorbernsteinsäure ebenso wie es J. Wislicenus bei der Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure voraussetzt aus der nicht bevorzugten Lagerung in die bevorzugte Lagerung durch Drehung übergehen würde (Anschütz, A. 254, 168). Diese Thatsache ist durchaus nicht die einzige, mir der die obige Erklärung des Mechanismus der Umwandlungsreactionen von Maleinsäure und Fumarsäure ineinander mit den Thatsachen im Widerspruch steht (vgl. B. 20, 3306, B. 24, R. 822; 24, 3620; 25, R. 418; 26, R. 177, A. 259, 1).

In der Einleitung zu den Olefindicarbonsäuren wurde bereits darauf hingewiesen, dass einige Olefindicarbonsäuren nur in Anhydridform zu existiren vermögen, indem ihr Hydrat im Moment der Abscheidung aus den Salzen in Anhydrid und Wasser zerfällt. Diese Säuren sind mit der Maleinsäure innig verwandt, es sind die dialkylsubstituirtten Maleinsäuren (S. 456), während die monoalkylsubstituirtten Maleinsäuren (S. 456)

zwar noch in Hydratform aufzutreten vermögen, aber schon weit leichter in Anhydridform übergehen, als die Maleinsäure selbst. Wenn man im Hinblick auf die Analogie mit Kohlensäure die Salze der Dialkylmaleinsäuren von einem hypothetischen Säurehydrat sich abgeleitet denkt, in dem die beiden OH Gruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, so liegt die Uebertragung dieser Betrachtung auf die den Dialkylmaleinsäuren so ähnlichen Monalkylmaleinsäuren und auf die Maleinsäure selbst, auf der Hand. Durch die Annahme, die Fumarsäure sei die symmetrische Aethylendicarbonsäure und die Maleinsäure das dieser Dicarbonsäure entsprechende γ -Dioxy lacton, wird eine stereochemische Formulierung der beiden Säuren keineswegs unmöglich gemacht. Vielleicht bedingen sich sogar die stereochemische verschiedene Anordnung und die verschiedene structurchemische Lagerung der in beiden Säuren enthaltenen Atome wechselseitig (A. 254, 168):



Alein auch dieser Auffassung gelingt bis jetzt eine befriedigende Erklärung aller Umwandlungsreactionen der Säuren ineinander nicht. Ueber die Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure vgl. A. 239, 161.

Verknüpft sind die Betrachtungen über die Ursache der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure mit der Frage nach dem Wesen der doppelten Bindung (S. 43).

Schliesslich sei noch auf den Unterschied der Verbrennungswärmen beider Säuren hingewiesen, der ausdrückt, dass die in Form von Atombewegung in den Säuren vorhandene Energie beträchtlich verschieden ist. „Diese Thatsache gibt die Möglichkeit, den Grund der Isomerie nicht ausschliesslich in der verschiedenen Verkettung der Atome, oder in der verschiedenen räumlichen Anordnung derselben zu suchen, sondern auch die verschiedene Grösse der Bewegung der Atome (oder Atomcomplexe) in Betracht zu ziehen.“ „Es ist aber auch möglich sich einen Fall vorzustellen, wo die Isomerie nur durch die Verschiedenheit des Energieinhaltes bedingt sein würde bei völliger Gleichheit der Verkettung und sogar der räumlichen Anordnung der Atome.“ Neben Structur und Raum-Isomerie würde das zur Hypothese einer Energie- oder dynamischen Isomerie führen (Tanatar, A. 273, 54; B. 11, 1027), die diesen Namen mehr verdienen würde, als die Betrachtungsergebnisse, auf welche bei den sym. Dialkylbernsteinsäuren hingewiesen wurde (S. 436).

Die Auffassung der Fumarsäure als einer polymeren Modification der Maleinsäure ist ebenfalls noch nicht ausgeschlossen. Die identische Dampfdichte des Fumar- und Maleinsäureesters beweist in dieser Hinsicht nichts, da auch die Dampfdichte der Traubensäure- und Weinsäureester identisch ist, trotzdem das Molecül der festen Traubensäure aus je einem Molecüle Rechts- und Linksweinsäure zusammengesetzt ist. Ebenso liegt es mit den Ergebnissen der Gefrierpunktniedrigung.

Halogensubstituirte Fumar- und Maleinsäuren.

Monochlorfumarsäure $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_4$, Schmp. 178°, aus Acetyldicarbonsäure und rauchender Salzsäure. Monochlormaleinsäure, Schmp. 106°. An-

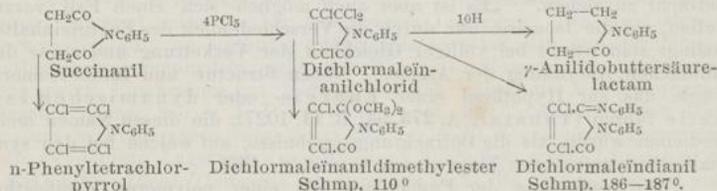
hydrid, Sdep. 95° (25 mm) (B. 26, 508). Monobromfumarsäure $C_4H_3BrO_4$, Schmp. 179°, aus Acetylendicarbonsäure mit HBr und aus Isodibrombernsteinsäure durch kochendes Wasser. Monobrommaleinsäure, Schmp. 128°, entsteht aus Dibrombernsteinsäure, dem Additionsproduct von Brom an Fumarsäure durch Kochen mit Wasser. Ihr Anhydrid, Sdep. 215°, wird durch Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten. Mit BrH liefert sie neben Dibrombernsteinsäure: Bromfumarsäure. Auch durch Erhitzen für sich oder Kochen mit Acetylchlorid liefern beide Säuren Brommaleinsäureanhydrid. Monojodfumarsäure, Schmp. 182—184° (B. 15, 2697).

Dichlormaleinsäure $C_4Cl_2H_2O_4$, ist das Product der Spaltung von Hexachlor-*p*-diketo-*R*-hexen $co \begin{matrix} \text{CCl}=\text{CCl} \\ \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \end{matrix} co$ und der Perchloracetylacrylsäure $CCl_3CO.CCl=CCLCO_2H$ (S. 376) mit Natronlauge (A. 267, 20; B. 25, 2230). Sie geht durch Erhitzen in ihr Anhydrid $C_2Cl_2(CO_2)_2O$, Schmp. 120° über. Aus Bernsteinsäurechlorid und PCl_5 entstehen 2 Dichlormaleinchloride (B. 18, R. 184). Ihr Imid $C_2Cl_2(CO)_2NH$, Schmp. 179° entsteht aus Succinimid durch Erhitzen im Chlorstrom. Mit PCl_5 (1 Mol.) liefert es das Di-

chlormaleinimidchlorid $\begin{matrix} \text{CCl}-\text{CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{C} > \text{NH} \\ \parallel \\ \text{CCl}-\text{CO} \end{matrix}$, Schmp. 147—148°, welches mit Anilin in

das Dichlormaleinimidanil $\begin{matrix} \text{CCl.C}=\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{C} > \text{NH} \\ \parallel \\ \text{CCl.CO} \end{matrix}$ Schmp. 151—152°, übergeht. Durch PCl_5

(2 Mol.) wird das Dichlormaleinimid in Pentachlorpyrrol C_4Cl_5N , Sdep. 90.5° (10 mm) umgewandelt. Dichlormaleinanil, Schmp. 203°, entsteht aus Dichlormaleinanilchlorid beim Kochen mit Eisessig oder Wasser. Dichlormaleinanilchlorid, Schmp. 123—124°, Sdep. 179° (11 mm), entsteht neben Tetrachlor-*p*-phenylpyrrol $\begin{matrix} \text{CCl}=\text{CCl} \\ \parallel \\ \text{C} > \text{N} \\ \parallel \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 93°, durch Behandlung von Succinanil mit PCl_5 . Das Dichlormaleinanilchlorid geht durch Reduction in δ -Anilidobuttersäurelactam über (vgl. Succinimid S. 440). Mit Alkoholen liefert es Dialkylester: Dichlormaleinanildimethylester, Schmp. 110°; mit Anilin: Dichlormaleinindianil, Schmp. 186—187° (B. 263, 156):



Dibrommaleinsäure $C_2Br_2(CO_2H)_2$ entsteht beim Bromiren von Bernsteinsäure und durch Oxydation der sog. Mucobromsäure mittelst Bromwasser, Silberoxyd oder Salpetersäure. Sie ist sehr leicht löslich, schmilzt bei 120—125° und geht leicht in ihr Anhydrid $C_2Br_2(CO)_2O$ über, das bei 115° schmilzt und in Nadeln sublimirt (B. 13, 736).

Dibromfumarsäure, Schmp. 219—220°, und **Dijodfumarsäure**, zersetzt sich bei 192°, sind die Additionsproducte von Brom und Jod an Acetylendicarbonsäure (B. 12, 2213; 24, 4118).

Säuren $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$. Es sind 8 Dicarbonsäuren dieser Formel bekannt. Vier ungesättigte, mit der S. 447 bereits beschriebenen Aethylidenmalonsäure isomere Dicarbonsäuren: 1) Mesaconsäure, 2) Citraconsäure, 3) Itaconsäure, 4) Glutaconsäure und drei Trimethyldicarbonsäuren (s. d.).

Mesaconsäure und Citraconsäure stehen in ähnlichem Verhältniss zu einander wie Fumarsäure und Maleinsäure. Die Einführung der Methylgruppe erhöht die Neigung der Citraconsäure zur Spaltung in Anhydrid und Wasser beträchtlich, die schon beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck auf 100° stattfindet (vgl. Chloralhydrat). Auch die Mesaconsäure geht mit Acetylchlorid (B. 14, 1636) leichter in Citraconsäureanhydrid über wie die Fumarsäure in Maleinsäureanhydrid. Ebenso verbindet sich Maleinsäureanhydrid weit leichter und daher rascher mit Wasser als Citraconsäureanhydrid.

1) **Mesaconsäure, Methylfumarsäure, Oxytetrinsäure** $C_3H_4(CO_2H)_2$ Schmp. 202° , ist schwer löslich in Wasser, entsteht beim Erhitzen von Citra- und Itaconsäure mit wenig Wasser auf 200° , aus Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure, conc. Halogenwasserstoffsäuren, oder mit conc. Natronlauge (B. 269, 82) (vgl. α - und β -Methyläpfelsäure S. 478).

2) **Citraconsäure, Methylmaleinsäure**, Schmp. 80° , leicht löslich in Wasser, entsteht aus ihrem Anhydrid durch Addition von Wasser.

Citraconsäureanhydrid $\begin{matrix} CH_3CCO \\ \diagdown \quad / \\ HCCO \end{matrix} O$, Schmp. 7° , Sdep. $213-214^\circ$, tritt unter den Destillationsproducten der Citronensäure (S. 510) auf, wahrscheinlich durch Umlagerung von zunächst gebildetem Itaconsäureanhydrid. Es entsteht aus der Citraconsäure und der Mesaconsäure beim Erhitzen und bei der Behandlung mit Acetylchlorid. Durch Kochen unter Rückflusskühlung verwandelt es sich theilweise in Xeronsäure- oder Diaethylmaleinsäureanhydrid (S. 456).

Durch Wasserstoff gehen Citra- und Mesaconsäure in Brenzweinsäure (S. 436) über. Ihre Halogenwasserstoff- und Halogenadditionsproducte sind als Halogensubstitutionsproducte der Brenzweinsäure früher abgehandelt (S. 442, 443). Durch Electrolyse entsteht aus beiden Säuren Allylen $CH_2.C\equiv CH$ (S. 92).

Citraconanilsäure, Schmp. 153° (A. 254, 132). Citraconanil, Schmp. 98° (B. 23, 2979; 24, 314).

3) **Itaconsäure, Methylenbernsteinsäure** $\begin{matrix} CH_2=C-CO_2H \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{matrix}$, Schmp. 161° , entsteht aus ihrem Anhydrid durch Vereinigung mit Wasser, oder durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit 3-4 Th. Wasser auf 150° . Sie geht mit Wasserstoff in Brenzweinsäure über, spaltet sich bei der Electrolyse in Isoallylen $CH_2=C=CH_2$ (S. 93), und liefert beim Kochen mit Anilin: Pseudoitaconanilsäure, das Lactam der γ -Anilidobrenzweinsäure (S. 479) (A. 254, 129). Ueber Addition von HBr und Br₂ s. S. 442, 443.

Die Itaconsäureester polymerisiren sich leicht zu glasartigen Modificationen von starkem Lichtbrechungsvermögen (B. 14, 2787, A. 248, 203).

Itaconsäureanhydrid $\begin{matrix} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{matrix} \text{O}$, Schmp. 68°, Sdep. 139–140° (30 mm)

ist wahrscheinlich das erste Zersetzungsproduct der bei dem Erhitzen der Citronensäure entstehenden Aconitsäure. Von dem Namen der Aconitsäure ist der Name Itaconsäure durch Silbenvertauschung abgeleitet. Das Itaconsäureanhydrid wurde aus dem Hydrat (B. 13, 1539) und aus dem Silbersalz mit Acetylchlorid (B. 13, 1844) erhalten, sowie unter den Destillationsproducten der Citronensäure nachgewiesen (B. 13, 1542). Es krystallisirt aus Chloroform, geht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck in Citraconsäureanhydrid über und verbindet sich mit Wasser weit leichter als letzteres.

Itaconanilsäure, Schmp. 151,5° (A. 254, 140).

Homologe der Mesa-, Citra- und Itaconsäure.

Ehe die Glutaconsäure abgehandelt wird, sollen die Homologen der Mesa-, Citra- und Itaconsäure angeführt werden. Homologe Citraconsäuren entstehen, wenn man alkylierte Paraconsäuren — die Condensationsproducte von Aldehyden mit Bernsteinsäure oder Brenzweinsäure — für sich destillirt (A. 255, 1). Aus Monalkylmaleinsäuren hat man der Mesaconsäure entsprechende homologe Mesaconsäuren bereitet. *Dagegen existiren die Dialkylmaleinsäuren nur in Anhydridform in freiem Zustand (s. u.) und lassen sich nicht in entsprechende Dialkylfumarsäuren umwandeln.* Sehr merkwürdig ist die Umwandlung einiger Itaconsäuren in isomere Aticonsäuren, mit Alkalilauge, die zueinander in ähnlichem Verhältnisse zu stehen scheinen, wie Fumarsäure zu Maleinsäure. Als Alkylfumarsäuren wurden die Producte der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Dibromderivate der Monalkylacetessigester: die Oxytetrinsäure als Mesaconsäure, Oxyptentinsäure als Aethylfumarsäure u. s. w. erkannt (S. 373). Ferner wurden Monalkylfumarsäuren aus Monalkyl-athantricarbonsäuren (S. 498) nach Einführung von Halogen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und CO₂ gewonnen (B. 24, 2008).

Monalkylfumar- und -maleinsäuren.

	Schmp.	Schmp.	Sdep.
Aethylfumarsäure	194°;	Aethylmaleinsäure	100°; Anhydrid
n-Propylfumarsäure	174°;	n-Propylmaleinsäure	94°; „
Isopropylfumarsäure	186°.		224°.

Dialkylmaleinsäureanhydride: $\begin{matrix} \text{R}^1\text{C}\cdot\text{CO} \\ || \\ \text{R}^2\text{C}\cdot\text{CO} \end{matrix} \text{O}$.

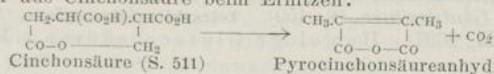
1. Dimethylmaleinsäureanhydrid, *Pyrocinchonsäureanhydrid*, Schmp. 96°, Sdep. 223°.

2. Methylaethylmaleinsäureanhydrid, flüssig, Sdep. 236–237°.

3. Diaethylmaleinsäureanhydrid, *Xeronsreanhydrid*, flüss., Sdep. 242°.

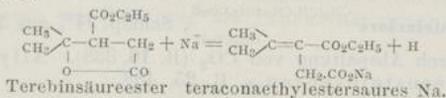
Die Verbindungen 1 und 2 wurden erhalten durch Erhitzen des Condensationsproductes von Bernsteinsäure bezw. Brenzweinsäure und Brenztraubensäure mit Essigsäureanhydrid auf 130–140° bis zum Aufhören der CO₂ Entwicklung (A. 267, 204). Das Xeronsäureanhydrid entsteht beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid am Rückflusskühler. Die drei Anhydride sind mit Wasserdampf flüchtig und verbinden sich nicht mit Wasser. Ihre Hydrate sind nicht existenzfähig. Dagegen bilden sie Salze und Ester (Constitution s. S. 446, 453).

Bimethylmaleinsäureanhydrid oder *Pyrocinchonsäureanhydrid* entsteht neben Terebinsäure bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure, ferner aus Cinchonsäure beim Erhitzen:



Es ist auch aus α -Dichlor- und α -Dibrompropionsäure durch Erhitzen mit reducirtem Ag erhalten worden (B. 18, 826, 835). Seine Lösung reagirt stark sauer und zersetzt Alkalicarbonate. Fe_2Cl_6 färbt seine Lösungen dunkelroth. Durch Reduction geht es in 2 Dimethylbernsteinsäuren über (S. 437). Sie verbindet sich mit Chlor zu Dimethyldichlorbernsteinsäureanhydrid (B. 26, R. 190).

Monalkyl- und Dialkylitaconsäuren entstehen aus den entsprechenden Paraconsäureestern (S. 479) durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat (A. 256, 50) z. B. liefert Terebinsäure oder γ -Dimethylparaconsäureester, mit Na oder Natriumäthylat: Teraconsäure oder γ -Dimethylitaconsäure:



Ferner aus den Monalkyletraconsäuren durch Erhitzen mit Wasser auf 140–150° (B. 25, R. 161; A. 256, 99).

Methylitaconsäure, *Aethylidenbernsteinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 165–166°. Äthylitaconsäure, Schmp. 164–165°. n -Propylitaconsäure, Schmp. 159°. Isobutylitaconsäure, Schmp. 160–165°.

Teraconsäure, *Dimethylitaconsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}\text{CO}_2\text{H}$ entsteht aus Terebinsäure (S. 479) und durch Condensation von Bernsteinsäureester und Aceton mit Natriumäthylat (B. 26, 2312). Sie schmilzt bei 162° und geht dabei in das ihr entsprechende Anhydrid über vom Sdep. 275°. Mit Schwefelsäure oder HBr Säure geht sie in Terebinsäure über (A. 226, 363).

Dimethyl-aticonsäure, Schmp. circa 140°, ist isomer mit Teraconsäure, zu der sie in demselben Verhältniss zu stehen scheint wie Citraconsäure zu Mesaconsäure. Sie entsteht beim Kochen von Teraconsäure mit Natronlauge (Fittig, B. 26, 2082).

Von anderen Olefindicarbonsäuren mögen noch die folgenden erwähnt werden:

Glutaconsäure $\text{CO}_2\text{H}\text{CH}:\text{CH}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 132°, ist isomer mit Ita-, Citra-, Mesaconsäure und Aethylidenmalonsäure und entsteht aus Dicarboxylglutaconsäureester (S. 513) durch Verseifen mit Salzsäure (A. 222, 249). Sie wird auch aus Cumalinsäureester (S. 481) mit Baryhydrat erhalten (A. 264, 301). Ihr Zinksalz scheidet sich aus kochender Lösung aus.

Äthylester, Sdep. 237–238°, aus dem Ag-Salz. **Anhydrid**, Schmp. 82 bis 83°, aus Glutaconsäure und β -Oxyglutarsäure durch Erhitzen (Kekulé) und aus Glutaconsäure durch Acetylchlorid (Schmp. 87°, B. 27, 882). **Imid**, Schmp. 183–184°, entsteht 1) aus Glutaconaminsäure, 2) aus Glutaconamid und 3) aus β -Oxyglutarsäureamid durch Erhitzen mit SO_4H_2 auf 130–140°. Es liefert mit Na und JCH_3 das Glutaconmethylimid,

mit salpetriger Säure eine NO Verbindung, über Zinkstaub destillirt Pyridin und mit PCl_5 behandelt Pentachlorpyridin $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{N}$ (s. Const. des Pyridins).

β -Chlorglutaconsäure, Schmp. 129^o, mit PCl_5 aus Acetondicarbonsäure (S. 486), vgl. *Glutinsäure* (S. 459). Tetrachlorglutaconsäure, Schmp. 109 bis 110^o (B. 25, 2697). Homologe Glutaconsäuren s. B. 23, 3179; B. 27, R. 193).

Hydromuconsäuren.

$\alpha\beta$ -Säure: $\text{CO}_2\text{H}.\overset{\delta}{\text{CH}_2}.\overset{\gamma}{\text{CH}_2}.\overset{\beta}{\text{CH}}=\overset{\alpha}{\text{CH}}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 169^o, stabile Form.

$\beta\gamma$ -Säure: $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 195^o, labile Form.

Die labile Säure entsteht durch Reduction von Dichlormuconsäure oder von Muconsäure (s. w. u.), und von Diacetylendicarbonsäure (S. 459). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird durch Chamäleon zu Malonsäure oxydirt. Durch Kochen mit Natronlauge geht sie in die stabile Säure über, welche durch Chamäleon zu Bernsteinsäure oxydirt wird. Durch Natriumamalgam wird die labile Säure, nach Umwandlung in die stabile, zu Adipinsäure (S. 445) reducirt.

Allylbersteinsäure $\overset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}}{\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}}$, Schmp. 94^o, aus Allylaethenyltricarbonsäure durch Abspaltung von CO_2 (B. 16, 333). Allylmethyl- und Allylaethylbersteinsäuren s. B. 25, 488.

C. Diolefindicarbonsäuren. Diallylmalonsäure $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 133^o, liefert mit HBr Säure ein Dilacton (S. 507). Beim Erhitzen zerfällt sie in CO_2 und Diallylessigsäure (S. 285).

Muconsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 260^o, entsteht aus dem Dibromid der $\beta\gamma$ -Hydromuconsäure mit alkoholischem Kali und schmilzt über 260^o. Dichlormuconsäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$ entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf Schleimsäure (B. 24, R. 629) und giebt mit Natriumamalgam $\beta\gamma$ -Hydromuconsäure (B. 23, R. 232).

D. Acetylen- und Polyacetylendicarbonsäuren.

Acetylendicarbonsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}\equiv\text{C}.\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht durch Einwirkung von wässriger und alkoholischer Kalilauge auf Dibrom- und Isodibrombersteinsäure (A. 272, 127). Sie verwittert an der Luft, und die wasserfreie Säure krystallisirt aus Aether in Tafeln, die bei 175^o unter Zersetzung schmelzen.

Sie verbindet sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu Halogenfumarsäuren; mit Brom und Jod liefert die Säure Dihalogenfumarsäuren (S. 454) mit Brom ihr Ester Dibrommalein- und Dibromfumarsäureester (B. 25, R. 855), mit H_2O : Oxalessigester (B. 22, 2929). Mit Phenylhydrazin und Hydrazin verbindet sich der Acetylendicarbonsäureester zu denselben Pyrazolonabkömmlingen wie der Oxalessigester (B. 26, 1719). Mit Diazobenzolimid vereinigt sich Acetylendicarbonsäureester zu Phenyltriazobenzoldicarbonsäureester (B. 26, R. 585). Oxalessigester und Acetylendicarbonsäureester condensiren sich mit alkohol. Kali zu Aconitsäureester (B. 24, 127).

Das primäre Kaliumsalz $\text{C}_4\text{HO}_4\text{K}$ ist in Wasser schwer löslich und wird beim Erwärmen in CO_2 und propiolsaures Kalium (S. 283) zerlegt, das Silbersalz zersetzt sich leicht in CO_2 und Acetylsilber (A. 272, 139). Diäthylester, Sdep. 145–148^o (15 mm), aus Dibrombersteinsäureester mit Natriumäthylat (B. 26, R. 706).

Glutinsäure $\text{CO}_2\text{H.C}\equiv\text{C.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ schmilzt bei $145-146^0$ unter CO_2 Entwicklung und entsteht aus Chlorglutaconsäure (S. 458) mit alkoh. Kali.

Diacetylendicarbonsäure $\text{CO}_2\text{H.C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ färbt sich am Licht sogleich dunkelroth und explodirt gegen 177^0 . 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 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.

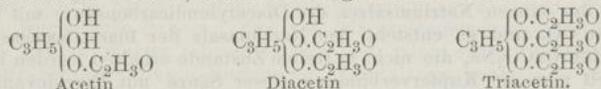
An die zweiwertthigen Alkohole oder Glycole und ihre Oxydationsproducte schliessen sich die dreiwertthigen Alkohole oder Glycerine und diejenigen Verbindungen an, die man als Oxydationsproducte dreiwertthiger Alkohole auffassen kann.

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.

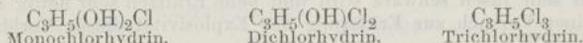
Oxydialdehyde, Oxydiketone, Trialddehyde, Aldehyddiketone und Triketone sind nur schwach oder noch gar nicht vertreten, ebenso Oxyaldehydketone, Oxyaldehydsäuren, Oxyketonsäuren, Aldehydcarbonsäuren und Aldehydketoncarbonsäuren.

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:



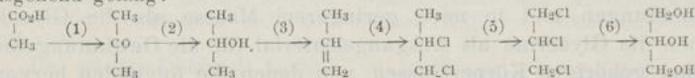
Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren nennt man Halogenhydrine, z. B.:



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 MnO_4K .

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 MnO_4K 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 ZnCl_2 Wasser, so entsteht Propylen. (4) Propylen addirt Chlor und liefert Propylenchlorid. (5) Propylenchlorid und Chlorjod liefern Prope-

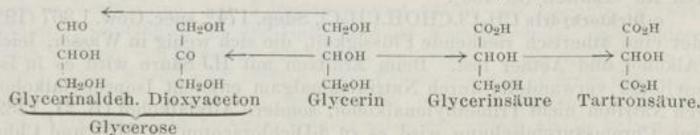
nyltrichlorid oder Allyltrichlorid, das Trichlorhydrin des Glycerins. (6) Trichlorhydrin mit viel Wasser auf 160° erhitzt, geht in Glycerin über (B. 6, 969). Man kann auch das Propylenbromid durch Vermittlung von Fe mit Brom in Tribromhydrin umwandeln, aus diesem mit Silberacetat das Triacetin bereiten,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

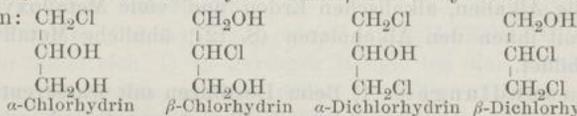
7) Destillirt man Glycerin mit Ammoniumphosphat, so entsteht β -Pikolin $\text{CH} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{CH} \end{array} \text{N}$ (B. 26, R. 585), daneben bildet sich Dimethyldiazin $\text{N} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} \\ \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{N}$ (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 α -Halohydrine und β -Halohydrine unterschieden werden:



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

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

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

α -Dihalogenghydrine 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 KJ erhalten (S. 466).

α -Dichlorhydrin $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{Cl}$, 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 HJ Säure wird es in Isopropyljodid verwandelt; durch Natriumamalgam entsteht Isopropylalkohol; durch Natrium nicht Trimethylenalkohol, sondern Allylalkohol (B. 21, 1289). Durch Chromsäuremischung wird es zu β -Dichloraceton (S. 213) und Chloressigsäure oxydirt. Kalilauge wandelt es in Epichlorhydrin (S. 465) um. α -Dibromhydrin, Sdep. 219°, spec. Gew. 2,11 (18°). α -Dijodhydrin, dickes Oel vom spec. Gew. 2,4, das bei -15° krystallinisch erstarrt.

Die β -Dihalogenhydrine entstehen durch Addition von Halogen an Allylalkohol. β -Dichlorhydrin, Sdep. 182—183^o, spec. Gew. 1,3799 (0^o). 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 α -Dichlorhydrin in Epichlorhydrin um. β -Dibromhydrin, Sdep. 212—214^o.

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^o. Tribromhydrin, Schmp. 16—17^o, Sdep. 219—221^o, 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° 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 N_2O_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 α -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:

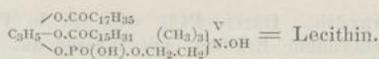
Trimyristin od. **Myristin**, *Myristinsäureglycerinester* $C_3H_5(OC_{14}H_{27}O)_3$ Schmp. 55°, findet sich im Wallrath, in der Muscatbutter und namentlich in den Oelnüssen von *Myristica surinamensis*, aus denen es am leichtesten gewonnen wird (B. 18, 2011), vgl. Myristinsäure S. 246.

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

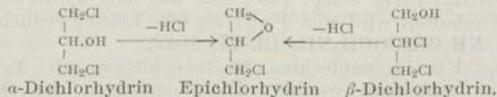
Glycidverbindungen: Glycid, *Epiphydrinalkohol* $\begin{array}{c} \text{O} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$,

Sdep. 162°, spec. Gew. 1,165 (0°) ist isomer mit Acetylcarbinol. Dieser Körper zeigt sowohl die Eigenschaften des Aethylenoxyds als des Aethylalkohols. Er entsteht aus seinem Acetat durch Aetznatron oder Barythydrat. Glycid und sein Acetat reducieren 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 Aethylenoxyd (S. 294) aus Glycolchlorhydrin, so wird das Epichlorhydrin aus den beiden Dichlorhydrinen mit Aetzkali oder Aetznatron 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 α -Dichlorhydrin. Durch PCl_5 wird es in Trichlorhydrin verwandelt. Bei andauerndem Erhitzen mit Wasser auf 180° geht es in α -Monochlorhydrin über. Durch conc. Salpetersäure wird es zu β -Chlormilchsäure oxydirt. Mit Natrium geht das Epichlorhydrin in Natriumallylat $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{ONa}$ und 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.
Epijodhydrin, Sdep. 160° , aus Epichlorhydrin mit KJ.

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

Glycid-acetat $\text{o} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OCO}.\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array}$, 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° (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° (27 mm);
 β -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 MnO_4K (B. 21, 3349; 27, R. 165). **Pentaglycerin** $\text{CH}_3.\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, Schmp. 199° , 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° (10 mm) und einige andere Isomere und höhere Homologe wurden aus den Additionsproducten von Brom oder ClOH an die entsprechenden Olefinalkohole bereitet.

2. Dioxyaldehyde.

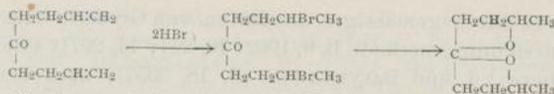
Glycerinaldehyd [*Propandiotal*] $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CHO}$ und **Glycerinrington** [*Propandiolon*] $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{OH}$ sind in reinem Zustand nicht bekannt. Ein Gemenge dieser Körper entsteht bei der Oxydation von Glycerin mit verdünnter Salpetersäure 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° , das aus dem α -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 γ -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 γ -Lactonen mit Natriumäthylat durch Abspaltung von 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 γ -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.

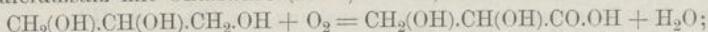
Diacetylaceton [2,4,6-Heptantrion], 2,4,6-Trioxoheptan $\text{CO}(\text{CH}_2\text{CO})_2$, Schmp. 49°, entsteht aus 2,6-Dimethylpyron $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{O}$ mit conc. Barytwasser. Es wird aus dem Baryumsalz 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 β -Chlormilchsäure $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ (S. 334) und α -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° 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 β -Jodpropionsäure reducirt. Beim Erhitzen mit HCl Säure entstehen α -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, β -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, α -Methylglycerinsäure $\text{CH}_2.\text{OH}.\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 100° .

$\gamma\delta$ -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° .

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 α -Chlorhydracrylsäure und aus β -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 β -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).

β -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). **α -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 γ -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 MnO_4K (A. 268, 61). **Oxycaprolacton** und **Oxyisocaprolacton** $C_6H_{10}O_3$, farblose Flüssigkeiten, in welche die Oxydationsproducte der Hydrosorbinsäure mit MnO_4K beim Abscheiden aus den Ba-Salzen rasch übergehen (A. 268, 34).

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

Homologe Monamidoxyssäuren 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° (14 mm) aus Aethoxychloracetessigester, dem Condensationsproduct von Chloressigester und Na durch Reduction (A. 269, 15).

α -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 **β -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° (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** $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}:\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus Dibrombrenztraubensäure erhalten, ist in zwei Modificationen bekannt, die eine schmilzt bei 143° , die andere bei 172° (B. 25, 909). Das Anhydrid dieser Dioxime, die **Furazancarbonsäure** $\text{O}\begin{matrix} \text{N}:\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{N}:\text{CH} \end{matrix}$ Schmp. 107° , entsteht durch Oxydation der Furazanpropionsäure (s. w. u.) mit MnO_4K . 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** $\text{HC}:\text{N}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 136° , die durch conc. SO_4H_2 in ihr Anhydrid, die **Furazanpropionsäure** $\text{O}\begin{matrix} \text{N}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{N}:\text{CH} \end{matrix}$, Schmp. 86° , 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** $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}:\text{N}(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 53° , entsteht aus Acetessigester und Acetmalonsäureester mit salpetriger Säure (B. 20, 1327). **$\alpha\beta$ -Disonitrosobuttersäureester** $\text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{N}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{N}(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, zersetzt sich bei 152° , entsteht aus dem Isonitrosoacetessigester mit NH_3OH (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 β -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
 CO_2 in Methyl- β -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-mono-carbonsäureester.
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 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 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, 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 Oxymalonsäuregruppe, der Aethyl-
bernsteinsäuregruppe entspricht die Oxbernsteinsäuregruppe,
der Glutarsäuregruppe entspricht die Oxglutarsäuregruppe 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 γ -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*] CH(OH)(COOH)_2 entsteht: 1. Durch Oxydation von Glycerin mit MnO_4K (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° , indem sie in 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 CO_2 und Glycin (S. 349). Ihr Amid $\text{NH}_2.\text{CH}(\text{CONH}_2)_2$, Krystallwarzen, entsteht aus Chlormalonsäureester mit alkoh. NH_3 bei 130° ; 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, α -Oxyisobernsteinsäure** $\text{CH}_3\text{C(OH)(CO}_2\text{H)}_2$ entsteht 1) aus Bromisobernsteinsäure mit Silberoxyd; 2) aus Brenztraubensäure mittelst CNH ; 3) aus Diacetylcyanid (S. 365) mit rauchender Salzsäure (B. 26, R. 7). Sie zerfällt beim Erhitzen in 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 CO₂ und α-Oxybuttersäure.

α-Amidoisobbernsteinsäure CH₃.C(NH₂)(COOH)₂, aus Brenztraubensäure (S. 363) mit CNH und alkoholischem NH₃ (B. 20, R. 507).

β-Oxyisobbernsteinsäure CH₂OH.CH(CO₂H)₂. Ihr Aethyläther C₂H₅OCH₂.CH(CO₂H)₂ 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 BrCH₂CH₂CH(CO₂H)₂, 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 CO₂ 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 CO₂ 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° (B. 18, 2713).
4. Aus Monobrombernsteinsäure mit Silberoxyd und Wasser, mit Wasser allein, verdünnter Salzsäure oder verdünnter Natronlauge bei 100° (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 β -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 Hilfe 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° 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° 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° (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° (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° (12 mm); $\alpha_{(D)} = -6,883$, $M_{(D)} = 11,15$
 l-Aepfelsäureäthylester, „ 129° (12 mm); $\alpha_{(D)} = -10,645$, $M_{(D)} = 20,22$
 l-Aepfelsäure-n-propylester, „ 150° (12 mm); $\alpha_{(D)} = -11,601$, $M_{(D)} = 25,29$
 l-Aepfelsäure-n-butylester, „ 170° (12 mm); $\alpha_{(D)} = -10,722$, $M_{(D)} = 26,38$

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

Acetyläpfelsäure $CH_3CO.OC_2H_5(CO_2H)_2$, Schmp. 132° . *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. $53-54^{\circ}$, Sdep. $160-162^{\circ}$ (14 mm), zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Maleinsäureanhydrid und Essigsäure (A. 254, 166).

Sdep.
 Acetyl-l-äpfelsäuremethylester 132° (12 mm); $\alpha_{(D)} = -22,864$, $M_{(D)} = -46,64$
 Acetyl-l-äpfelsäureäthylester 141° (12 mm); $\alpha_{(D)} = -22,601$, $M_{(D)} = -52,43$
 Propionyl-l-äpfelsäuremethylester 142° (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 $140-150^\circ$, 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).

α -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 α -Oximidobernsteinsäuremonaethylester und aus Oximidooxal-essigsäurediaethylester durch Reduction. Mit Ammoniak liefert er das inactive *a-Asparagin* (Constitution vgl. S. 478).

β -Asparaginsäure-monaethylester $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{NH}_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ 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 β -Amidosuccinaminsäuren sind.

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

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

Phenylasparaginsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $131-132^\circ$, aus Brombernsteinsäure und Anilin. **Phenylasparaginanilin** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_3\cdot\text{C}_2\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_5$, Schmp. $210-211^\circ$, 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.

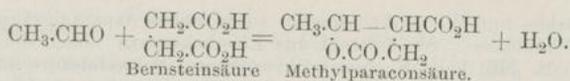
Geschichte. Bereits 1805 entdeckten Vauquelin und Robiquet in den Spargeln das Linksasparagin, dessen richtige Zusammensetzung 1833 Liebig feststellte und welches Kolbe zuerst 1862 als Amid der Amidobernsteinsäure auffasste. Das Rechtsasparagin fand 1886 Piutti in Asparagin aus Wickenkeimlingen, in dem 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 Monobrombernsteinsäure mit alkoholischem Ammoniak, mit wässrigem Ammoniak auf 100° erhitzt, sowie aus dem inactiven β -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 α - oder β -Amidobernsteinaethylestersäure. Die Constitution der bei 165° schmelzenden α -Säure folgt aus ihrer Bildung durch Reduction der beiden wahrscheinlich raumisomeren Oximidobernsteinaethylestersäuren, welche beide unter Abspaltung von CO₂: α -Oximidopropionsäure (S. 365) liefern. Daraus folgt, dass die bei 200° unter Zersetzung schmelzende Säure die Amidogruppe in der β -Stellung zur Carboxaethylgruppe enthält (B. 22, R. 241). Aus den beiden Säuren entstehen mit Ammoniak die entsprechenden Aminsäuren; aus der α -Säure das inactive α -Asparagin, aus der β -Säure ein Gemenge der beiden optisch activen β -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, γ -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 Destillieren 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 Destillieren spaltet sie sich größtentheils in CO₂ 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 Destillieren entstehen unter Abspaltung von CO₂: 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 γ -Heptolacton (S. 341), Heptylsäure C₇H₁₂O₂ und Propylitaconsäure (S. 457) (B. 20, 3180). **Isopropylparaconsäure**, Schmp. 69°, liefert bei der Destillation γ -Isoheptolacton und Isoheptylsäure.

Oxyglutarsäuregruppe.

α -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, α -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.

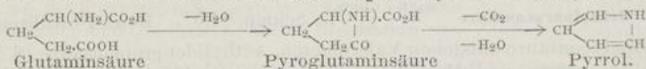
Die *rechtsdrehende* oder gewöhnliche Glutaminsäure findet sich

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 202–202,5⁰ 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 150–160⁰ und aus α -Isonitrosoglutarsäure (A. 260, 119). Sie schmilzt bei 198⁰ und spaltet sich beim öfteren Krystallisiren in d- und l-Glutaminsäurekrystalle (B. 27, R. 269).

[d+1] *Pyroglutaminsäure*, Schmp. 182–183⁰, ist das γ -Lactam der Glutaminsäuren, welches aus der gewöhnlichen Glutaminsäure bei 190⁰ entsteht und bei weiterem Erhitzen in CO₂ und Pyrrol zerfällt (B. 15, 1342):



Glutamin, α -Amidoglutaraminsäure C₆H₉(NH₂) $\begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ findet sich neben Asparagin in den Runkelrüben und den Kürbiskeimlingen. Es ist optisch inactiv (B. 23, 1700).

β -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. 95⁰, wird durch Reduction einer wässrigen Lösung von Acetondicarbonsäure erhalten (B. 24, 3250), sie liefert mit SO₂H₂: Glutaconsäure (S. 457). Diäthylester, Sdep. 150⁰ (11 mm) (B. 25, 1976); mit NH₃ liefert der Ester das Diamid, welches mit SO₂H₂ behandelt in Glutaconimid übergeht. β -Chlorglutarsäure wird aus Glutaconsäure mit HCl erhalten, aus ihr und aus Glutaconsäure entsteht mit NH₃ die β -Amidoglutarsäure CO₂H·CH₂·CH(NH₂)·CH₂CO₂H, die bei 247 bis 248⁰ unter Zersetzung schmilzt.

γ -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. 68–70⁰, zerfliesslich, bildet sich 1) durch Oxydation von γ -Isocapro lacton (S. 341) mit Salpetersäure (A. 208, 62) und 2) aus Laevulinsäure (S. 373) mit CNK und Salzsäure. γ -Methyl- γ -oxy- α -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. 103–104⁰, entsteht aus Bromtrimethylglutarsäure mit Kalilauge (B. 23, 307).

Mesitylsäure, γ -Methyl- γ -amido- α -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 174⁰ und entsteht beim Kochen des Salzsäureadditionsproductes von Mesityloxyd mit Cyankalium und Alkohol (s. Mesitonsäure S. 375). Durch Oxydation mit MnO₄K 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 90⁰, entsteht aus Terpentinöl und verschiedenen Terpenen durch Oxydation mit Cr₂O₇K₂ und SO₂H₂ (B. 18, 3207). Bei der Destillation zerfällt sie in Teracrylsäure (S. 280) und CO₂ (A. 208, 72; 256, 110; 259, 321).

B. Oxyolefin-dicarbonsäuren.

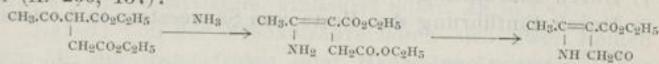
Aethoxymethylenmalonsäureester C₂H₅OCH=C(CO₂C₂H₅)₂, Sdep. 280⁰, (B. 26, 2731, vgl. S. 312, 356).

Aconsäure $\begin{matrix} \text{CH}=\text{C.CO}_2\text{H} \\ \text{O.CO.CH}_2 \end{matrix}$, Schmp. 164⁰, 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. 122–125⁰ 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.

β -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. 157–158⁰ (12 mm). **Glutazin**, β -Amidogluconsäureimid $\text{NH}_2\text{C} \begin{matrix} \text{CH.CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{NH}$ schmilzt bei 300⁰ unt. Zers. (vgl. Acetondicarbonsäureester S. 486).

Lactame von γ -Amidoolefindicarbonsäuren entstehen durch Einwirkung von NH_3 und primären Aminen auf Acetbernsteinsäureester (A. 260, 137):



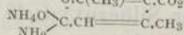
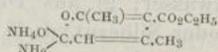
Lactame von δ -Amidoolefindicarbonsäuren entstehen aus α -Acetylglutarsäureester mit NH_3 und prim. Aminen (B. 24, R. 661).

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 206⁰ und ist isomer mit der Komansäure (s. d.). Sie entsteht aus Aepfelsäure beim Erhitzen mit conc. SO_4H_2 oder 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 SO_4H_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 CO_2 und Crotonaldehyd (S. 205). Mit NH_3 liefert sie das entsprechende δ -Lactam, die sog. β -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 Oxysäure sein, als deren δ -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. 62⁰, 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. 155⁰, ist mit der Dehydracetsäure (S. 501) isomer. Sie entsteht 1) durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 auf Acetessigester. 2) Aus β -Chlorisocrotonsäureester und Natriumacetessigester (A. 259, 179). Sie zerfällt bei 200 bis 205⁰ in CO_2 und Mesitenlacton. Methylester, Schmp. 67–67,5⁰, Sdep. 167⁰ (14mm). Aethylester, Sdep. 166⁰ (12mm). Der Aethylester addirt 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 δ -Lactame: β -Oxynicotinsäure und β -Oxy-dimethylnicotinsäure. Der Aethyl-ester der letzteren Verbindung, das sog. Carboxaethylpseudoluidostyryl, Schmp. 137°, entsteht durch Einwirkung von NH_3 auf Isodehydracetsäure-aethylester bei 100–140°. Dasselbe δ -Lactam wird durch Condensation von β -Amidocrotonsäureester (S. 357) erhalten (A. 259, 172)

12. Ketondicarbonensäuren.

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

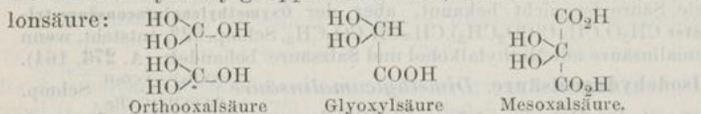
- 1) Durch Einführung von Säureradicalen in Malonsäureester.
- 2) Durch Einführung der Reste von Säureestern in Acetessigester.
- 3) Durch Condensation von Oxalsäureester mit Fettsäureestern.

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

Ketomalonsäuregruppe.

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

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*:



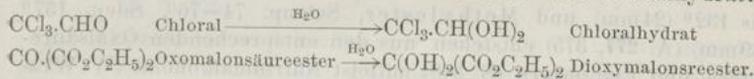
Man kennt übrigens die Ester der Mesoxalsäure, die sich von beiden Formen ableiten, also die *Oxo-* und die *Dioxymalonsäureester*.

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 CO_2 und Glyoxylsäure (S. 359). In wässriger Lösung zerfällt sie schon beim Eindampfen in 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, Ag und 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 $(\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 145°.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Mesoxalsäure. Isonitrosomalonsäure, Oximidomesoxalsäure $\text{HO}\cdot\text{N}=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, schmilzt bei 126° unter Zersetzung in CNH , CO_2 und H_2O , sie entsteht durch Einwirkung von NH_2OH auf Mesoxalsäure und aus Violursäure (S. 492) (B. 16, 608, 1621), sowie aus ihrem Aethylester $\text{HO}\cdot\text{N}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, dem Reactionsproduct von salpetriger Säure auf Natriummalonsäureester.

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

Cyanoximidoessigsäure $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ 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 β -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 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).

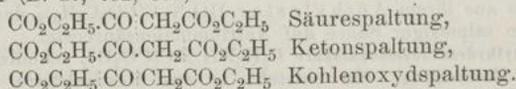
Acetylmalonsäure $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Ihr Aethylester entsteht aus Natriumacetessigester durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester (S. 381) (B. 22, 2617; 21, 3567) und bildet eine bewegliche Flüssigkeit, die bei 120° (17 mm) siedet. Zerfällt beim Verseifen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

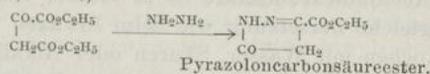
Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Esters tiefroth gefärbt. Ebenso wie mit Essigester condensirt sich Oxalester mit Acetonitril (B. 25, R. 175) und mit Acetanilid (B. 24, 1245). Der Oxal-essigester ist zugleich α - und β -Ketonsäureester (S. 362).

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**: β -**Oximidobernsteinaethylestersäure**, Schmp. 54°, aus
dem Oxim des Oxalessigesters, und α -**Oximidobernsteinaethylestersäure**, Schmp.
107°, aus dem Diisonitrososuccinylbernsteinsäureester mit Wasser erhalten,
liefern beim Erhitzen mit Wasser CO_2 und α -**Oximidopropionsäureester** 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).

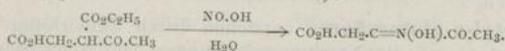
Oximido-cyanbrenztraubensäureester $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}=\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp.
104° (B. 26, R. 375).

Acetbernsteinsäureester und **Alkylacetbernstein-**
säureester entstehen aus Natriumacetessigester und Monalkyl-
acetessigester mit α -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: α -**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; β -**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 α -Brompropionsäureester.

Durch Säurespaltung zerfallen die Acetbernsteinsäuren in Essigsäure
und **Bernsteinsäure** oder **Alkylbernsteinsäuren** (S. 435, 436). Durch
Ketonspaltung zerfallen die Acetbernsteinsäuren in CO_2 und γ -**Ketonsäuren**
(S. 373). Ammoniak und primäre Amine wandeln die Acetbernsteinsäure-
ester in γ -Amidodicarbonsäuren um, die leicht unter Alkoholabspaltung in
 γ -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, α -Keto- oder α -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 α -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, β -Keto- oder β -Oxoglutarsäure $\text{CO(CH}_2\text{CO}_2\text{H)}_2$, schmilzt gegen 130° unter Zerfall in 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 β -Oxyglutarsäure S. 480 reducirt.

Mit PCl_5 behandelt, geht die Acetondicarbonsäure in β -Chlorglutacensäure $\text{CO}_2\text{H.CH.CCl.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ über. Mit NH_2OH entsteht die **Oximidoacetondicarbonsäure** $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{C(NO}_2\text{)CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, Schmp. 53—54°, wasserfrei Schmp. 89° (B. 23, 3762). Salpetrige Säure wandelt die Acetondicarbonsäure in Diisonitrosoaceton (S. 467) und 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 CH_2 Gruppen schrittweise durch Alkyle ersetzt werden (B. 18, 2289). Der Aethylester verbindet sich mit wässrigem Ammoniak zu β -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 β -Amidoglutacensäureester (B. 23, 3762). NO_2H 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 **Pyrazolonabkömmling** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C} \\ \text{CO} \end{matrix} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (B. 24, 3253).

Acetyl-n-glutarsäuren entstehen durch Einwirkung von β -Jodpropionsäureester auf die Natriumverbindungen von Acetessigester und der Alkylacetessigester: α -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°. α -Aethyl- α -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 CO_2 gehen die freien Säuren in die entsprechenden δ -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

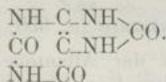
γ -Dilacton $\text{C} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO} \end{cases}$ Dasselbe entsteht durch längeres Kochen

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 γ -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 γ -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:

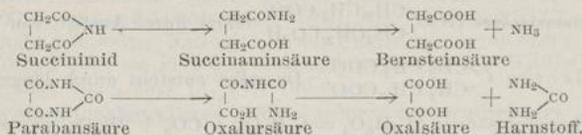


Durch Oxydation derselben ist man zuerst mit sog. Ureiden von zwei Dicarbonsäuren: der Oxalsäure und der Mesoxalsäure bekannt geworden. Unter dem Ureid (S. 392) einer Dicarbonsäure versteht man die Verbindung der Säureradiale mit dem

Reste: NH.CO.NH , z. B. $\begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{array} \text{CO} =$ 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 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. $\begin{array}{c} \text{H.CO} \quad \text{NH}_2 \\ | \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} (?) \\ \diagdown \end{array}$, sowie **Allantoïn** $\begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{NH} \\ | \quad \quad | \\ \text{NH}_2 \quad \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array}$ 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° . Man gewinnt das Allantoïn durch Oxydation von Harnsäure (S. 494) mittelst PbO_2 und 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).

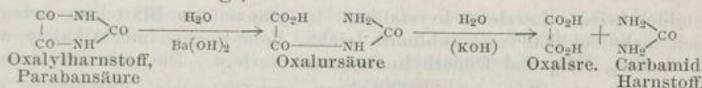
Die Allantursäure ist eine zerfliessliche, in Alkohol unlösliche, amorphe Masse, die aus Allantoïn beim Erwärmen mit Salpetersäure und durch Oxydation von *Hydantoïn* (S. 393) entsteht. Glyoxylharnstoff, dicke, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, ist ein Spaltungsproduct der *Oxonsäure* $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$, 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 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° , Sdep. 276° , 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 POCl_3 auf 200° 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 $\text{NH}_2\text{CO.NH.CO.CO.O}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 177° , 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 NH_3 und beim Schmelzen von Harnstoff mit Oxaminsäureester.

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

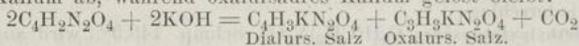
Malonylharnstoff, Barbitursäure $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHC} \\ | \\ \text{NHC} \end{array} \text{CH}_2$ entsteht aus Alloxantin (S. 492) beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure und aus Dibrombarbitursäure durch Einwirkung von Natriumamalgam. Synthetisch wird er durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff mit POCl_3 auf 100° gebildet. Er krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 Mol. H_2O 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 CH_2 leicht durch Brom, 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).

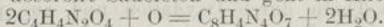
Fügt man zu der Lösung von Barbitursäure in Ammoniak Silbernitrat, so wird das Silbersalz $\text{C}_4\text{H}_2\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_3$ als weisser Niederschlag gefällt, aus welchem mittelst Methyljodid α -Dimethylbarbitursäure $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH.CO} \\ | \\ \text{NH.CO} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ gebildet wird. Letztere krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt noch nicht bei 200° und sublimirt leicht. Beim Kochen mit Alkalien wird sie in CO_2 , NH_3 und Dimethylmalonsäure zerlegt. Die mit ihr isomere β -Dimethylbarbitursäure $\text{CO} \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3).\text{CO} \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3).\text{CO} \end{array} \text{CH}_2$ entsteht aus Malonsäure und Dimethylharnstoff mittelst POCl_3 und schmilzt bei 123° .

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

Tartronylharnstoff, Dialursäure $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH.CO} \\ | \\ \text{NH.CO} \end{array} \text{CHOH}$ entsteht durch Reduction von Mesoxalylharnstoff (Alloxan) mit Zink und Salzsäure, und von Dibrombarbitursäure mit H_2S . Fügt man zu der wässrigen Lösung von Alloxan etwas CNH Säure und Kaliumcarbonat, so scheidet sich dialursaures Kalium ab, während oxalursaures 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 $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHC} \\ | \\ \text{NHC} \end{array} \text{CH}_2\text{NO}_2$ 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 $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH.CO} \\ | \\ \text{NH.CO} \end{array} \text{CHNH}_2$ entsteht durch Reduction von Nitro- und Isonitrosobarbitursäure mit 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.

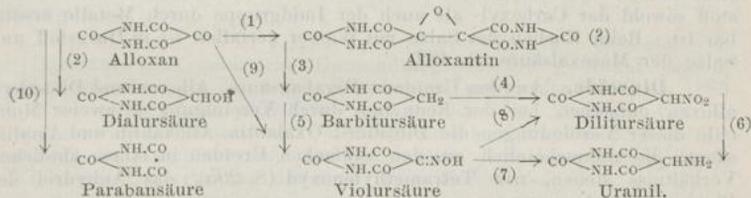
Pseudoharnsäure $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{matrix} \text{C} \text{NHCONH}_2$. Das Ammoniumsalz dieser mit der Harnsäure isomeren Verbindung entsteht aus Uramil und Harnstoff bei 180°, das Kaliumsalz aus Uramil oder aus Murexid mit Kaliumcyanat.

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_2O in grossen glänzenden rhombischen Prismen, die an der Luft unter Abscheidung von $3\text{H}_2\text{O}$ 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_2 , 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 Reduktionsmittel, wie HJ Säure (SnCl_2 , H_2S , 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_4H_2 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_2OH sein Oxim, die Violursäure. (10) Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Alloxan zu *Parabansäure* (S. 489) und CO_2 oxydirt.

Mit den primären Alkalisulfiten vereinigt sich Alloxan, ähnlich der Mesoxalsäure, zu krystallinischen Verbindungen, wie $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{SO}_3\text{KH} + \text{H}_2\text{O}$. 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 CO_2 . Ueber die Einwirkung von *o*-Diaminen auf Alloxan vgl. B. 26, 540, von Pyrazolonderivaten s. A. 255, 230.

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

Isonitrosobarbitursäure, Violursäure $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHCO} \\ \text{NHCO} \end{array} \text{C}=\text{NOH}$, 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 $295-300^{\circ}$ (B. 24, 4140).

Thionursäure $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHCO} \\ \text{NHCO} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$, Sulfamidobarbitursäure, entsteht aus Isonitrosobarbitursäure und aus Alloxan beim Erwärmen mit Ammoniumsulfid.

Methylalloxan $\text{CO} \begin{array}{c} \text{N(CH}_3\text{)} \\ \text{NH} \end{array} \text{CO} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{CO}$ entsteht durch Oxydation von Methylharnsäure. **Dimethylalloxan** $\text{CO} \begin{array}{c} \text{N(CH}_3\text{)} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{array} \text{CO} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{CO}$ wird durch Einwirkung von ClO_3K und HCl Säure auf Thein und durch Oxydation von Tetramethylalloxantin erhalten. Durch Kochen mit Salpetersäure liefern sie Methyl- und Dimethylparabansäure.

Alloxansäure $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. 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.

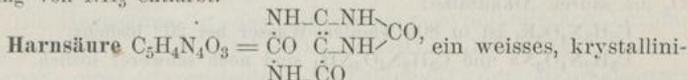
Oxalantin, Leucotursäure $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$ entsteht aus Parabansäure durch Reduction.

Alloxantin $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CO.NH} \\ \text{CO.NH} \end{array} \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} (?)$ entsteht 1) aus Alloxan durch Reduction mit SnCl_2 , Zink und Salzsäure oder H_2S ; 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° 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 NH_3 , 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 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;

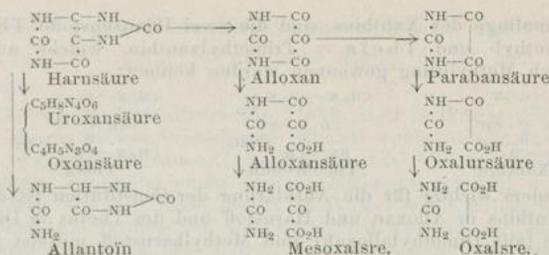
$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{Na}$ und $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{NH}_4$ sind noch schwerer löslich.

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:

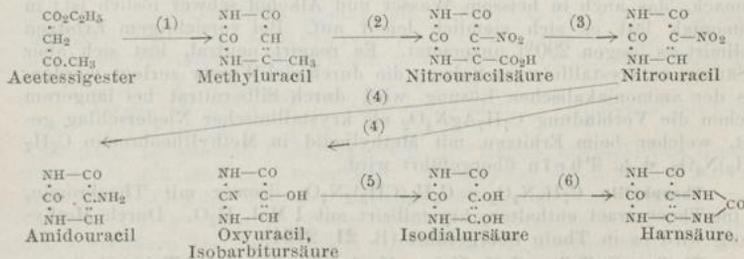


Von den beiden isomeren Monomethylharnsäuren liefert die eine bei der Oxydation: Monomethylalloxan und Harnstoff, die andere Alloxan und Monomethylharnstoff (E. Fischer) Reactionen, die leicht verständlich sind unter Annahme der obigen Constitutionsformel der Harnsäure (E. Fischer, B. 17, 1785).

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: $\text{CHO}\text{CO}_2\text{H}$.

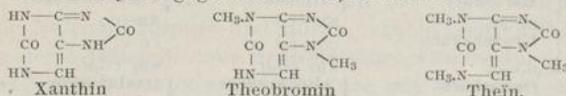
Aufbau der Harnsäure aus Acetessigester.

(1) Acetessigester und Harnstoff verbinden sich miteinander zu β -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° 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°) 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.

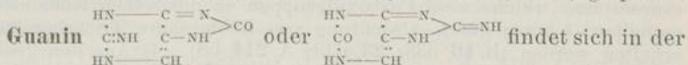
Theophyllin $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$, isomer mit Theobromin, ist im Theeextract enthalten, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O . Durch Methylierung wird es in Thein übergeführt (B. 21, 2164).

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.

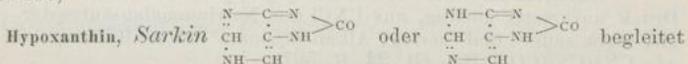
Das Thein krystallisirt mit 1 Mol. H₂O in langen seidenglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich sind. Bei 100° verliert es das Krystallwasser, schmilzt bei 225° und sublimirt bei höherer Temperatur. Es besitzt einen schwach bitteren Geschmack und bildet mit starken Mineralsäuren 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 C₇H₁₁N₃O. CO₂H übergeführt, welche leicht in CO₂ und Caffeidin C₇H₁₂N₄O 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.

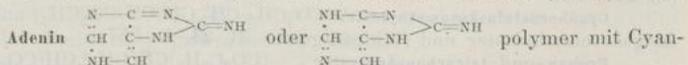


findet sich in der Pankreasdrüse einiger Thiere und besonders reichlich im Guano.

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 C₅H₅N₅O.2HCl. Auch mit Basen bildet es krystallinische Verbindungen. Silbernitrat fällt aus der salpetersauren Lösung einen krystallinischen Niederschlag von C₅H₅N₅O.NO₃Ag. Durch salpetrige Säure wird das Guanin in Xanthin übergeführt. Durch Kaliumchlorat und Salzsäure wird es in Parabansäure, Guanidin und CO₂ 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 C₅H₂Ag₂N₄O + H₂O. 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, NH₃, Ameisensäure und CO₂ gespalten (B. 23, 225; 26, 1914).

Carnin C₇H₈N₄O + H₂O 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.

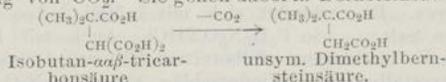
13. Tricarbonsäuren.

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, α -Brompropionsäureester, α -Brombuttersäure-, α -Bromisobuttersäureester. 1b) Die aus dem Natriummalonsäureester so entstehenden Tricarbonsäureester, welche noch ein Wasserstoff der 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 CO Verlust.

Wie die Malonsäure, so zerfallen diese Tricarbonsäuren leicht unter Abspaltung von 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. 29⁰, Sdep. 253⁰, 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 CNCl und Natriummalonsäureester. Er reagiert stark sauer und zerlegt Alkalicarbonate 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. 278⁰. 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 290⁰ siedet und beim Kochen mit Salzsäure in CO_2 , HCl , Alkohol und Fumarsäure (S. 448) zerfällt; beim Verseifen mit Alkalien zerfällt er in 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. 270⁰. Die freie Säure, isomer mit Tricarballylsäure (S. 499), schmilzt bei 146⁰ und zerfällt in 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. 273⁰.

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. 278⁰.

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. 281⁰.

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. 277⁰ u. s. w. vgl. B. 23, 648.

b) Tricarbonsäuren mit Carboxylgruppen an drei Kohlenstoffatomen.

Es sind zahlreiche Vertreter dieser Körperklasse durch Abspaltung von CO_2 aus Tetra- und Pentacarbonsäuren erhalten worden, welche ein oder zwei Paare von CO_2H 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° , 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 2CO_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° (13 mm). Trichlorid $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COCl})_3$, Sdep. 140° (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° . Amidimid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$, Schmp. 173° (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° , unter Umwandlung in die bei 205° (12 mm) siedende Anhydridsäure, wird neben Camphersäure (s. d.) durch Oxydation von Campher mit Salpetersäure erhalten und zersetzt sich durch Erhitzen in Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Isobuttersäure, CO_2 , H_2O 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° . Anhydridsäure-äthylester $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Homologe Tricarballysäuren: α -Methyl-, zwei Modificationen, Schmp. 180° und 134° ; β -Methyl-, Schmp. 164° ; α -Äthyl-, Schmp. 147 bis 148° ; α -n-Propyl-, Schmp. $151-152^\circ$; α -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.

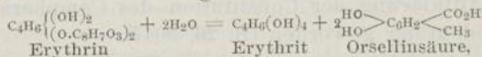
Aconitsäure $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} \end{array}$ schmilzt bei 191° und zersetzt sich dabei in CO₂ und Itaconsäureanhydrid (S. 456). Die Aconitsäure ist isomer mit der Trimethyltricarbonsäure, 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 Tricarbaldehydsäure 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

Säur
gemä
durch
über.

Tetra
(OH)₂
/ O \
CH₂-CH₂
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
(CH₂O

CH₂(O
acetess

acetop
Acetes
säure
chlorid
Die Co
261).

keto-
benzol
(A. 27

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** $\begin{matrix} / \text{O} \backslash \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} \backslash \\ \backslash \text{O} / \end{matrix} \text{CH}_2$, 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 $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (S. 93) erhalten.

2. Trioxaldehyde und 3. Trioxyketone: Erythrose, Tetrose, wahrscheinlich ein Gemisch eines Trioxaldehydes 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 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}.\text{CH}(\text{CO}.\text{CH}_3)_2$, aus Natriumacetylaceton durch Jod (B. 26, R. 887) oder Electrolyse (B. 26, R. 885).

Oxalyldiaceton $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{COCOCH}_2.\text{COCH}_3$, 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 $\text{CH}_2\text{OH}.\text{[CHOH]}_2.\text{CO}_2\text{H}$, krystallinische zerfliessliche Masse, die aus Erythrit, Mannit (B. 19, 468) und Laevulose (B. 19, 390) durch Oxydation erhalten wurde. **Trioxisobuttersäure** $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 116° , aus Glycerose mit CNH (B. 22, 106).

6. Dioxyketonmonocarbonsäuren: $\alpha\gamma$ -Aethoxyacetessigester $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CO}.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. $131-132^\circ$ (14 mm), aus Oxaethylacetessigester (S. 470) mit Natriumaethylat (A. 269, 28) (S. 466).

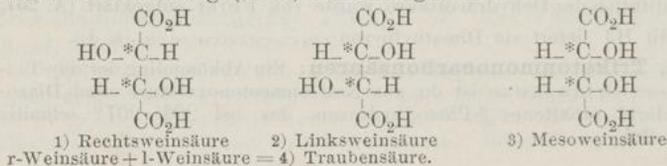
7. Oxydiketonmonocarbonsäuren: Dehydracetsäure, (s) Methyl-(3)-acetylpyronon $\begin{matrix} \text{CO}-\text{O}-\text{C}.\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}.\text{CO}.\text{CH} \end{matrix}$ Schmp. 108° , Sdep. 269° , entsteht aus Acetessigester beim Kochen am Rückflusskühler, 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 $\text{CH}_3.\text{C}=\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}=\text{C}.\text{CH}_3$ (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 *Para-weinsäure* 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:

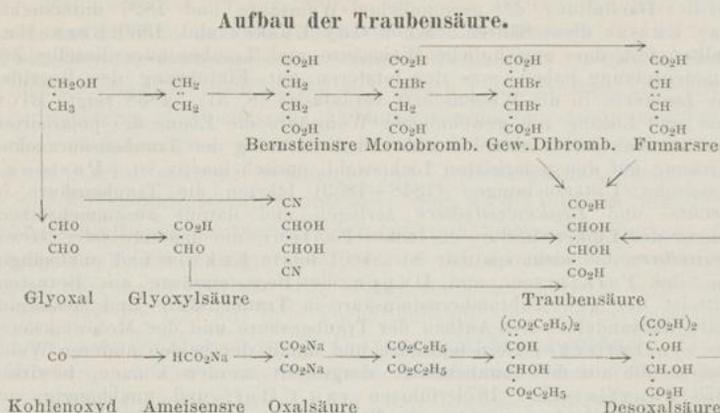


Geschichte. 1769 lehrte Scheele die *gewöhnliche Weinsäure* aus dem Weinstein darstellen. 1822 entdeckte Kestner, ein Weinsäurefabrikant in Thann in den Vogesen, die *Traubensäure* als Nebenproduct bei der Darstellung der gewöhnlichen Weinsäure und 1826 untersuchte Gay Lussac diese Säuren. Schon Gay 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 weinsäures 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) **Linksweinsäure** 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 Linksweinsäure aus

SO_2O_3

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 Oxydation von Sorbin und Erythrit 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 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 $NH \begin{matrix} \swarrow CHCO_2C_2H_5 \\ \searrow CHCO_2H \end{matrix}$ Schmp. 98°, entsteht aus dem Imidobbernsteinaminsäureester, einem Product der Einwirkung von alkoh. NH_3 auf Brombernsteinsäureester, mit HCl Säure (B. 25, 646).

Oxycitraconsäure $O \begin{matrix} \swarrow C(CH_3).CO_2H \\ \searrow CH.CO_2H \end{matrix}$ 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 $\begin{matrix} CH_3C(OH)CO_2H \\ | \\ CH_3C(OH)CO_2H \end{matrix} + H_2O$, 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 Dioxypentenyltricarbonsäure, dem Oxydationsproduct des Isosaccharins (S. 516) durch Abspaltung von CO_2 (B. 18, 2516).

$\alpha\gamma$ -Dioxy-dimethylglutarsäuren $\begin{matrix} CO_2H \\ | \\ C(OH) \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} C(OH) \\ | \\ C(OH) \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$. 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 $\begin{matrix} (CH_3)_2CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ \overset{O}{\parallel} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$ 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 $\begin{matrix} CH_2CH_2.CH_2 \\ | \\ \overset{O}{\parallel} \\ | \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} CH_2CH_2.CH_2 \\ | \\ \overset{O}{\parallel} \\ | \\ CO \end{matrix}$ 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 $\begin{matrix} \text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ 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).

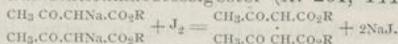
Von dem Dioxobernsteinsäurediaethylester sind drei isomere Osazone: α - vom Schmp. 121° , β - vom Schmp. $136-137^\circ$ und γ - vom Schmp. 175° bekannt, von denen der α -Körper in Lösung allmählich von selbst, rascher mit Jod oder SO_2 in den β -Körper übergeht. Sämtliche Osazone unterliegen leicht 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 Oxallessigester (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 -Diketo-Verbindung 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).

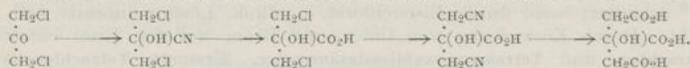
Diacetyl-dimethylpimelinsäure (B. 24, R. 729).

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:

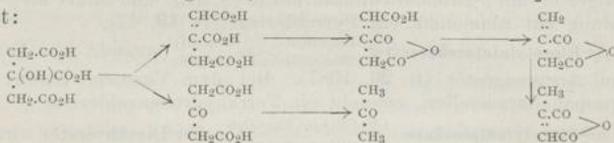


Ferner entsteht die Citronensäure aus Acetondicarbonensäure $\text{CO}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (S. 486) durch Einwirkung von CNH und Salzsäure.

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.).

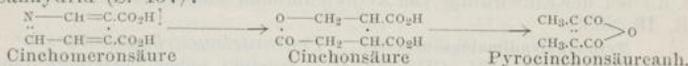
Ester. Trimethylester, Schmp. 79°, Sdep. 176° (16 mm). Acetylcitronensäuretrimethylester, Sdep. 171° (15 mm), zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Essigsäure und Aconitsäureester (B. 18, 1954). Acetylcitronensäureanhydrid, Schmp. 121° (B. 22, 984), zerfällt bei der Destillation unter 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 -Lactondicarbonsäure (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 -Lactondicarbonsäure 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 $\beta\gamma$ -Pyridindicarbonsäure (s. d.). Sie schmilzt bei 168–169° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in CO_2 und Pyrocinchonsäureanhydrid (S. 457):



13. Ketontricarbonsäuren.

Oxalbernsteinsäureester $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ Sdep. 155–156° (16–18 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 -Ketonsäureester 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.

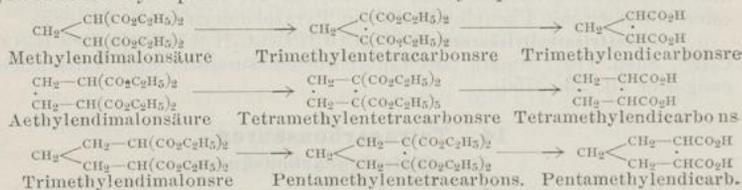
Methylendimalonsäureester, Dicarboxylglutarsäureester, β -Propan-tetracarbonsäureester $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, Sdep. 240⁰ (100 mm), entsteht 1) aus Formaldehyd oder Methylenjodid (B. 22, 3294) und Malonsäureester, 2) aus β -Propylentetracarbonsäureester durch Reduction (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 $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht neben α -Trimethylendicarbonsäureester (s. d.) bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureester (B. 19, 2038).

Trimethylendimalonsäureester, Pentantetracarbonsäureester $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 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 $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 203–204⁰, entsteht 1) aus Fumarsäureester und Natriummalonsäureester (vgl. Aethylidendimalonsäureester), 2) aus Monochlorbernsteinsäureester und Natriummalonsäureester (B. 23, 3756; 24, 596). Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Tricarballysäure.

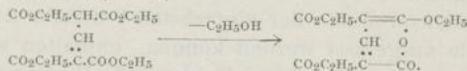
Butan- $\alpha\beta\gamma\delta$ -tetracarbonsäure $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$, Schmp. 244⁰, aus α -Malon-tricarballysäure. Dianhydrid, Schmp. 173⁰ (B. 26, 364; 27, 1114).

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 Chormalonsäureester mit Natriumaethylat.

Propylen- $\alpha\beta\gamma$ -tetracarbonsäure $\text{CO}_2\text{HCH}=\overset{\text{CO}_2\text{H}}{\underset{\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2}{\text{C}}} + 2\text{H}_2\text{O}$ schmilzt wasserfrei bei 191° unter Zers. in CO_2 und Pseudoaconitsäure, Schmp. 145 bis 150° . Ihr Aethylester entsteht aus Brommaleinsäureester und Natriummalonsäureester.

Dicarboxylglutaconsäure-, Propylen- $\alpha\gamma\gamma$ -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 fünfwertigen Alkohole oder Pentite und ihre Oxydationsproducte.

1. Fünfwertige Alkohole, Pentite.

Ausser einem in der Natur vorkommenden Pentit sind die übrigen sämtlich 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 $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5=\text{CH}_2\text{OH}.$ $\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{OH}$ 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.)

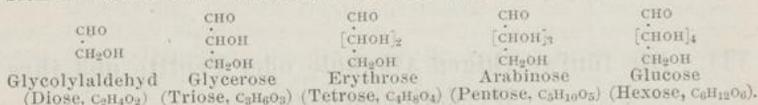
2. Xylit $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$, syrupartig, optisch inactiv, entsteht durch Reduction von Xylose (S. 515, B. 24, 538; 1839 Anm.; R. 567).

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).

2. Tetraoxyaldehyde, Aldopentosen.

Die Tetraoxyaldehyde, die ersten Oxydationsproducte fünf-säuriger Alkohole, sind genetisch verknüpft mit den Pentaoxyaldehyden oder Aldo-hexosen, der ersten Klasse der Kohlehydrate im engeren Sinne (S. 548), denen die Aldopentosen auch im chemischen Verhalten ungemein ähnlich sind. Während früher die Kohlehydrate eine Sonderstellung im Gebiete der aliphatischen Chemie einnahmen, sind sie jetzt in innige Beziehungen zu einfacheren Körperklassen getreten. Alle Aldehyd- und Ketonalkohole, die als erste Oxydationsproducte der einfachsten Vertreter der mehrwerthigen Alkohole aufgefasst werden können, enthalten wie die Kohlehydrate im engeren Sinne neben Kohlenstoff: Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie das Wasser, z. B.:



Die einfachsten Kohlehydrate sind also Aldehydalkohole, wie die genannten, oder Ketonalkohole wie die Fructose $\text{CH}_2\text{OH.CO}[\text{CHOH}]_3.\text{CH}_2\text{OH}$ (S. 529).

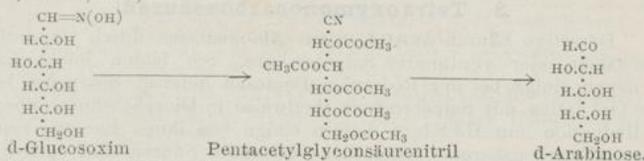
Mit den Aldo-hexosen haben die Aldopentosen folgende Reactionen gemein: 1) Sie liefern bei der Reduction mit Natrium-amalgam Alkohole: die *Pentite*. 2) Durch Oxydation mit Salpetersäure liefern sie Oxycarbonsäuren: *Tetraoxymono-* und *Trioxydicarbonsäuren*. 3) Durch schrittweise Behandlung mit Blausäure und Salzsäure gehen sie in Pentaoxysäuren über, deren Lactone sich zu Hexosen reduciren lassen (S. 541), wodurch demnach der Aufbau einer Hexose aus der entsprechenden Pentose verwirklicht ist. 4) Mit Phenylhydrazin liefern sie Hydrazone und charakteristische Dihydrazone: *Osazone*. 5) Sie reduciren Fehling'sche Lösung.

Dagegen werden die Aldopentosen 1) durch Hefe nicht vergohren, 2) liefern sie mit HCl oder verdünnter SO_4H_2 destillirt Furfurol oder Alkylfurfurol, eine Reaction, die sich zur quantitativen Bestimmung der Aldopentosen verwerthen lässt (B. 25, 2912) und 3) ergeben sie mit Phoroglucin und Schwefelsäure erhitzt eine kirschrothe Färbung.

Bildungsweisen. Die Bildung der Aldopentosen aus Naturproducten wird bei den einzelnen Aldopentosen erörtert. Dagegen soll hier eine Reaction abgehandelt werden, welche eine allge-

meine Umwandlung von Aldohexosen in Aldopentosen zu ermöglichen verspricht.

Behandelt man d-Glucosoxim (S. 528) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so erhält man Pentacetylgluconsäurenitril, das mit Alkalilauge und dann mit Salzsäure behandelt erst Blausäure und hierauf die Acetylgruppen abgibt, um in d-Arabinose überzugehen (Wohl, B. 26, 740):



Die d-Arabinose ist die erste synthetisch gewonnene Aldopentose, da sich die d-Glucose (S. 531) synthetisch darstellen lässt.

Von den Aldopentosen der Formel $\text{CH}_2(\text{OH}).\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\text{CHO}$ mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen lässt die Theorie acht optisch active isomere und vier spaltbare optisch inactive, racemische oder $[\text{d}+1]$ Modificationen voraussehen (S. 534).

1. **Arabinose** $\text{C}_4\text{H}_5(\text{OH})_4.\text{CHO}$ ist in drei Modificationen bekant: l-Arabinose, *Pectinose*, Schmp. 160° , wird durch Kochen von Kirschgummi mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Sie liefert bei der Reduction l-Arabit (S. 513), bei der Oxydation l-Arabonsäure (S. 516) und l-Trioxylglutarsäure (Schmp. 127°), mit Salzsäure erhitzt Furfurol. Sie ist rechtsdrehend und reducirt Fehling'sche Lösung. *Methyl-l-arabinosid* $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5.\text{CH}_3$, Schmp. $169-171^\circ$ (B. 26, 2407), mit CH_3OH und HCl. *l-Arabinosazon* $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_8(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2$ (B. 24, 1840 Anm.), Schmp. 160° . *l-Arabinosoxim*, Schmp. $132-133^\circ$ (B. 26, 743). *Arabinoson* s. B. 24, 1840 Anm. d-Arabinose entsteht aus d-Glucosoxim durch Abbau (s. o.); sie ist linksdrehend. *d-Arabinosazon*, Schmp. 160° . *d-Arabinose-diacetamid* $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{NH.CO.CH}_3)_2$, Schmp. 187° .

$[\text{d}+1]$ Arabinose entsteht durch Vereinigung der beiden optisch activen Arabinosen. $[\text{d}+1]$ *Arabinosazon*, Schmp. 163° .

2. **Xylose**, *Holzzucker* $\text{C}_4\text{H}_5(\text{OH})_4.\text{CHO}$ entsteht aus Holzgummi (B. 22, 1046; 23, R. 15) und aus Maiskolben (B. 24, 1657) durch Kochen mit verdünnten Säuren. Sie ist rechtsdrehend, liefert bei der Reduction den inactiven Xylit (S. 513), durch Oxydation Xylonsäure (S. 516) und inactive Trioxylglutarsäure (Schmp. 152°), durch CNH l-Gulonsäure (S. 543). *Xylosazon*, Schmp. 160° .

3. **Ribose** $\text{C}_4\text{H}_5(\text{OH})_4.\text{CHO}$ entsteht aus l-Arabinose, indem man dieselbe zu l-Arabonsäure (S. 516) oxydirt, diese durch Erhitzen mit Pyridin in Ribonsäure (S. 516) umlagert und die letztere reducirt (B. 24, 4220).

4. **Rhamnose**, *Isodulcit* $\text{CH}_2[\text{CHOH}]_4.\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$, Schmp. 93° , entsteht aus verschiedenen ihrer in der Natur vorkommenden Glucoside: *Quercitrin*, *Xanthorhamn*in und *Hesperidin* durch Spaltung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Durch Destillation mit Schwefelsäure entsteht aus Rhamnose *α-Methylfurfurol* (B. 22, R. 751), durch Reduction Rhamnit, durch Oxydation l-Trioxylglutarsäure (Schmp. 127°)

und durch CNH und Salzsäure Rhamnosecarbonsäure (S. 544; B. 22, 1702). Hydrazon, Schmp. 159°. Osazon, Schmp. 180° (B. 20, 2574).

5. **Chinovose** $\text{CH}_3[\text{CHOH}]_4\text{CHO}$, isomer mit Rhamnose, ist ein Spaltungsproduct des in den China- und Cinchonaarten vorkommenden Chinovins durch HCl Säure. Osazon, Schmp. 193–194° (B. 26, 2417).

6. **Fucose** $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, isomer mit Rhamnose, entsteht aus *Seetang* (Fucus-Arten) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure.

3. Tetraoxymonocarbonsäuren.

Derartige Säuren entstehen aus Aldopentosen durch Oxydation mit Bromwasser oder verdünnter Salpetersäure. Sie bilden leicht Lactone, von denen einige bei der Reduction Pentosen liefern. Sie gehen bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure theilweise in Dicarbonsäuren über. Bei der Reduction mit HJ Säure liefern einige von ihnen Lactone von Monoxyparaffincarbonsäuren. Sämmtliche bekannte Säuren sind optisch activ.

Tetraoxy-n-valeriansäuren lässt die Theorie so viele voraussehen, als Aldopentosen der gleichen Kohlenstoffzahl, also 8 optisch active, von denen 3 bekannt sind und vier [d+1] Modificationen.

1. **l-Arabonsäure** $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_3\text{CH}_2\text{OH}$ entsteht aus l-Arabinose (B. 21, 3007). Sie liefert leicht ein Lacton $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$, Schmp. 95–98°, und durch Oxydation **l-Trioxylglutarsäure**. Phenylhydrazid, Schmp. 215° (B. 23, 2627; 24, 4219). Mit wässerigem Pyridin geht sie theilweise in die isomere

2. **Ribonsäure** über, die unter denselben Bedingungen sich theilweise in Arabonsäure zurückverwandelt. Ribonsäurelacton $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$, Schmp. 72–76° (B. 24, 4217). Phenylhydrazid, Schmp. 162–164°. Arabon- und Ribonsäure drehen links.

3. **Xylonsäure** aus Xylose mit Brom (A. 260, 307).

4. **Rhamnonsäure**, aus Rhamnose mit Brom, geht sofort in das Rhamnonsäurelacton $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Schmp. 150–151°, über (B. 23, 2992; A. 271, 73).

5. **Saccharinsäure** entsteht beim Kochen oder längerem Stehen von Dextrose und Laevulose oder aus Invertzucker mit Kalkmilch (B. 15, 2954). Sie bildet leicht ein bitter schmeckendes Lacton, das Saccharin

$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, Schmp. 160°, das durch HJ Säure zu α -Methyl- γ -valerolacton oder α -Dimethylbutyrolacton (S. 341) reducirt wird (A. 218, 373). Phenylhydrazid, Schmp. 165°. Isomer mit Saccharin sind:

6. **Isosaccharin** $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Schmp. 95°, liefert mit HJ Säure ebenfalls α -Dimethylbutyrolacton, und **Metasaccharin** $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Schmp. 141–142°, liefert mit HJ Säure γ -n-Caprolacton (S. 340). Beide entstehen bei der Behandlung von Milchzucker mit Kalk (B. 18, 631, 2514; 26, 1651).

4. Trioxydicarbonsäuren.

Trioxy-n-glutarsäuren $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_3\text{CO}_2\text{H}$ können der Theorie nach vier stereochemische Modificationen existiren, die den vier Pentiten (S. 513) entsprechen, ausserdem eine spaltbare inactive Modification.

l-Trioxylglutarsäure, Schmp. 127°, entspricht der l-Arabinose, aus der sie durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht (B. 24, 4214). Ausserdem wird sie durch Oxydation von Rhamnose (B. 22, 1699) und Sorbinose (B.

21, 3276) gebildet. **Trioxylglutarsäure**, Schmp. 152⁰, durch Oxydation von Xylose, inactiv, entspricht dem Xylit (S. 513). **Trioxylglutarsäure**, durch Oxydation von Ribose, inactiv, geht leicht in eine inactive **Lactonsäure** C₅H₆O₆, Schmp. 170—171⁰ über (B. 24, 4222); sie entspricht dem Adonit (S. 513).

Saccharonsäure CO₂H.CH(OH).CH(OH).C(OH)(CH₃)CO₂H entsteht durch Oxydation von Saccharin (S. 516) mit Salpetersäure. Sie ist in Wasser leicht löslich, bildet Krystalle, und geht im Exsiccator sowie beim Erwärmen in das linksdrehende Lacton **Saccharon** CO₂H.CH(OH).C(OH)(CH₃)CO₂H, Schmp. 145—156⁰, über (A. 218, 363). Durch HJ Säure liefert das Lacton α -Methylglutarsäure (S. 444).

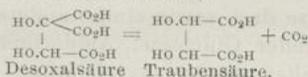
Trioxyladipinsäure C₄H₅(OH)₃(CO₂H)₂, schmilzt bei 146⁰ unt. Zers., entsteht aus Metasaccharin durch Oxydation, liefert durch Reduction Adipinsäure (S. 445) (B. 18, 1555).

5. Triketondicarbonsäuren. **Acetondioxalester**, **Xanthochelidonsäure** **diäthylester** CO[CH₂CO.CO₂C₂H₅]₂, Schmp. 103—104⁰, entsteht aus Aceton, Oxalester und Natriumäthylat und geht durch Salzsäure in den **Chelidonsäureester** $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}=\text{C} \\ \text{CH}=\text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, Schmp. 63⁰, über. Verwandt mit dieser Säure sind einige andere Säuren, die sich ebenfalls von dem sog. **Pyron** $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix} \text{O}$ ableiten.

6. Dioxytricarbonsäuren.

Desoxalsäure CO₂H.CHOH.C(OH)(CO₂H)₂, zerfliessliche krystallinische Masse. Sie wird aus ihrem **Triäthylester** CO₂C₂H₅.CHOH.C(OH)(CO₂C₂H₅)₂, Schmp. 85⁰ dargestellt, welcher durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalester entsteht.

Beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung oder beim Erhitzen des Esters mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 100⁰, zerfällt die Desoxalsäure in CO₂ und Traubensäure (S. 504):

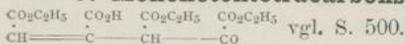


Die zwei Hydroxyle des Desoxalsäureesters können durch Säureradicale vertreten werden. Beim Erhitzen mit HJ Säure wird die Desoxalsäure unter Abspaltung von CO₂ zu Bernsteinsäure reducirt.

Oxycitronensäure C₆H₈O₈ = C₃H₃(OH)₂(CO₂H)₃, Dioxytricarbaldehydsäure findet sich neben Aconitsäure, Tricarbaldehydsäure und Citronensäure im Ribensafte und entsteht aus Chloreitronensäure (aus Aconitsäure mit ClOH) durch Kochen mit Alkalien oder Wasser (B. 16, 1078).

Dioxypropantetracarbonsäure C₆H₈O₈ = C₃H₃(OH)₂(CO₂H)₃ entsteht durch Oxydation von Isosaccharin mit Salpetersäure, als ein dicker Syrup. Bei 100⁰ spaltet sie CO₂ ab, unter Bildung von Dioxyglutarsäure C₃H₄(OH)₂(CO₂H)₂, die verschieden ist von der aus Glutaconsäure entstehenden Dioxyglutarsäure (B. 18, 2514). Durch Erhitzen mit HJ Säure und Phosphor wird sie in Glutarsäure C₃H₆(CO₂H)₂ verwandelt.

7. Monoketontetracarbonsäuren. **Aconitoxalsäureester**



S. Pentacarbonsäuren.

Propanpentacarbonsäure $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH.C}(\text{CO}_2\text{H})_2.\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ schmilzt bei $149-150^\circ$, entsteht aus ihrem Pentaaethylester, dem Einwirkungsproduct von Natriummalonsäureester auf Chloräthantricarbonsäureester (S. 498).

Butanpentacarbonsäureester $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5).\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. $216-218^\circ$ (16 mm), entsteht aus Chlorbernsteinsäureester und Natriumaethyltricarbonsäureester.

Anhang. **Höhere Polycarbonsäureaethylester** wurden aus Natriumpropan-pentacarbonsäureester mit Chlormalonsäureester und Chlorpentanpentacarbonsäureester erhalten: **Butanheptacarbonsäureester** $\text{C}_4\text{H}_9(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_7$, Sdep. $280-285^\circ$ (130 mm). **Hexadecacarbonsäureester** $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_{10}$, gelbliches Oel. **Octantesserakaidecarbonsäureester** $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_{14}$, der höchste bekannte Carbonsäureester entsteht aus Natriumbutanheptacarbonsäureester mit Chlorbutanheptacarbonsäureester und bildet ein dickes Oel (B. 21, 2111).

VIII. Sechs- und mehrwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1A. Sechswerthige Alkohole, Hexaoxyparaffine, Hexite.

Die sechswerthigen Alkohole stehen in der nächsten Beziehung zu der ersten Klasse der Zuckerarten (S. 548) im engeren Sinne, den sog. Glucosen, denen sie sich auch in ihren Eigenschaften nähern; so zeigen sie wie die Glucosen einen süßen Geschmack, reduciren jedoch Fehling'sche Lösung nicht und werden nicht durch Hefe vergohren. d-Mannit, d-Sorbit und Dulcit finden sich in der Natur vor, diese drei, sowie einige andere Hexite sind durch Reduction entsprechender Glucosen: Aldo- und Keto-hexosen mit Natriumamalgam erhalten worden (vgl. Pentite). Durch gemässigte Oxydation werden sie in Glucosen übergeführt.

Die einfachsten Hexite mit sechs Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten vier asymmetrische Kohlenstoffatome. Nach der Theorie von van t'Hoff und Le Bel sind von einem solchen Körper 10 einfache raumisomere Formen denkbar (S. 536, 537).

1. **Mannit** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CH.OH}]_4\text{CH}_2\text{OH}$ existirt in drei Modificationen: *Rechts-* oder *d-Mannit*, *Links-* oder *l-Mannit* und der Vereinigung beider, dem inactiven [*d+l*] *Mannit*. Letzterer ist identisch mit dem aus synthetischer *a-Acrose* oder [*d+l*] *Fructose* dargestellten *a-Acrosit* und bildete den Ausgangspunkt zur Synthese zahlreicher Verbindungen der Mannitreihe (B. 23, 373), ferner des *Traubenzuckers* (S. 527) und *Fruchtzuckers* (S. 529), wie bei diesen Verbindungen eingehend erörtert werden wird.

Gewöhnlicher oder d-Mannit (S. 537), Schmp. 166°, findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in der Mannaesche: *Fraxinus ornus*, deren eingetrockneter Saft die Manna darstellt. Aus letzterer wird er durch Auskochen mit Alkohol und Krystallisation gewonnen. Er bildet sich bei der schleimigen Gährung von Rohrzucker und wird künstlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf d-Mannose (S. 526) und Fruchtzucker oder d-Fructose (S. 529) erhalten (B. 17, 227).

Der Mannit krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Wasser in grossen rhombischen Prismen. Schmeckt sehr süss. Seine Lösung ist bei Gegenwart von Borax rechtsdrehend. Durch gemässigte Oxydation von Mannit mit Salpetersäure entstehen Fruchtzucker (früher als Mannitose bezeichnet, B. 20, 831) und d-Mannose (B. 21, 1805). Durch stärkere Oxydation werden d-Mannozuckersäure (B. 24, R. 763, S. 546), Erythritsäure und Oxalsäure gebildet. Durch HJ Säure wird d-Mannit zu sec. Hexyljodid reducirt.

Mannitan $C_6H_{12}O_5$ entsteht aus d-Mannit bei 200°. **Mannid** $C_6H_{10}O_4$, Schmp. 87°, Sdep. 176° (30 mm), das zweite innere Anhydrid des d-Mannits, entsteht aus dem letzteren durch Destillation unter vermindertem Druck.

Ester: **Dichlorhydrin** $C_6H_9Cl_2(OH)_4$, Schmp. 174°, und **Dibromhydrin**, Schmp. 178°, entstehen aus d-Mannit beim Behandeln mit conc. HCl oder HBr Säure.

Nitromannit $C_6H_8(ONO_2)_6$, Schmp. 108°, der Hexasalpetersäure-ester des Mannits, wird durch Auflösen von Mannit in einem Gemenge von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol und Aether in glänzenden Nadeln, schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen und verpufft; durch Schlag explodirt er sehr heftig. Durch Alkalien, wie auch Schwefelammonium, wird aus ihm wieder Mannit zurückgebildet.

Hexacetyl-d-mannit $C_6H_8(OCOCH_3)_6$, Schmp. 119° (B. 12, 2059). **Hexabenzoylmannit**, Schmp. 149°.

Links- oder l-Mannit (S. 537) entsteht aus l-Mannose (aus l-Arabinosecarbonsäure, S. 542) durch Reduction mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung (B. 23, 375). Er ist dem gew. Mannit ganz ähnlich, schmilzt aber etwas niedriger (163—164°) und ist bei Gegenwart von Borax linksdrehend.

Inact. Mannit, [d+1] **Mannit**, Schmp. 168°, entsteht in gleicher Weise aus inact. Mannose (aus i-Mannonsäure) und ist identisch mit dem synthetisch dargestellten α -Acrit aus α -Acrose (S. 530; B. 23, 383). Er ist dem gew. Mannit ganz ähnlich, ist aber in wässriger Lösung auch bei Gegenwart von Borax inactiv. Durch Salpetersäure wird er zu inactiver Mannose und inactiver Mannonsäure oxydirt, welche letztere in d- und l-Mannonsäure gespalten werden kann (B. 23, 392). d- und l-Mannonsäurelacton lassen sich zu d- und l-Mannose und diese zu d- und l-Mannit reduciren. Sämmtliche genannte Verbindungen sind auf diesem Weg synthetisch dargestellt worden.

2. **d-Sorbit** $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH + H_2O$, Schmp. 75°, schmilzt wasserfrei bei 104—109°, findet sich im Saft der Vogelbeeren von *Sorbus aucuparia* und entsteht durch Reduction der d-Glucose, sowie neben d-Mannit durch Reduction der d-Fructose (S. 529) (B. 23, 2623). Mit HJ Säure wird er zu sec. Hexyljodid reducirt.

1-Sorbit (S. 536), Schmp. 75⁰, wird durch Reduction von l-Gulose (S. 529) erhalten (B. 24, 2144).

3. **Dulcitol Melampyrin** $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 188⁰, findet sich in verschiedenen Pflanzen und wird aus der Dulcitolmanna (aus Madagascar stammend) gewonnen. Künstlich wird er durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *Milchzucker* (S. 552) und *d-Galactose* (S. 529) erhalten. Er krystallisirt in grossen monoklinen Prismen von süslichem Geschmack, löst sich schwerer in Wasser als Mannit und ist auch in kochendem Wasser fast unlöslich. Seine Lösung bleibt auch bei Zusatz von Borax optisch inactiv (B. 25, 2564). Beim Erhitzen mit HJ Säure entsteht dasselbe Hexyljodid wie aus Mannit. Mit Salpetersäure oxydirt bildet Dulcitol Schleimsäure. Intermediär entsteht ein Aldehydkörper, der mit 2 Mol. Phenylhydrazin ein Osazon $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bildet (B. 20, 1091). **Hexacetylulcitol**, Schmp. 171⁰.

4. **Rhamnohexit** $\text{CH}_2[\text{CH}\cdot\text{OH}]_5\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 173⁰, aus Rhamnohexose (S. 529) mit Natriumamalgam (B. 23, 3106).

1B. Siebenwerthige Alkohole: Perseit oder Mannoheptit ist in drei Modificationen bekannt: d-Mannoheptit, l-Mannoheptit und [d+l] Mannoheptit, von denen der d-Mannoheptit oder Perseit in *Laurus persea* vorkommt und wie die beiden anderen Modificationen durch Reduction der entsprechenden Mannoheptosen erhalten wird (B. 23, 936, 2231). Der [d+l] Mannoheptit entsteht auch beim Vermischen gleichgrosser Mengen von d- und l-Mannoheptit (A. 272, 189). Durch Reduction mit HJ Säure geht er in Hexahydrotoluol über (B. 25, R. 503).

d- und l-Mannoheptit schmelzen bei 187⁰ und sind optisch activ, [d+l] Mannoheptit schmilzt bei 203⁰.

α -Glucoseptit $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 127—128⁰ aus α -Glucoseptose (S. 531, A. 270, 81).

Anhydro-epta-heptit $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$, Schmp. 156⁰, entsteht aus Aeton und Formaldehyd mit Kalk und Wasser, er ist ein Anhydrid des siebenwerthigen Alkohols $[\text{CH}_2\text{OH}]_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}:[\text{CH}_2\text{OH}]_3$ (B. 27, 1089).

1C. Achtwerthige Alkohole: α -Glucoseoctit $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_6\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 141⁰, aus α -Glucoseoctose (S. 531, A. 270, 98). **d-Mannooctit** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_6\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 258⁰, aus Mannooctose, ist in Wasser schwer löslich.

1D. Neunwerthige Alkohole: Glucononit $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_9$, Schmp. 194⁰, aus Gluconose (A. 270, 107).

2. und 3. Penta-, Hexa-, Hepta- und Octooxy-Aldehyde und -Ketone.

Zu den Pentaoxyaldehyden und Pentaoxyketonen, den ersten Oxydationsproducten der sechswerthigen Alkohole, gehören die seit langer Zeit schon bekannten Vertreter der ersten Klasse der sog. Kohlenhydrate (S. 548), die unter Wasseraufnahme aus den verwickelter zusammengesetzten Kohlenhydraten, den sog. Saccharobiosen (S. 549) wie Rohrzucker, Maltose und Milchzucker und aus den Polysacchariden (S. 554): Stärke, Dextrin, Cellulose und anderen sich bilden. Der wichtigste Zucker der ersten Klasse ist der

Traubenzucker, der neben Fruchtzucker durch Hydrolyse des Rohrzuckers und als letztes Product der Hydrolyse, der Stärke und des Dextrins auftritt. In diesem Zusammenhang sind uns Traubenzucker und Fruchtzucker früher schon bei dem Aethylalkohol und dessen Entstehung durch geistige Gährung begegnet (S. 121).

Aus der leichten Oxydirbarkeit einiger Glucosen zu Monocarbonsäuren und der Reduction zu sechswerthigen Alkoholen hatte man auf den Aldehydcharakter der Verbindungen geschlossen. Die Vermuthung, dass auch Ketonalkohole sich unter den Glucosen fänden, wurde zuerst 1880 von Zincke ausgesprochen (B. 13. 641, Anm.). 1885 bewies Kiliani durch die Untersuchung der CNH Additionsproducte, dass der Traubenzucker als Aldehydalkohol, der Fruchtzucker als Ketonalkohol anzusehen sei. Man unterscheidet daher Aldosen und Ketosen. Derselbe Forscher zeigte später, dass die Arabinose eine Aldopentose ist und legte damit den Grund zu einer Erweiterung des Begriffes der Kohlenhydrate. Noch fehlte die Methode zur Synthese. Zwar hatte man aus dem Formaldehyd zuckerähnliche Substanzen erhalten (S. 530), aber erst E. Fischer lehrte daraus einen bestimmten Zucker, die α -Acrose abscheiden, die, wie später besprochen werden wird, in seiner Hand zum Ausgangspunkt für die Synthese des Traubenzuckers und des Fruchtzuckers wurde. E. Fischer ermittelte in der Reduction der Lactone der Polyoxycarbonsäuren zu Oxyaldehyden oder Aldosen die Methode, um auch aus synthetisch durch Addition von Blausäure an Aldosen und darauf folgende Verseifung gewonnenen Polyoxycarbonsäuren: kohlenstoffreichere Oxyaldehyde, also Kohlenhydrate zu bereiten. Man gelangt so schrittweise zu Kohlenhydraten, welche sieben, acht und neun Kohlenstoffatome im Molecül enthalten (S. 530).

Für die Abscheidung und Erkennung der meist schlecht krystallisirenden Glucosen leistete das Phenylhydrazin, wie ebenfalls E. Fischer entdeckte, die besten Dienste. Wohl lehrte die Oxime der Aldosen zum Abbau derselben verwerthen (S. 515).

Der Glucosecharakter einer Verbindung ist wesentlich durch ihre Constitution als Aldehydalkohol -CH(OH).CHO oder als Ketonalkohol $\text{-CO.CH}_2\text{OH}$ bedingt, wobei die Aldehyd- und Ketongruppe mit der oder den Alkoholgruppen unmittelbar verbunden ist. Es giebt daher Glucosen nicht nur mit sechs, sondern auch mit einer kleineren oder grösseren Anzahl von Sauerstoffatomen. Man bezeichnet dieselben nach der Zahl der Sauerstoffatome. Die einfachste Aldose, der Glycolyaldehyd $\text{CH}_2\text{OH.CHO}$ wäre eine Aldodiose. Der Glycerinaldehyd $\text{CH}_2\text{OH.CHOH.CHO}$ und das Dioxyaceton $\text{CH}_2\text{OH.CO.CH}_2\text{OH}$ wären eine Aldotriose und eine Ketotriose (S. 466). Der Aldehyd und das Keton des Erythrits: eine Aldo- und Ketotetrose, wie dies schon bei den Pentosen (S. 514) kurz entwickelt wurde. An die Pentosen schliessen sich die Hexosen, zu denen die wahren einfachsten Zuckerarten: *Traubenzucker*, *Fruchtzucker* und die *Galactose* gehören. Auf die Hexosen folgen Heptosen, Octosen, Nonosen u. s. w.

Neben die schon lange bekannten Hexosen: Traubenzucker, Fruchtzucker und Galactose sind durch E. Fischer's Untersuchungen so viele andere getreten, dass die Hexosen getrennt von den höheren Kohlenhydraten im unmittelbaren Anschluss an die ihnen entsprechenden sechssäurigen Alkohole abgehandelt werden sollen. Auf sie folgen die Heptosen, Octosen und Nonosen, sowie die Oxydationsproducte dieser Aldehyd- und Ketonalkohole: *Polyoxymono-, Polyoxyaldehydo- und Polyoxypolycarbonsäuren*. Dann erst stellen wir die Anhydride der Hexosen: die höheren Kohlenhydrate, die Saccharbiosen und die Polysaccharide zusammen (S. 548).

2A. Pentaoxyaldehyde und 3A. Pentaoxyketone: Hexosen, Glucosen, Monosen.

Vorkommen. Einige Hexosen finden sich in freiem Zustand weit verbreitet im Pflanzenreich, namentlich in reifen Früchten. Ester der Glucosen (von γλυκύς süß) mit organischen Säuren kommen ebenfalls sehr häufig in Pflanzen vor; sie werden Glucoside genannt, z. B. Salicin, Amygdalin, Coniferin, die Gerbstoffe: Traubenzuckerester der Gerbsäuren u. a. m. Durch Fermente, Säuren oder Alkalien werden die Glucoside in ihre Componenten gespalten.

Bildungsweisen. 1) Hexosen entstehen durch hydrolytische Spaltung von Di- und Polysacchariden, sowie Glucosiden durch Fermente (S. 122) und beim Kochen mit verdünnten Säuren. 2) Künstlich sind d-Mannose (S. 526) und Fruchtzucker oder d-Fruktose durch gelinde Oxydation von gewöhnlichem oder d-Mannit erhalten worden. 3) Von hervorragender Bedeutung ist die Bildung der Glucosen durch Reduction der Polyoxymonocarbonsäurelactone mit Natriumamalgam (E. Fischer, B. 23, 930). 4) Durch unmittelbare Synthese sind verschiedene optisch inactive Hexosen vor allem die α-Acrose oder [d+1] Fructose (S. 530) durch Condensation von Formaldehyd CH_2O und Glycerinaldehyd erhalten worden. Die von E. Fischer auf diesem Weg hergestellte [d+1] Fructose bildete den Ausgangskörper zum völligen Aufbau des in der Natur vorkommenden Mannits, des Traubenzuckers und des Fruchtzuckers.

Eigenschaften. Die Hexosen sind meist krystallinische, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche Substanzen von süßem Geschmack. Die in der Natur vorkommenden Vertreter der Hexosen drehen in der Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach links oder rechts. Künstlich hat man von den wichtigeren, im Pflanzenreich vorkommenden Hexosen die Spiegelbildisomeren darstellen können und durch Vereinigung zusammengehöriger

Rechts- und Links-Hexosen optisch inactive [d+1] Hexosen gewonnen, von denen eine, die [d+1] Fructose oder α -Acrose, wie oben erwähnt, unmittelbar synthetisch dargestellt worden ist.

Umwandlungen. Die Hexosen zeigen die allgemeinen Reactionen der Alkohole, Aldehyde und Ketone.

Der *alkoholische* Charakter der Hexosen äussert sich in folgenden Reactionen: 1) Der alkoholische Wasserstoff der Glucosen kann durch Metalle ersetzt werden, namentlich durch Behandlung mit Kalk, Baryt, Bleioxyd unter Bildung von Saccharaten, die den Alkoholaten (S. 127) entsprechen und durch Kohlensäure wieder zerlegt werden (S. 551).

2) Behandelt man die alkoholischen Lösungen der Hexosen mit gasförmiger Salzsäure, so entstehen Aether der Hexosen: Glucoside der Alkohole (B. 26, 2400), während sich die Aldosen mit Mercaptanen durch HCl vereinigen zu Mercaptalen (S. 201), die gut krystallisiren (B. 27, 674).

3) Der Wasserstoff der Hydroxyle kann leicht durch Säureradicale vertreten werden. Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure (S. 297) entstehen Salpetersäureester, gew. als Nitrokörper bezeichnet (S. 463, 556). Die Acetylerster werden am besten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (oder etwas $ZnCl_2$) gewonnen, wobei bis 5 Acetylgruppen eingeführt werden können (B. 22, 2207). Leichter entstehen die Benzoylerster beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (S. 298), wobei ebenfalls Pentabenzoylverbindungen entstehen (B. 22, R. 668; 24, R. 971).

Da die Elementaranalyse keine sichere Entscheidung über die Zahl der eingetretenen Acidylgruppen giebt, so bestimmt man dieselben durch Verseifen mit titrirten Alkalilösungen oder besser mit Magnesia (B. 12, 1531). Oder man zerlegt die Essigester durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und titrirt die überdestillirte Essigsäure (B. 220, 217; B. 23, 1442). Der Nachweis von Hydroxylen in den Glucosen kann auch mittelst Phenylisocyanat geschehen, mit dem sie sich zu Carbanilsäureestern (S. 298) verbinden (B. 18, 2606).

4) Durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure SO_3ClH auf die Glucosen entstehen, ähnlich wie aus den Alkoholen, Aetherschwefelsäuren (B. 17, 2457). 5) Beim Erwärmen mit Anilinen entstehen durch Ersatz eines Hydroxyls Anilide der Glucosen (B. 21, R. 399).

Der *aldehydische* und *Ketoncharakter* der Hexosen tritt in folgenden Reactionen hervor:

1) Durch *Reduction* (Einwirkung von Natriumamalgam) werden sie in die entsprechenden sechswerthigen Alkohole übergeführt; aus d-Mannose und d-Fructose entsteht d-Mannit, aus Galactose Dulcitol, aus d-Glucose (Traubenzucker) d-Sorbit.

2) Die *Oxydation* der Hexosen erfolgt nicht an der Luft, sondern erst durch Oxydationsmittel. Sie wirken demnach schwach *reducirend*, fällen die edlen Metalle aus ihren Salzlösungen, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Besonders charakteristisch ist ihr Vermögen, aus alkalischen Lösungen von Kupferoxydsalzen beim Erwärmen Kupferoxydul zu fällen, wobei 1 Mol. der Hexosen ungefähr 5 Atome Kupfer als Cu_2O ausscheidet. Es beruht hierauf das gew. massanalytische Verfahren zur Bestimmung der Glucosen mittelst der Fehling'schen Lösung. Von den Di- und Polysacchariden *reduciren* nur Maltose und Milchzucker beim Erhitzen; die anderen müssen zunächst in Glucosen umgewandelt werden (S. 550).

Zur Darstellung der *Fehling'schen Lösung* löst man genau 34,64 gr krystallisiertes Kupfersulfat in Wasser, fügt 200 gr Seignettesalz (S. 506) und 600 ccm Natronlauge (vom spec. Gew. 1,12) hinzu und verdünnt die Lösung auf 1 Liter. 10 ccm dieser Lösung bedürfen zur vollständigen Reduction 0,05 g der Hexose. Da das Ende der Reaction nur schwierig zu erkennen ist, so empfiehlt es sich zuweilen das abgeschiedene Kupferoxydul zu wägen (B. 13, 826). Ueber die Bestimmung der Hexosen mittelst Kupfercarbonatlösung s. B. 23, 1035.

Durch gemässigte Oxydation mittelst Chlor- und Bromwasser oder Silberoxyd werden die Aldo-hexosen zunächst in die entsprechenden Monocarbonsäuren verwandelt (S. 540). Durch stärkere Oxydation geben die Hexosen (wie auch fast alle Kohlenhydrate) Zuckersäure oder Schleimsäure; nur aus Milchzucker entstehen beide Säuren zugleich (S. 552).

Bei einigen Reactionen zeigen die Aldo-hexosen ein von den gew. Aldehyden abweichendes Verhalten. So reagiren sie nicht auf sog. fuchsin-schweifige Säure (S. 189); ferner zeigen die sog. Pentaacetyl- und Pentabenzoylderivate der Dextrose und Galactose nicht mehr den Aldehydcharakter (B. 21, 2842; 22, R. 669). Man hat daher angenommen, dass die Hexosen eine aethylenoxyd- oder lactonähnliche Constitution besitzen (B. 22, 2211; 21, 2841; 23, 2114; 26, 2403).

3) Durch Einwirkung von alkoholischem Hydroxylamin liefern die Hexosen Oxime. Für den Abbau der Aldosen ist die Spaltung der durch Essigsäureanhydrid aus den Aldoximen dargestellten acetylrirten Oxyssäurenitrile in Blausäure und acetylrirte Pentosen von Bedeutung (S. 515) (B. 24, 993; 26, 730).

4) Besonders charakteristisch sind die Verbindungen der Hexosen mit Phenylhydrazin (S. 190, 210, 322). Mit einem Molecül desselben (als Acetat) entstehen zunächst die Hydrazone $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ ($\text{N.NH C}_6\text{H}_5$), welche in Wasser leicht löslich sind (mit Ausnahme der Hydrazone der Mannose und der höheren Glucosen, B. 23, 2118). Aus heissem Alkohol krystallisiren sie meist in farblosen Nadeln. Durch

conc.
Com

Diphen

sen w
sog. C
C

Pheny
erwär
meist
action
eine d
oxydir
+ NH
ein z
d-Fruc
C(N₂H
mit PH
und A
enthalt

die in
krysta
aus Gl
tose g
Erwär
die sog
C₆H₁₀C
G

Zustan
sie sic
duction
überge
zucker

bonylv
geben

CNH
deren
der A

Hexos

pilzen (*Schizomycten*) leicht Gährungen zu unterliegen, wobei verschiedenartige Zersetzungen eintreten.

1. Die Alkoholgährung der Hexosen ist die durch Hefezellen bewirkte wichtigste Zersetzung der Hexosen, die früher bereits bei dem Aethylalkohol (S. 121) eingehend behandelt wurde.

2. Die Milchsäuregährung, bei welcher die Hexosen sowie auch Rohrzucker, Milchsäure und die Gummiarten in Milchsäure zerfallen:



wird durch verschiedene Spaltpilze (*Schizomycten*, *Bacillen* und *Mikrokokken*) bewirkt, deren Entwicklung die Anwesenheit faulender Eiweissstoffe (faulen Käse) verlangt und nur in nicht zu sauren Flüssigkeiten vor sich geht (vgl. S. 330). Die günstigste Temperatur beträgt 30–50°. Bei längerem Gähren erleiden die gebildeten milchsäuren Salze 3. die Buttersäuregährung, welche durch das Auftreten anderer Bacillen verursacht wird (vgl. S. 243): $2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$.

4. Bei der schleimigen Gährung, bei welcher kettenförmig gereichte Zellen (von 0,001 mm Durchmesser) auftreten, wird Traubenzucker unter Entwicklung von CO_2 in eine schleimige, gummiartige Substanz umgewandelt. Zugleich entstehen auch d-Mannit und Milchsäure.

2B. Aldohexosen.

1. **Mannose** $C_6H_{12}O_6$ ist der Aldehyd des Mannits und existiert gleich letzterem (S. 518) in 3 Formen, als rechts-, links- und inactiv, [d+1] Mannose (Raumformeln s. S. 537, Constitution s. S. 539).

d-Mannose, *Seminose*, ist zuerst aus gew. d-Mannit, neben d-Fruktose durch gemässigte Oxydation mit Platinmohr oder Salpetersäure erhalten worden (B. 22, 365); sie entsteht ferner aus Salepschleim (aus Salep-wurzelknollen) und wird am leichtesten aus der sog. Reservecellulose (dem Semin) die in verschiedenen Pflanzensamen, namentlich in der Schale der Steinnuss enthalten ist, durch Hydrolyse beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen, daher auch *Seminose* genannt (B. 22, 609, 3218). Ferner entsteht sie aus d-Mannonsäure durch Reduction. Sie bildet eine amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse, ist rechtsdrehend, reducirt Fehling'sche Lösung und gährt mit Hefe (B. 22, 3223). Hydrazon $C_6H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)$ (S. 525), schwer löslich, Schmp. 195°. Ihr Osazon $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$ ist identisch mit d-Glucosazon. d-Mannosoxim, Schmp. 184° (B. 24, 699). Mit nasc. Wasserstoff bildet sie d-Mannit, durch Oxydation mit Brom entsteht d-Mannonsäure, mit CNH d-Mannohepton-säure (S. 544).

l-Mannose entsteht durch Reduction von l-Mannonsäurelacton (S. 542) (B. 23, 373), ist der d-Mannose ganz ähnlich, aber linksdrehend und gährt schwerer. Ihr Hydrazon ist ebenfalls schwer löslich und schmilzt gegen 195°; mit 2 Mol. Phenylhydrazin bildet sie l-Glucosazon (s. u.). Durch Reduction entsteht l-Mannit (B. 23, 375).

[d+1] Mannose entsteht 1) durch Oxydation von α -Acrit oder [d+1] Mannit (S. 519), der durch Reduction von synthetischer α -Acrose oder [d+1] Fructose erhalten werden kann; 2) durch Reduction von inact. [d+1] Mannonsäurelacton (S. 542). Sie ist der d- und l-Mannose ganz ähnlich, aber inactiv. Ihr schwer lösliches Hydrazon schmilzt bei 195° und ist in-

activ; Ihr Osazon ist das [d+1] Glucosazon, identisch mit α -Acrosazon. Beim Gähren mit Hefe wird sie gespalten, indem d-Mannose vergohren wird und l-Mannose zurückbleibt (B. 23, 382).

2. **Glucose** $C_6H_{12}O_6$ ist der Aldehyd des Sorbits und existirt als rechts-, links- und inactive [d+1] Glucose (S. 536, 537).

d-Glucose oder **Traubenzucker**, früher auch **Dextrose** genannt, findet sich (neben Fruchtzucker) in vielen süßen Früchten, im Honig und bei der Harnruhr (diabetes mellitus) im Harn. Sie entsteht durch hydrolytische Spaltung von Polysacchariden (Rohrzucker, Stärke, Cellulose) und Glucosiden und wird fabrikmässig aus Stärke durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen: **Stärke-zucker** (B. 13, 1761). *Ihre Bildung durch Reduction von synthetischem d-Gluconsäurelacton stellt die völlige Synthese des Traubenzuckers dar* (S. 531).

Der Traubenzucker des Handels, eine amorphe Masse, enthält meist nur 60 pct. reine d-Glucose neben einer dextrinartigen Substanz, Gallisin $C_{12}H_{24}O_{10}$, die nicht vergährt (B. 17, 2456).

Am leichtesten gewinnt man reinen krystallinischen Traubenzucker, indem man feingepulverten Rohrzucker in 80 pct. Alkohol, der mit $\frac{1}{15}$ Vol. rauchender Salzsäure versetzt ist, einträgt, so lange er sich beim Schütteln noch löst (J. pr. Ch. [2], 20, 244).

Der Traubenzucker krystallisirt bei gew. Temperatur aus Wasser oder Weingeist mit 1 Mol. H_2O in Warzen, die bei 86° schmelzen und bei 110° wasserfrei werden. Bei $30-35^\circ$ krystallisirt er aus conc. wässriger Lösung, aus Aethyl- und Methylalkohol wasserfrei, meist in harten Krusten und schmilzt bei 146° (B. 15, 1105). Er schmeckt weniger süß als Rohrzucker und dient zum Gallisiren und Petiotisiren des Weines.

Die wässrige Lösung des Traubenzuckers ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = 52,6^\circ$ und zeigt Birotation, d. h. eine frisch bereitete Lösung ist doppelt so stark activ, als nach dem Stehen; bei gew. Temperatur wird die Drehung meist nach 24 Stunden constant, beim Kochen schon in einigen Minuten. Ferner nimmt die spec. Drehung mit der Concentration beträchtlich zu (B. 17, 2234). Es beruht das auf der Zersetzung complicirterer Krystallmolecile in normale, wie durch die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult erwiesen wird (B. 21, R. 505).

Der Traubenzucker zeigt alle Eigenschaften der Aldosen (S. 523). α - und β -Phenylhydrazon, Schmp. 145° und 116° (B. 22, R. 669). **d-Glucosazon**, Schmp. 145° , β - 204—205 $^\circ$, ist linksdrehend. Es entsteht auch aus d-Mannose und d-Fructose, ebenso aus Glucosamin und Isoglucosamin (S. 530) (B. 19, 1921). Durch conc. Salzsäure wird d-Glucosazon in Phenylhydrazin und das sog. **Glucoson** $C_6H_{10}O_6$ (S. 525) gespalten, das mit 2 Mol. Phenylhydrazin wieder d-Glucosazon giebt. Es bildet einen Syrup, ist nicht

gährungsfähig und wird durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in Fruchtzucker oder d-Fructose verwandelt (B. 22, 88).

Der Traubenzucker selbst liefert durch Reduction d-Sorbit, durch Oxydation: d-Gluconsäure und d-Zuckersäure. Er wird mittelst CNH in Glucosecarbonsäuren (S. 544), durch Kalkmilch in Saccharinsäure umgewandelt.

Saccharate: Mit Kalk und Baryt bildet Traubenzucker Saccharate, wie $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$ und $C_6H_{12}O_6 \cdot BaO$, die durch Alkohol gefällt werden.

Mit NaCl bildet er leicht grosse Krystalle von $2C_6H_{12}O_6 \cdot NaCl + H_2O$, die sich zuweilen beim Verdunsten von diabetischem Harn abscheiden.

Alkyl-d-glucoside. Als Glucoside bezeichnet man die ätherartigen Verbindungen der Glucosen, von denen besonders die des Traubenzuckers vielfach im Pflanzenreich aufgefunden wurden. Sie enthalten meist die Reste aromatischer Verbindungen und werden daher später abgehandelt. Die einfachsten Glucoside sind die Alkyläther der Zuckerarten, die durch Einwirkung von HCl auf alkoholische Zuckerlösungen entstehen. Die Alkyl-d-glucoside werden von Fehling'scher Lösung und von Phenylhydrazin bei 100° nicht verändert. Dagegen spalten sie sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in ihre Generatoren. Diese Eigenschaften befürworten folgende Constitutionsformel für das bei $165-166^{\circ}$ schmelzende

Methyl-d-glucosid $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2OCH_3$ (B. 26, 2400), das auch aus Acetochlorhydrase mit Methylalkohol entsteht.

d-Glucosemercaptal $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$, Schmp. 127° (B. 27, 674) entsteht aus d-Glucose, Mercaptan und HCl.

d-Chloralose, Schmp. 189° und **d-Parachloralose** $C_8H_{12}Cl_3O_6$, Schmp. 227° (B. 27, R. 264), sind zwei isomere Verbindungen, die sich bei der Umsetzung von d-Glucose mit Chloral bilden (B. 27, R. 264).

d-Acetochlorhydrase $C_6H_7O(OCOCH_3)_4Cl$ entsteht beim Erhitzen von d-Glucose mit Acetylchlorid und ist zur Synthese von d-Glucosiden benutzt worden.

d-Glucosoxim $C_6H_{12}O_5NOH$, Schmp. 137° , liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: Pentacetyl-d-gluconsäurenitril (S. 543), aus dem d-Arabinose erhalten wurde (S. 515); Reactionen, die den Abbau der Aldosen ermöglichen.

d-Glucose-amidoguanidinchlorid $C_6H_{12}O_5 \cdot CN_4H_4 \cdot HCl$, Schmp. 165° , aus d-Glucose und Amidoguanidinchlorhydrat (B. 27, 971).

l-Glucose, Schmp. 143° , entsteht aus l-Gluconsäurelacton durch Reduction. Sie entspricht dem Traubenzucker, ist aber linksdrehend, $[\alpha]_D = -51,4^{\circ}$, ihr Glucosazon ist dagegen rechtsdrehend. Diphenylhydrazon $C_6H_{12}O_5 \cdot N \cdot N(C_6H_5)_2$, Schmp. 163° , schwer löslich (B. 23, 2618).

[d+1] **Glucose** entsteht durch Vereinigung von d- und l-Glucose und durch Reduction von [d+1] Gluconsäurelacton. [d+1] Glucosazon, Schmp. $217-218^{\circ}$, entsteht auch aus i-Mannose und der synth. α -Acrose oder [d+1] Fructose (S. 530), ebenso wird aus d-Mannose, d-Glucose oder Traubenzucker und d-Fructose oder Fruchtzucker das d-Glucosazon gebildet (B. 23, 383, 2620).

Glucosamin $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_3\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CHO}$ ist aus dem Chitin der Hummerschalen durch Erwärmen mit HCl Säure erhalten worden (B. 17, 243). Es bildet mit Phenylhydrazin: d-Glucosazon und wird durch Salpetersäure zu Iosuckersäure (S. 548) (B. 19, 1257; 20, 2569), durch salpetrige Säure zu Chitose (B. 27, 140) oxydirt (S. 544).

3) **Gulose** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_4\text{CHO}$ (Raumformel s. S. 536, 537), der zweite Aldehyd des Sorbits, ist ebenfalls in seinen drei Modificationen, die durch Reduction der drei Gulonsäurelactone (S. 543) entstehen und durch weitere Reduction die Sorbite (S. 519) liefern, bekannt. Die drei Gulosen vermögen nicht mit Hefe zu gären und bilden Syrupe. Der Name Gulose soll an die Verwandtschaft mit Glucose, dem ersten Aldehyd des Sorbits erinnern: l- und [d+1] Gulosephenylhydrazon, Schmp. 143°. l-Gulosazon, Schmp. 156°. [d+1] Gulosazon, Schmp. 157—159°.

4) **Galactose**, der Aldehyd des durch intramolecularen Ausgleich inactiven Dulcits (S. 520), ist in drei Modificationen bekannt. Die [d+1] Galactose, Schmp. 140—142°, entsteht durch Reduction des [d+1] Galactonsäurelactons (S. 543) und wird durch Bierhefe vergohren zu l-Galactose. Ihr Phenylhydrazon schmilzt bei 158—160°, ihr Osazon bei 206°.

l-Galactose, Schmp. 162—163° (Raumformel s. S. 536), liefert bei der Reduction Dulcitol und bei der Oxydation Schleimsäure. Ihr Phenylhydrazon schmilzt bei 158—160°.

d-Galactose $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_4\text{CHO}$, Schmp. 166°, rechtsdrehend, gährungsfähig (B. 21, 1573) (Raumformel s. S. 536; vgl. B. 27, 383). Sie entsteht neben d-Glucose durch Hydrolyse von Milchzucker und verschiedenen Gummiarten (Galactane genannt) (B. 20, 1003), welche mit Salpetersäure oxydirt Schleimsäure bilden. Zur Darstellung kocht man Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure (A. 227, 224). Sie geht durch Reduction in Dulcitol, durch Oxydation in Galactonsäure und Schleimsäure, durch CNH und HCl Säure in Galactosecarbonsäure über (S. 544). Oxim, Schmp. 175 bis 176°. Osazon, Schmp. 193—194°. Pentacetylderivat, Schmp. 142° (B. 22, 2207).

5) d-Talose $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_3\text{CHO}$, aus d-Talonsäurelacton (S. 543) durch Reduction (B. 24, 3625). Raumformel s. S. 537; vgl. B. 27, 383.

6) **Rhamnohexose** $\text{CH}_3\text{CHOH}[\text{CHOH}]_4\text{CHO}$, Schmp. 181°, entsteht durch Reduction von Rhamnosecarbonsäure. Osazon, Schmp. 200°. Sie liefert mit CNH und HCl Säure Methylheptonsäure.

3A. Ketohexosen.

1) **Fructose** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ tritt als d-, l- und [d+1] Fructose auf.

d-Fructose, Fruchtzucker, Laevulose (Raumformel S. 540), Schmp. 95°, krystallisiert schwierig, findet sich neben Traubenzucker in den meisten süßen Früchten. Sie entsteht 1) neben gleichviel Traubenzucker durch Spaltung von Rohrzucker. Da der Fruchtzucker stärker nach links als der Traubenzucker nach rechts dreht, so wird bei der Spaltung des rechtsdrehenden Rohrzuckers eine linksdrehende sog. *Invertzuckerlösung* (S. 123) erhalten. 2) Ausschliesslich aus Inulin (S. 554) durch Erhitzen mit Wasser auf 100°, während 24 Stunden (A. 205,

162, B. 23, 2107). 3) Durch Oxydation von d-Mannit neben d-Mannose. 4) Aus d-Glucosazon, das sowohl aus d-Glucose oder Traubenzucker, als aus d-Mannose dargestellt werden kann. *Durch diese Bildungsweise ist der Fruchtzucker genetisch mit der d-Glucose und d-Mannose verbunden* (S. 527). Er wird daher trotz seiner Linksdrehung von $[\alpha]_D = -71,4^0$ (B. 19, 393) als d-Fructose bezeichnet. Der Fruchtzucker ist schwerer löslich als der Traubenzucker. Durch Reduction geht die d-Fructose in d-Mannit und d-Sorbit über, durch Oxydation wird sie in Trioxybuttersäure und Glycolsäure gespalten. Mit CNH und HCl Säure behandelt, liefert sie *d-Fructose-carbonsäure* (S. 544), die sich zu Methylbutylessigsäure reduciren lässt, wodurch die Constitution des Fruchtzuckers bewiesen wurde. Er liefert mit Phenylhydrazin: d-Glucosazon, das durch Reduction in Isoglucosamin oder d-Fructosamin $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$ übergeht (B. 20, 2571).

1-Fructose aus [d+1] Fructose oder α -Acrose durch Hefegärung (B. 23, 389).

[d+1] Fructose oder α -Acrose. Die spaltbare Fructose-Modification ist ihrer synthetischen Gewinnung wegen von hervorragender Bedeutung für den Aufbau der Zuckerarten geworden (s. S. 531).

Geschichte. Die erste zuckerähnliche Substanz, *Methylenitan* genannt, wurde von Butlerow (1861) durch Condensation von *Trioxymethylen* (S. 193) mit Kalkwasser erhalten. In analoger Weise erhielt O. Loew (1885) aus Oxymethylen mit Kalkmilch die *Formose* (J. pr. Ch. 33, 321), später mit Magnesia die gährungsfähige *Methose* (B. 22, 470, 478). Alle drei Verbindungen sind nach E. Fischer Gemenge verschiedener Glucosen, unter denen sich α -Acrose befindet (B. 22, 360). Diese α -Acrose entsteht (neben β -Acrose) leichter aus *Acroleinbromid* $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHO}$ durch Einwirkung von Barythydrat, ferner aus der sog. *Glycerose* (S. 466), dem durch vorsichtige Oxydation von Glycerin erhaltenen Gemisch von $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$ und $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, durch Condensation (B. 23, 389, 2131). Durch Reduction liefert die [d+1] Fructose oder α -Acrose den [d+1] Mannit oder α -Acrit.

2) *Sorbinose* $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ findet sich in den Vogelbeeren von *Sorbus aucuparia*. Sie ist nicht gährungsfähig und wird zu Trioxyglutarsäure oxydirt. Osazon, Schmp. 164^0 .

2B. *Aldoheptosen*, 2C. *Aldooctosen* und 2D. *Aldononosen* (E. Fischer, A. 270, 64). Wie sich die Aldoheptosen aus Aldopentosen aufbauen lassen, so kann man aus Aldoheptosen: Aldoheptosen, aus diesen Aldooctosen darstellen und so fort; z. B.: Man addirt CNH an d-Mannose, reducirt das Lacton der d-Mannoheptonsäure zu d-Mannoheptose, die denselben Reactionen unterworfen d-Mannoheptose ergibt. Die Heptosen und Octosen gähren nicht. Sie liefern bei der Reduction *Heptite*, *Octite* und *Nonite* (S. 520).

d-Mannoheptose $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$, Schmp. 135^0 , entsteht 1) aus d-Mannoheptonsäurelacton (S. 544), 2) aus Perseit (S. 520) durch Oxydation, in den sie

durch
lösli
272

β -Glu
lacton

α -Glu

Traub
Osazon

Der

und d
vorge
seiner
zucker
sonde
und d
cation
zwischen

zur S
Ausga
Gemis
sation
 α -Ac
Weise
d-Ma
überge
binos
d-Man
ductio
entste
Reduc
mit a
teren S
zur V
erhalte

zu den
sich ä
in die
steht d
liefert
Traub
werden
durch

durch Reduction übergeht. *Hydrazon*, schmilzt gegen 198° und ist schwer löslich. *Osazon*, Schmp. gegen 200° (B. 23, 2231). *l-Mannoheptose* (A. 272, 186).

α -Glucoheptose $C_7H_{14}O_7$, schmilzt gegen 190° , ihr *Osazon* gegen 195° . *β -Glucoheptose* (A. 270, 72, 87). *Galaheptose* $C_7H_{14}O_7$, aus Galaheptonsäurelacton; *Osazon* schmilzt gegen 220° .

d-Mannoctose $C_8H_{16}O_8$, aus *d-Mannoctonsäurelacton* (B. 23, 2234). *α -Glucoctose* (A. 270, 95).

d-Mannonose $C_9H_{18}O_9$, aus *d-Mannononsäurelacton* erhalten, ist dem Traubenzucker ähnlich. Sie gährt mit Hefe. *Hydrazon*, Schmp. 223° , *Osazon*, 227° (B. 23, 2237). *Gluconose* (A. 270, 104).

Der Aufbau von Traubenzucker oder d-Glucose und von Fruchtzucker oder d-Fructose.

Unter den Condensationsproducten des *Formaldehydes* (S. 193) und der *Glycerose* (S. 466) gelang es E. Fischer, wie mehrfach hervorgehoben wurde, die *α -Acrose* oder *[d+1] Fructose* aufzufinden, die in seinen Händen der Ausgangskörper für den Aufbau nicht nur des Fruchtzuckers oder der *d-Fructose* und des Traubenzuckers oder der *d-Glucose*, sondern auch der *Seminose* oder *d-Mannose*, des gewöhnlichen oder *d-Mannits* und des gewöhnlichen oder *d-Sorbis*, sowie der entsprechenden *l-Modifikationen* der genannten Verbindungen wurde. Die genetischen Beziehungen zwischen diesen Substanzen sind auf Seite 532 schematisch dargestellt:

Folgt man an der Hand dieses Schemas dem Weg, der schliesslich zur Synthese des Fruchtzuckers und des Traubenzuckers führt, so ist der Ausgangspunkt die *α -Acrose* oder *[d+1] Fructose*, die aus *Glycerose*, dem Gemisch der ersten Oxydationsproducte des Glycerins durch Aldolcondensation mit Aetznatron erhalten wird. Durch Reduction entsteht aus der *α -Acrose* der *α -Acrit* oder *[d+1] Mannit*, zu dem man auch auf folgende Weise gelangt: Der gewöhnliche oder *d-Mannit* liefert bei der Oxydation *d-Mannose*, diese *d-Mannonsäure*, die leicht in *d-Mannonsäurelacton* übergeht. *l-Arabinose* ergibt durch Anlagerung von Blausäure die *l-Arabinosecarbonsäure* oder *l-Mannonsäure*, deren Lacton sich mit dem *d-Mannonsäurelacton* zu *[d+1] Mannonsäurelacton* vereinigt. Durch Reduction der drei Lactone in schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam entstehen die *d*-, *l*- und *[d+1] Mannose*, sowie aus diesen bei weiterer Reduction *d*-, *l*- und *[d+1] Mannit*. Der *[d+1] Mannit* ist identisch mit *α -Acrit* aus *α -Acrose*. Damit stand für die Ausführung der weiteren Synthese in der *[d+1] Mannonsäure* ein zugängliches Ausgangsmaterial zur Verfügung, an Stelle der so schwierig in irgend erheblicher Menge zu erhaltenden *α -Acrose*.

Von *[d+1] Mannonsäure* verzweigt sich der Weg in derselben Weise zu den *d*- wie zu den *l*-Verbindungen, denn die *[d+1] Mannonsäure* lässt sich ähnlich wie die Traubensäure (S. 504) durch Strychnin und Morphin in die *d*- und *l*-Mannonsäure spalten. Aus dem *d-Mannonsäurelacton* entsteht einerseits durch Reduction *d-Mannose* und *d-Mannit*, andererseits liefert die *d-Mannose* mit Phenylhydrazin das *d-Glucosazon*, das auch aus Traubenzucker oder *d-Glucose* und Fruchtzucker oder *d-Fructose* erhalten werden kann. Das *d-Glucosazon* liefert das *Glucoson* (S. 525) und dieses durch Reduction den **Fruchtzucker** oder die **d-Fructose**.

Um von der d-Mannonsäure zur d-Glucose zu gelangen, erhitzt man die d-Mannonsäure mit Chinolin auf 140°, wodurch sie theilweise d-Gluconsäure liefert; umgekehrt geht die letztere unter denselben Bedingungen zum Theil in d-Mannonsäure über. Aus dem d-Gluconsäurelacton entsteht durch Reduction d-Glucose oder Traubenzucker, aus diesem durch Reduction d-Sorbit.

Genau so werden von der l-Mannonsäure ausgehend die entsprechenden l-Verbindungen erhalten, von denen l-Fructose auch durch Hefegärung von [d+1] Fructose oder α-Acrose und l-Mannose ebenso aus [d+1] Mannose entsteht.

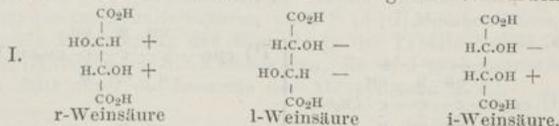
In die Tabelle sind noch aufgenommen die Gulosegruppe und die Zuckersäuren, die durch Oxydation der Pentaoxy-n-capronsäuren entstehen. Die d-Zuckersäure, welche bei der Oxydation der d-Gluconsäure erhalten wird, liefert durch Reduction d-Gulonsäure, deren Lacton durch Reduction d-Gulose, den zweiten Aldehyd des d-Sorbis ergibt.

Mit den Aldopentosen hängen die Aldohexosen 1) durch die l-Arabinose zusammen, welche durch Addition von CNH, wie oben erwähnt, in l-Arabinosecarbonsäure oder l-Mannonsäure und ausserdem in l-Gluconsäure übergeht; 2) durch die Xylose, deren CNH Additionsproduct das Nitril der Xylosecarbonsäure oder l-Gulonsäure ist. Die l-Gulonsäure wird zu l-Zuckersäure oxydirt, ihr Lacton zu l-Gulose und l-Sorbit reducirt.

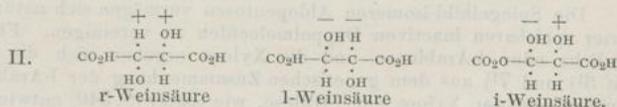
Die Raumisomerie der Pentite und Pentosen, Hexite und Hexosen.

Die Structurformel des normalen einfachsten Pentites:

$\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{OH}$ enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Die zwischen diesen stehende Atomgruppe CHOH veranlasst jedoch, dass statt einer durch intramolecularen Ausgleich inactiven Modification, wie bei den Weinsäuren, deren zwei möglich sind. Ausserdem lässt die Theorie zwei optisch active Modificationen und eine fünfte optisch ebenfalls inactive durch Vereinigung der beiden optisch activen Modificationen entstehende, racemische oder [d+1] Modification, die der [d+1] Weinsäure oder Traubensäure entspricht, voraussehen. Am raschesten macht man sich diese Verhältnisse mit Hilfe der Atommodelle klar. Die Molecülmodelle projecirt man auf die Ebene des Papiers und erhält so Formeln, wie sie für die Weinsäuren bereits angewendet wurden:



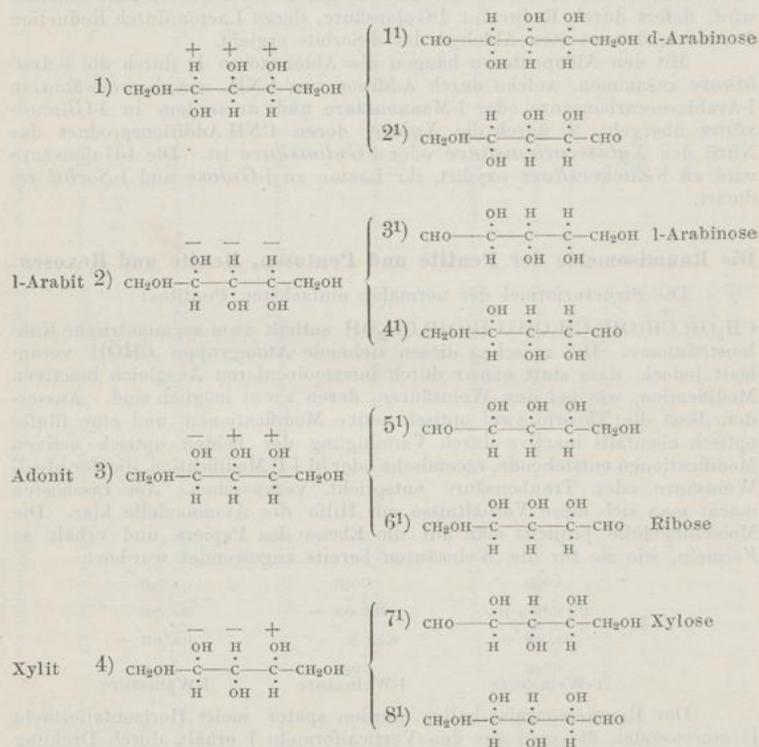
Der Raumerparniss halber werden später meist Horizontalformeln II angewendet, die man aus den Verticalformeln I erhält, durch Drehung von rechts nach links um 90°.



Durch eine derartige Drehung wird natürlich die räumliche Reihenfolge der Atome und Atomgruppen an den asymmetrischen C-Atomen nicht geändert.

In ähnlicher Weise wie für die Weinsäuren, ergeben sich die Formeln für die vier stereochemisch verschiedenen Pentite. Denkt man sich diese vier Pentite oxydirt und einmal die links-, dann die rechtsstehende CH₂OH Gruppe in die CHO Gruppe verwandelt, so erhält man acht stereochemisch verschiedene Aldopentoseformeln, von denen durch Drehung um 180° keine in die andere übergeht.

A. Die Raumisomerie der Pentite und Aldopentosen.



Die Spiegelbild-isomeren Aldopentosen vermögen sich natürlich noch zu vier spaltbaren inactiven Doppelmoleculen zu vereinigen. Für die gewöhnliche oder l-Arabinose und die Xylose ergeben sich die Raumformeln 3¹⁾ und 7¹⁾ aus dem genetischen Zusammenhang der l-Arabinose mit l-Glucose und der Xylose mit l-Gulose, wie später (S. 540) entwickelt wird.

Ist die Raumformel für den inactiven Xylit festgestellt, so bleibt für den inactiven Adonit, das Reductionsproduct der Ribose nur eine Raumformel übrig.

Den vier von der Theorie vorausgesehenen einfachsten Pentiten entsprechen vier *Trioxycglutarsäuren* (S. 516). Dieselbe Anzahl von acht Raumisomeren, wie sie die Pentosen zeigen, sind von den ihnen entsprechenden Monocarbonsäuren, den Tetraoxy-n-valeriansäuren, sowie den diesen entsprechenden Aldehydocarbonsäuren möglich, sowie von den Ketosen der Hexitreihe, zu denen der Fruchtzucker gehört.

B. Die Raumisomerie der einfachsten Hexite und der Zuckersäuren, der Aldohexosen und der Gluconsäuren.

Die Structurformel des normalen einfachsten Hexits:

$\text{CH}_2\text{OH}\overset{*4}{\text{CHOH}}.\overset{*3}{\text{CHOH}}.\overset{*2}{\text{CHOH}}.\overset{*1}{\text{CHOH}}.\text{CH}_2\text{OH}$ enthält vier asymmetrische Kohlenstoffatome. Die Theorie von van t'Hoff und Le Bel lässt 10 raumisomere Configurationen für einen solchen Körper voraussehen¹⁾. Die Reihenfolge der mit den asymmetrischen C Atomen verbundenen Gruppen bezeichnet man mit + oder —, je nachdem sie dieselbe ist wie bei der r- oder wie bei der l-Weinsäure. Wie man bei der Weinsäure (s. S. 533) die Reihenfolge von der Verbindungslinie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aus beurtheilt, so bei dem Hexit von der Mitte des Molecüls, und zwar vergleicht man das C Atom 1 mit dem C Atom 4, und das C Atom 2 mit dem C Atom 3. Auf diese Weise erhält man die in der Zusammenstellung S. 536, 537 aufgeführten 10 Hexitconfigurationen.

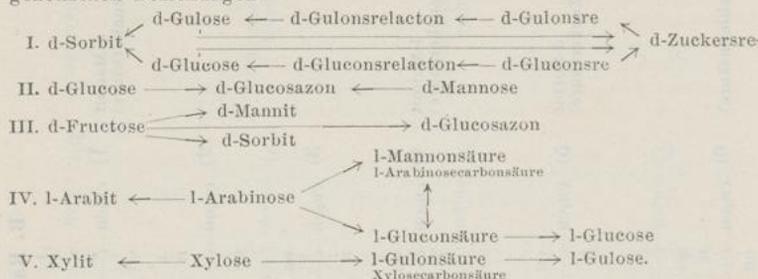
Denkt man sich von jedem der 10 Hexite durch Oxydation einmal der linken $-\text{CH}_2\text{OH}$ Gruppe, dann durch Oxydation der rechten $-\text{CH}_2\text{OH}$ Gruppe 2 Aldosen abgeleitet, so würde man 20 raumisomere Aldohexosen erhalten. Allein die vier Hexite Nr. 1) 2) 3) 4) liefern je zwei Aldosen, deren Formeln durch Drehung um 180° ineinander übergehen, wodurch sich die Zahl der möglichen raumisomeren Hexosen auf 16 vermindert.

Den 8 raumisomeren Hexiten entsprechen: 10 Tetraoxyadipinsäuren (*Zuckersäuren*), den 16 raumisomeren Aldohexosen: 16 Pentaoxy-n-valeriansäuren oder Hexonsäuren (*Gluconsäuren*) und 16 Aldehydotetraoxymonocarbonsäuren (*Glucuronsäuren*). Dazu kommen bei den Hexiten und den Tetraoxyadipinsäuren noch vier inactive racemische oder [d+1] Modificationen, bei den Aldohexosen, Hexonsäuren und Aldehydotetraoxycarbonsäuren noch 8 [d+1] Modificationen, wie eine vergleichende Betrachtung der Formeln in der Tabelle S. 536, 537 ergibt.

Die Raumisomerie der Kethexosen, die drei asymmetrische C Atome enthalten, fällt unter die Isomerie der Aldopentosen (s. o.).

1) Die Lagerung der Atome im Raum von J. H. van t'Hoff, deutsch bearbeitet von F. Herrmann S. 11 (Vieweg, Braunschweig, 1877).

Ableitung der Raumformel für die d-Glucose oder den Traubenzucker, der wichtigsten Aldohexose. Die Grundlage für diese Ableitung bilden die folgenden, zunächst in schematischer Weise zusammengestellten genetischen Beziehungen:



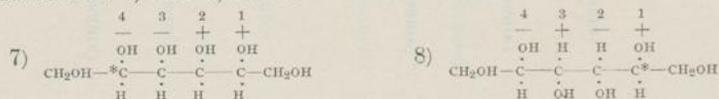
Schema I stellt dar, dass d-Glucose oder Traubenzucker und d-Gulose dieselbe d-Zuckersäure liefern. Daraus folgt, dass d-Zuckersäure und der ihr entsprechende d-Sorbit nicht unter die Raumformeln 1) 2) 3) 4) S. 537 fallen können, denn nur von den Hexiten und Zuckersäuren 5) 6) 7) 8) 9) 10) leiten sich je zwei raumisomere Aldohexosen ab. Unter diesen sechs Raumformeln stellen die Formeln 7) und 8) durch intramolekularen Ausgleich optisch inactive Moleküle dar, welche daher für die optisch active d-Zuckersäure und den d-Sorbit wegfallen.

Die Entscheidung zwischen den Spiegelbildformeln 5) und 9), 6) und 10) für d- und l-Zuckersäure ermöglicht der Umstand, dass sich d-Zuckersäure und d-Mannozuckersäure, d-Gluconsäure und d-Mannonsäure, d-Glucose und d-Mannose, d-Sorbit und d-Mannit nur durch die verschiedene Anordnung der einwerthigen Atome und Atomgruppen an dem Kohlenstoffatom unterscheiden, das in der d-Glucose und d-Mannose mit der Aldehydgruppe verbunden ist. Denn d-Mannose und d-Glucose liefern dasselbe Osazon (Schema II, s. o.). l-Arabinose liefert mit Blausäure und Salzsäure behandelt nebeneinander l-Mannonsäure oder l-Arabinosecarbonsäure und l-Gluconsäure (Schema IV, s. o.). In denselben Beziehungen wie l-Mannonsäure und l-Gluconsäure stehen natürlich ihre Spiegelbildisomeren d-Mannonsäure und d-Gluconsäure miteinander. d-Fructose wird durch Reduction in ein Gemisch von d-Mannit und d-Sorbit verwandelt (Schema III, s. o.).

Nimmt man an d-Sorbit und d-Zuckersäure besäßen die Raumformeln 6) oder 10) (S. 536, 537):



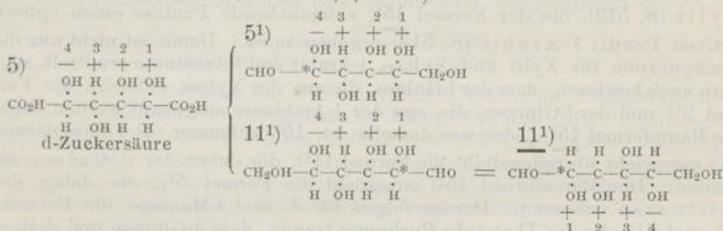
Dann müsste der d-Mannit also auch die d-Mannozuckersäure die Raumformeln 7) oder 8) haben:



Denn nur diese Raumformeln unterscheiden sich von den Raumformeln 6) und 10) ausschliesslich durch die verschiedene Anordnung der Atome und Atomgruppen an den mit Sternchen ausgezeichneten asymmetrischen C Atomen. Allein die Raumformeln 7) und 8) stellen durch intramolekularen Ausgleich inactive Molecüle dar, können folglich die Configuration von d-Mannit und d-Mannozuckersäure nicht wiedergeben.

Demnach bleiben für d-Sorbit und l-Sorbit, d-Zuckersäure und l-Zuckersäure nur die Raumformeln 5) und 9) übrig, von denen man willkürlich für den d-Sorbit und die d-Zuckersäure die Raumformel 5) für l-Sorbit und l-Zuckersäure die Raumformel 9) festgesetzt hat. Dem d-Mannit und der d-Mannozuckersäure kommt alsdann die Raumformel 1), dem l-Mannit und l-Mannozuckersäure die Raumformel 4) zu, womit auch die Raumformeln 1¹) und 4¹) für d- und l-Mannose, sowie d- und l-Mannonsäure gegeben sind (S. 541).

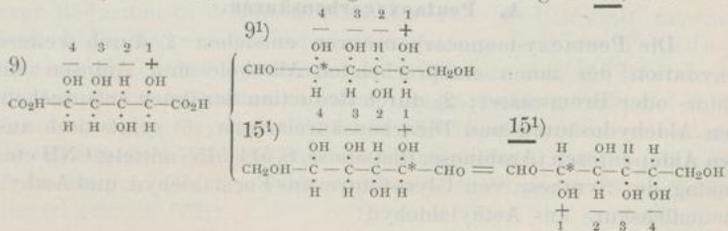
Dem d-Sorbit und der d-Zuckersäure der Raumformel 5) entsprechen die zwei Aldohexosen 5¹) und 11¹) (S. 537):

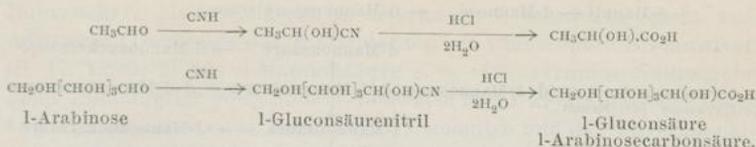


Um auch an der Formel 11¹) die Aldehydgruppe auf der linken Seite der Molecüle zu haben, müssen wir die Formel 11¹) um 180° drehen, wodurch sie zu Formel 11¹) wird und sich natürlich die Reihenfolge der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atomgruppen nicht ändert.

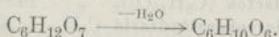
Es handelt sich nunmehr um die Wahl zwischen Formel 5¹) und 11¹) für die d-Glucose und d-Gulose, eine Wahl, die natürlich auch dann getroffen ist, wenn wir die Raumformeln für die beiden Spiegelbildisomeren, also die l-Glucose und die l-Gulose auswählen können und dies ist möglich unter Berücksichtigung der genetischen Beziehung der beiden letzteren Verbindungen zu der l-Arabinose und der Xylose, wie sie Schema IV und V S. 538 darstellen.

Der Formel für l-Zuckersäure 9) entsprechen die Formeln der Aldohexosen 9¹) und 15¹), die letztere geht durch Drehung in 15¹) über:

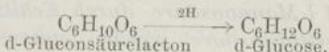




Verhalten: 1) Als γ - und δ -Oxysäuren sind fast alle diese Säuren im freien Zustande wenig beständig und gehen leicht durch Abgabe von Wasser in ihre Lactone (S. 337) über:



2) Von der grössten Bedeutung für den Aufbau der Aldosen ist die von E. Fischer entdeckte Fähigkeit dieser Lactone, die den Säuren selbst abgeht, sich durch Aufnahme von zwei H Atomen in die entsprechenden Aldohexosen (S. 521) zu verwandeln:



3) Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin bilden die Pentaoxycarbon-säuren charakteristische krystallinische Phenylhydrazide: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{CO}\cdot\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (B. 22, 2728). Beim Kochen mit Alkalien werden diese Hydrazide wieder in ihre Componenten gespalten. Von den Hydrazonen der Aldehyde und Ketone unterscheiden sie sich durch die *rothviolette* Färbung, die sie mit conc. Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchlorid geben.

4) Durch Erhitzen mit HJ Säure werden sie in Lactone von γ -Monoxycarbon-säuren umgewandelt (S. 340, 341).

Isomerie. Raumisomere Modificationen der Pentaoxy-n-capronsäure sind der Theorie nach so viele möglich, als Aldohexosen (vgl. S. 535), also 16 optisch active einfache und acht [d+1] Modificationen, die optisch inactiv sind.

Mannonsäure $\text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_5\text{CO}_2\text{H}$. Die syrupösen Säuren: Rechts- oder d-, Links- oder l- und inactive [d+1] Mannonsäure liefern bei der Oxydation d-, l- und [d+1] *Mannozuckersäure* (S. 546). Beim Eindampfen ihrer Lösungen gehen sie in Lactone über, die durch Reduction: d-, l- und [d+1] *Mannose* ergeben, welche sich bei weiterer Reduction in d-*Mannit*, l-*Mannit* und [d+1] *Mannit* umwandeln. [d+1] Mannit ist identisch mit *α -Acrit*, dem Reduc-tionsproduct der synthetischen *α -Acrose* oder [d+1] *Fructose*. Da man durch Oxydation von [d+1] Mannit oder *α -Acrit* die [d+1] Mannose, durch Oxydation dieser [d+1] Mannonsäure darstellen und die letztere in d-Mannonsäure und l-Mannonsäure spalten kann, so ist durch diese Reactionen der Aufbau aller Körper der Mannitreihe verwirklicht (S. 532):

Rohrzucker, Maltose, Dextrin, Stärke und besonders leicht aus d-Glucose (Dextrose) durch Oxydation mit Chlor- oder Bromwasser (B. 17, 1298); 2) aus d-Mannonsäure s. o. Die syrupöse Säure geht beim Eindampfen oder Stehen theilweise in ihr krystallinisches Lacton $C_6H_{10}O_6$ über, das bei $130-135^\circ$ schmilzt und mit Natriumamalgam reducirt d-Glucose oder Traubenzucker liefert (B. 23, 804). Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 3, das Calciumsalz mit 1 Mol. Wasser. Die Säure ist rechtsdrehend und reducirt nicht alkalische Kupferlösung.

Pentacetylgluconsäurenitril $C_5H_6(OC_2H_5O)_5CN$ s. B. 26, 730.

l-Gluconsäure entsteht 1) aus l-Mannonsäure (s. o.) und 2) neben l-Mannonsäure aus l-Arabinose mit Blausäure.

[d+1] *Gluconsäure* entsteht aus gleichen Theilen d- und l-Gluconsäure. Ihr schwer lösliches Kalksalz (+ H_2O) bildet sich ähnlich wie traubensaures Calcium beim Vermischen der Lösungen von gleichviel d- und l-gluconsaurem Calcium.

Gulonsäure $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$, ist in drei Modificationen bekannt, welche durch Oxydation in d-, l- und [d+1] *Zuckersäure* (S. 546) übergehen. Ihre Lactone liefern bei der Reduction d-, l- und [d+1] *Gulose* (S. 529). d-Gulonsäure entsteht sowohl aus Glucuronsäure (S. 545), als auch aus d-Zuckersäure durch Reduction. Lacton, Schmp. $180-181^\circ$. Phenylhydrazid, Schmp. $147-148^\circ$ (B. 24, 526). l-Gulonsäure, *Xylosecarbonsäure* entsteht aus Xylose (S. 515) durch CNH, eine Reaction, welche ebenfalls (S. 540) die Aldopentosen mit den Aldohexosen verknüpft. l-Gulonsäurelacton, Schmp. 185° . Phenylhydrazid, Schmp. $147-149^\circ$ (B. 23, 2628; 24, 528). [d+1] *Gulonsäure* geht leicht in das Lacton über, das sich beim Krystallisiren in d- und l-Gulonsäurelacton spaltet. [d+1] Gulonsaures Calcium ist schwerer löslich als d- und l-gulonsaures Calcium. [d+1] *Gulonsäurephenylhydrazid*, Schmp. $153-155^\circ$ (B. 25, 1025).

Galactonsäure $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$ ist in drei Modificationen bekannt. [d+1] *Galactonsäure* wird durch Reduction des Schleimsäureaethylsters und des Schleimsäurelactons erhalten. [d+1] *Lacton*, Schmp. $122-125^\circ$. Phenylhydrazid, Schmp. 205° . Mittelst des Strychminsalzes ist diese Säure spaltbar in das in Alkohol leichter lösliche l-Salz und das schwerer lösliche d-Salz (B. 25, 1256). l-Galactonsäure gleicht ausserordentlich der schon länger bekannten:

d-Galactonsäure, *Lactonsäure* $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$, welche durch Oxydation von Milchsücker, d-Galactose und arabischem Gummi mit Bromwasser entsteht. Sie lässt sich in d-Talonsäure umwandeln und aus dieser darstellen s. u. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht sie in Schleimsäure (S. 547) über. Sie krystallisirt und liefert bei 100° d-Galactonsäurelacton $C_6H_{10}O_6$, Schmp. $90-92^\circ$, das sich mit Krystallwasser verbindet zu $C_6H_{10}O_8 + H_2O$, Schmp. $64-65^\circ$ (A. 271, 83). Calciumsalz $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$. Phenylhydrazid, Schmp. $200-205^\circ$. Durch Reduction liefert das Lacton d-Galactose (S. 529).

d-Talonsäure $CH_2CH[CHOH]_4CO_2H$, bildet sich aus d-Galactonsäure beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin auf $140-150^\circ$. Umgekehrt entsteht d-Galactonsäure aus d-Talonsäure bei derselben Behandlung (B. 24, 3622). Durch Reduction liefert sie d-Talose (S. 529).

Chitonsäure entsteht, indem man HCl Glucosamin (S. 529) mit NO_2Ag in Chitose verwandelt und dieses nicht isolirte Zwischenproduct mit Bromwasser (B. 27, 140) oxydirt.

α -Rhamnosecarbonsäure $\text{CH}_2[\text{CHOH}]_5\text{CO}_2\text{H}$, entsteht aus Rhamnose (Isodulcit, S. 515) mit CNH u. s. w. Lacton $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$, Schmp. 162—168° (B. 21, 2173). **Phenylhydrazid** $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$, schmilzt gegen 210° (B. 22, 2733). Durch Erhitzen mit HJ Säure und Phosphor wird die Säure zu normaler Heptylsäure $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ reducirt. Durch Natriumamalgam wird das Lacton in *Methylhexose* (S. 529) verwandelt (B. 23, 936). Durch Oxydation geht sie in Schleimsäure über (B. 27, 384). Mit Pyridin auf 150—155° erhitzt, wird sie theilweise in β -Rhamnosecarbonsäure umgewandelt, deren Lacton bei 134—138° und deren Phenylhydrazid bei 170° schmilzt. Durch Oxydation wird die β -Säure in l-Talose Schleimsäure (S. 548) übergeführt.

B. Aldohexosecarbonsäuren, Hexaoxymonocarbonsäuren.

Derartige Säuren sind durch Addition von Blausäure und Verseifen des Nitrils mit HCl Säure aus d-Glucose, d-Mannose, d-Galactose und d-Fructose erhalten worden.

1) **Mannoheptonsäure** ist in drei Modificationen bekannt.

d-Mannosecarbonsäure, **d-Mannoheptonsäure** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_5\text{CO}_2\text{H}$, aus d-Mannose (A. 272, 197). **Phenylhydrazid**, Schmp. 220°. **Lacton** 148—150°, wird mit Natriumamalgam zu d-Mannoheptose und diese zu Perseit reducirt, während mit HJ Säure Heptolacton und n-Heptylsäure gebildet werden (B. 22, 370; 23, 936, 2226). Durch Oxydation geht die Säure in l-Pentoxypimelinsäure über (A. 272, 194). **l-Mannosecarbonsäure** aus l-Mannose. **Phenylhydrazid** schmilzt gegen 220°. **Lacton**, Schmp. 153—154°. **[d+1] Mannosecarbonsäure** entsteht aus d- und l-Mannosecarbonsäure, sowie aus [d+1] Mannose (A. 272, 184).

2) **α -d-Glucosecarbonsäure**, **α -d-Glucoheptonsäure** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_5\text{CO}_2\text{H}$ entsteht 1) aus d-Glucose neben der β -Säure (s. w. u.), 2) aus der β -Säure durch Erhitzen mit Pyridin auf 140°, 3) bei der Hydrolyse von Lactose- und Maltosecarbonsäure (S. 552, 553) (A. 272, 200). Ihr **Lacton** schmilzt bei 140—145°, wird durch Natriumamalgam zu d-Glucoheptose, durch HJ Säure zu Heptolacton (S. 341) und n-Heptylsäure (S. 245) reducirt. Die Säure liefert bei der Oxydation inactive Pentoxypimelinsäure (S. 548). Das α -d-Phenylhydrazid schmilzt bei 171° (B. 19, 1916; 23, 936; Raumformel A. 270, 65). **β -d-Glucosecarbonsäure** entsteht neben der α -Säure aus d-Glucose. **Phenylhydrazid**, Schmp. 150—152°. Ihr **Lacton** schmilzt bei 151—152° und liefert durch Reduction β -d-Glucoheptose (S. 531).

d-Galactosecarbonsäure $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_5\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 145°, entsteht aus d-Galactose. Ihr **Lacton** schmilzt bei 150° und wird durch Natriumamalgam in Galaheptose (S. 531) verwandelt. Die Säure geht durch Oxydation in Carboxy-d-galactonsäure (S. 548) über (B. 21, 915; 22, 521, 23, 936).

d-Fructosecarbonsäure $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_3\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$, entsteht aus d-Fructose oder Laevulose mit Blausäure und liefert bei der Oxydation Tetrahydroxybutantricarbonsäure. Ihr **Lacton** schmilzt bei 130° und liefert bei Reduction mit Natriumamalgam zwei Aldoheptosen mit verzweigter C Kette (B. 23, 937). Durch Reduction mit HJ Säure entsteht Heptolacton und weiter

Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$, die mit der Methyl-normalbutylelessigsäure (S. 245) identisch ist. Es ergibt sich hieraus, dass die *Laeculose* einen Ketonalkohol darstellt (Kilian, B. 19, 1914; 23, 451; 24, 348).

C. Aldoheptosecarbonsäuren, Heptaoxycarbonsäuren.

d-Mannoctonsäure $CH_2OH[CHOH]_6CO_2H$, aus d-Mannoheptose (S. 530). Ihr Hydrazid schmilzt bei 243° , ihr Lacton gegen 168° , reagiert neutral schmeckt süß und liefert durch Reduction d-Mannoctose (S. 531).

D. Aldo-octosecarbonsäuren, Octooxycarbonsäuren.

d-Mannononsäure $CH_2OH[CHOH]_7CO_2H$, aus d-Mannoctose (S. 531). Ihr Hydrazid schmilzt bei 254° , ihr Lacton bei 176° und gibt durch Reduction d-Mannonose (S. 531).

5. Tetraoxy- und Pentaoxyaldehydsäuren.

d-Glucuronsäure $CHO[CHOH]_4CO_2H$. Sie entsteht aus Euxanthinsäure (s. d.) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Verschiedene Glucosid-artige Verbindungen der Glucuronsäure mit Campher, Borneol, Chloral, Butylchloral, Phenol und anderen Körpern (B. 19, 2919; R. 762) finden sich im Harn nach der Einführung dieser letzteren Körper in den Organismus. Hierbei vereinigen sich die genannten Substanzen mit der Aldehydgruppe des Traubenzuckers, dessen primäre Alkoholgruppe alsdann oxydiert wird. Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden sie gespalten. Die Glucuronsäure bildet einen Syrup, der leicht in das süß schmeckende, bei $175-178^\circ$ schmelzende Lacton $C_6H_8O_6$ übergeht. Durch Bromwasser wird die Glucuronsäure zu Zuckersäure oxydiert; umgekehrt entsteht sie durch Reduction von d-Zuckersäure (B. 23, 937) und geht durch Reduction in d-Glucosäure (S. 542) über (B. 24, 525). In der Campher-glucuronsäure und der Euxanthinsäure ist die Aldehydgruppe der Säure festgelegt. Urochloralsäure $C_8H_{11}Cl_3O_7$, Schmp. 142° , spaltet sich unter Wasseraufnahme beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in Glucuronsäure und Trichloräthylalkohol (S. 127). Urobutylchloralsäure $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$ zerfällt ähnlich der Urochloralsäure in Glucuronsäure und $\alpha\beta$ -Trichlorbutylalkohol (S. 128).

Aldehydgalaconsäure $COH[CHOH]_5CO_2H$, entsteht aus d-Galactosecarbonsäure und geht in Carboxygalactonsäure (S. 548) über.

6. Polyoxydicarbonsäuren.

A. Tetraoxydicarbonsäuren.

Tetraoxydicarbonsäuren entstehen durch Oxydation verschiedener Kohlenhydrate mit Salpetersäure und werden auch leicht aus den entsprechenden Monocarbonsäuren durch Oxydation mit Salpetersäure gebildet. Die wichtigsten sind die Mannozuckersäuren, die Zuckersäuren und die Schleimsäuren. Mannozuckersäuren entstehen aus Mannonsäuren (S. 541). Zuckersäuren aus Glucosäuren (S. 542). Schleimsäure aus Galactonsäure (S. 543).

Durch vorsichtige Reduction lassen sich ihre Lactone in Aldehydicarbonsäuren und Monocarbonsäuren verwandeln. Bei durch-

greifender Reduction mit Jodwasserstoff liefern die oben genannten Säuren n-Adipinsäure (S. 445), sie sind daher als raumisomere Tetraoxyadipinsäuren aufzufassen, von denen die Theorie 10 einfache und 4 Doppelformen voraussehen lässt, wie von den n-Hexiten (S. 535). Durch Erhitzen mit HCl Säure oder HBr Säure liefern sämtliche Tetraoxyadipinsäuren mehr oder weniger leicht Dehydroschleimsäure (B. 24, 2140).

1) **Mannozuckersäure** $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_4\text{CO}_2\text{H}$, ist in drei Modificationen bekannt (Raumformel S. 537), die aus den Salzen abgeschieden, in Doppellactone übergehen und durch Oxydation der drei Mannonsäuren (S. 541) durch Salpetersäure erhalten werden.

[d+1] *Mannozuckersäurelacton* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, schmilzt u. Zers. bei 190° , es entsteht durch Vereinigung von d- und l-Mannozuckersäurelacton und aus [d+1] Mannonsäurelacton. **Diamid**, Schmp. $183-185^\circ$. **Dihydrazid**, Schmp. $220-225^\circ$ (B. 24, 545). *d-Mannozuckersäurelacton* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, schmilzt wasserfrei unt. Zers. bei $180-192^\circ$. Es entsteht durch Oxydation von d-Mannit, d-Mannose und d-Mannonsäure mit Salpetersäure. **Diamid**, Schmp. 189° . **Dihydrazid**, Schmp. 212° (B. 24, 544). *l-Mannozuckersäurelacton*, *Metazuckersäure* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, Schmp. 68° , wasserfrei Schmp. 180° , entsteht durch Oxydation von l-Mannonsäure- oder l-Arabinosecarbonsäurelacton (B. 20, 341, 2713). **Diamid**, Schmp. 189 bis 190° . **Dihydrazid**, Schmp. $212-213^\circ$. **Diacetyl-l-mannozuckersäurelacton**, Schmp. 155° (B. 21, 1422; 22, 525; 24, 541).

2) **Zuckersäure** $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_4\text{CO}_2\text{H}$, ist in drei Modificationen bekannt (Raumformeln S. 536, 537), von denen die d-Zuckersäure die gewöhnliche Zuckersäure ist.

[d+1] *Zuckersäure* entsteht aus [d+1] Glucensäure durch Oxydation. Ihr Monokaliumsalz bildet sich beim Vermischen der Lösungen der gleichgrosser Mengen d- und l-Salz. **Dihydrazid**, Schmp. 210° (B. 23, 2622).

Die *gew.* oder *d-Zuckersäure* entsteht aus Rohrzucker (B. 21, R. 472), d-Glucose oder Traubenzucker, d-Glucensäure und d-Gulon-säurelacton (B. 24, 521) und vielen Kohlenhydraten durch Oxydation mit Salpetersäure, ferner aus Glucuronsäure mit Bromwasser (S. 545).

Sie bildet eine zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Masse, die rechts dreht und allmählich zu einem Krystallbrei der Lacton-säure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Schmp. $130-132^\circ$ erstarrt. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht sie in Glucuronsäure, mit HJ Säure in n-Adipinsäure über. Durch Oxydation liefert die d-Zuckersäure: Oxal-säure und d-Weinsäure (B. 27, 396).

Satze. Monokaliumsalz $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7\text{K}$ und Ammoniumsalz $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7(\text{NH}_4)$, sind in kaltem Wasser schwer löslich. **Diacetyllester**, krystallinisch. **Tetraacetyldiacetyllester**, Schmp. 61° . Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die freie Zuckersäure entsteht das Lacton der Diacetyl-zuckersäure

$C_6H_4(O.C_2H_3O)_2O_4$, das bei 188° schmilzt. Diamid, weisses Pulver. Dihydrasid, schmilzt bei 210° unt. Zers. (B. 21, 186).

l-Zuckersäure entsteht aus l-Gluconsäure durch Oxydation mit Salpetersäure, ist der d-Zuckersäure ganz ähnlich, aber linksdrehend und bildet ein Dihydrasid, das bei 214° schmilzt.

3) **Schleimsäure** $CO_2H[CHOH]_4CO_2H$. *Acidum mucicum* entspricht in der Constitution dem Dulcit und besitzt von den beiden theoretisch denkbaren durch intramolecularen Ausgleich optisch inactiven Modificationen der n-Tetraoxyadipinsäure die Raumformel Nr. 8) (S. 536), wie aus ihrer Oxydation zu Traubensäure und aus ihrer Bildung durch Oxydation von α -Rhamnosecarbonsäure (S. 544) folgt (B. 27, 396).

Die Schleimsäure entsteht ferner durch Oxydation von Dulcit, Milhzucker (Darstellung: A. 227, 224), d- und l-Galactose, d- und l-Galactonsäure, sowie fast aller Gummiarten.

Sie bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das bei 210° unter Zersetzung schmilzt und in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich ist. Durch Kochen mit Wasser geht die Schleimsäure in eine leicht lösliche Lactonsäure $C_6H_8O_7$ über, die früher als *Paraschleimsäure* bezeichnet wurde und der d-Zuckerlactonsäure (S. 546) entspricht (B. 24, 2141). Durch Reduction geht diese Schleimlactonsäure in [d+l] Galactonsäure (S. 543) über (B. 25, 1247). Durch Erhitzen mit Pyridin auf 140° liefert die Schleimsäure die *Alloschleimsäure*, aus der sie unter denselben Bedingungen entsteht.

Sehr bemerkenswerth ist die leichte Umwandlung der Schleimsäure in Furfuranderivate. Beim Erhitzen mit rauchender HCl oder HBr Säure bildet sie eine Furfurandicarbonsäure, die *Dehydro-*

schleimsäure:
$$\begin{array}{c} \text{CH(OH).CH(OH).CO}_2\text{H} \\ \text{CH(OH).CH(OH).CO}_2\text{H} \end{array} = \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CO}_2\text{H} \\ \searrow \text{O} \\ \nearrow \text{CO}_2\text{H} \end{array} \\ \text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CO}_2\text{H} \\ \searrow \text{O} \\ \nearrow \text{CO}_2\text{H} \end{array} \end{array} + 3\text{H}_2\text{O}.$$

Beim Erhitzen der Schleimsäure für sich entsteht durch weitere Abspaltung von CO_2 eine Furfuranmonocarbonsäure, die *Brenzschleimsäure*: $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 = C_4H_3O.CO_2H + 3H_2O + CO_2$.

Beim Erhitzen mit Schwefelbaryum entsteht in analoger Weise α -Thiophencarbonsäure (B. 18, 456).

Beim Erhitzen ihres Diammoniumsalzes entsteht Pyrrol, NH_3 , CO_2 und Wasser: $C_6H_8(NH_4)_2O_8 = C_4H_4NH + NH_3 + 2CO_2 + 4H_2O$.

Salze und Ester. Das Dikalium- und Diammoniumsalz krystallisiren gut und sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich; die primären Salze lösen sich leicht. Das Silbersalz $C_6H_8Ag_2O_8$ ist unlöslich. Diaethylester, Schmp. 158° . Tetracetyldiaethylester, Schmp. 177° (B. 21, R. 186). Ueber Einwirkung von PCl_5 auf Schleimsäure s. Muconsäure S. 458.

4) **Alloschleimsäure** $C_6H_{10}O_8$, schmilzt bei $166-171^{\circ}$, ist optisch inactiv und leichter löslich als Schleimsäure, aus der sie beim Erhitzen mit Pyridin entsteht und in die sie übergeht (vgl. Schleimsäure) (B. 24, 2136).

5) **Talochleimsäure** $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_4\text{CO}_2\text{H}$ ist in zwei raumisomeren Modificationen (S. 536, 537) bekannt: *d-Talochleimsäure* schmilzt gegen 158° unt. Zers. und entsteht durch Oxydation von *d-Talonsäure* (B. 24, 3625). *l-Talochleimsäure* wird durch Oxydation von β -Rhamnosecarbonsäure (S. 544) bereitet (B. 27, 384).

6) **Isozuckersäure** $\text{CO}_2\text{H}.\overset{\text{O}}{\text{C}}.\text{H}.\text{CH}(\text{OH}).\overset{\text{O}}{\text{C}}.\text{HCO}_2\text{H}$, Schmp. 185° , $[\alpha]_D = +46,1^\circ$, entsteht aus HCl Glucosamin (S. 529) durch Oxydation mit Salpetersäure (B. 19, 1258). Die Isozuckersäure selbst und einige ihrer Derivate sind als Tetrahydrofurfuranabkömmlinge aufzufassen, wie dies die Constitutionsformel der Isozuckersäure zum Ausdruck bringt. Andere Abkömmlinge sind auf die Isozuckersäure + H_2O , also auf Tetraoxyadipinsäure zu beziehen und werden als Derivate der Norisozuckersäure bezeichnet, z. B. Norisozuckersäurediaethylester $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 73° , geht im Exsiccator in Isozuckersäurediaethylester $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 101° über. Diacetylisozuckersäureester, Schmp. 49° (B. 27, 118).

B. Pentaoxydicarbonsäuren.

Pentaoxymelinsäure $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_5\text{CO}_2\text{H}$ entsteht aus der Glucosecarbonsäure (S. 544) durch Oxydation mit Salpetersäure. Das Lacton ist krystallinisch und schmilzt bei 143° (B. 19, 1917).

Carboxygalactonsäure $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_5\text{CO}_2\text{H}$ entsteht aus Galactosecarbonsäure durch Oxydation mit Salpetersäure, ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 171° unt. Zers. (B. 22, 523).

Kohlenhydrate¹⁾.

Als Kohlenhydrate bezeichnete man eine Anzahl in der Natur weit verbreiteter Verbindungen, welche die natürlichen Zuckerarten und ihnen verwandte Körper umfassten, sechs oder ein Multiplum von 6 Kohlenstoffatomen enthielten und in denen das Verhältniss der Wasserstoff- und Sauerstoffatome dasselbe war wie im Wasser.

Die meisten Kohlenhydrate entstehen in den Pflanzen, aber auch im thierischen Organismus bilden sich Kohlenhydrate. Dem Pflanzenreich entstammende Kohlenhydrate finden die mannigfaltigste Verwendung.

Kohlenhydrate dienen zur Bereitung alkoholischer Getränke (S. 122). Zuckerarten, besonders der Rohrzucker bilden die Würze für zahllose Speisen. Die Stärke macht einen Hauptbestandtheil des Getreidemehls verschiedener Herkunft aus, aus dem das Brot, das wichtigste Nahrungsmittel, bereitet wird. Sie findet sich in den Hülsenfrüchten und Kartoffeln angehäuft. Die ihr verwandte Cellu-

1) Ausführlich sind die Kohlenhydrate in dem Artikel: „Kohlenhydrate“ in *Ladenburg's Hdw. der Chemie*, Bd. 6, S. 1—198 von B. Tollens behandelt. Dieser Artikel ist auch als Sonderwerk im Buchhandel erschienen.