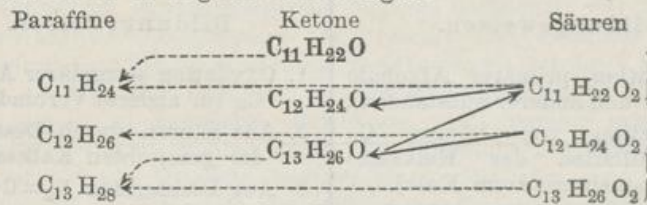


bezw. der entsprechenden Säure. Verfolgt man diese Beziehungen abwärts, indem man dabei von den in der Natur vorkommenden Säuren C_{18} , C_{16} , C_{14} und C_{12} (s. d.) ausgeht, so gelangt man schliesslich zu einer Nonylsäure, welche nach ihrer Synthese unzweifelhaft normal ist; daher sind auch diese Säuren und die davon abzuleitenden Paraffine, Ketone etc. normal.

Man hat z. B. folgende Beziehungen:



Vergleich der Aldehyde und Ketone auf S. 155.

VI. Einbasische fette Säuren.

A. Gesättigte Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Hierzu Tabelle auf S. 157.

Durch Oxydation der primären Alkohole oder der zugehörigen Aldehyde gelangt man zu den einbasischen fetten Säuren, und zwar, wenn man von gesättigten Alkoholen ausgeht, zu den gesättigten einbasischen fetten Säuren, auch Säuren der „aliphatischen Reihe“ genannt, denen sich wieder wie bei den Alkoholen ungesättigte Verbindungen anschliessen. Diese Säuren sind *einbasisch*, weil sie nur eine Reihe von Salzen und Estern zu erzeugen vermögen; sie besitzen mithin nur ein ersetzbares Wasserstoffatom. Sie heissen *fette Säuren*, weil manche in den Fetten enthalten sind, andere durch deren Oxydation entstehen.

Die Anfangsglieder der Reihe sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten von stechendem Geruch und ätzender Wirkung, die sich in Wasser leicht lösen und in dieser Lösung stark saure Reaction zeigen. Wasserfreie Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure röthen blaues Lackmuspapier nicht. Die mittleren Glieder riechen unangenehm nach ranziger Butter oder Schweiss; sie sind ölig und in Wasser wenig löslich. Beweglichkeit, Geruch und Löslichkeit nehmen mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt ab. Die höheren Glieder von C_{10} an sind fest, paraffinähnlich, in Wasser unlöslich und schliesslich nicht mehr bei gewöhnlichem Druck, sondern nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar; ihr

Uebersicht der Säuren $C_n H_{2n} O_2$.

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
Ameisensäure		99°	Undecylsäure	28°	{ 213°
Essigsäure	17°	118°	Laurinsäure	43°	{ 226°
Propionsäure	- 36°	141°	Tridecylsäure	40°	{ 236°
Buttersäure { normale	0°	163°	Myristinsäure	54°	{ 248°
{ Iso-	- 79°	154°	Pentadecylsäure	51°	{ 257°
Valeriansäure, 1. normale	- 58°	186°	Palmitinsäure	62°	{ 269°
2. gewöhnliche	- 51°	175°	Margarinsäure	60°	{ 277°
3. Trimethyllessigsäure	+ 35°	164°	Stearinsäure	69°	{ 287°
4. Aethylmethyllessigs.	fl.	175°	Nondecylsäure	66°	{ 298°
Capronsäure	- 2°	205°	Arachinsäure	77°	
Heptylsäure 2)	- 10°	224°	Behensäure	76°	
Caprylsäure 2)	+ 16°	236°	Lignocerin säure	80°	
Nonylsäure 2)	+ 12°	254°	Cerotinsäure	78°	
Caprinsäure	+ 31°	269° 1)	Melissinsäure	90°	
		{ 202°			

1) { bedeutet: S.-P. unter einem Druck von 100 mm. Von C₆ ab beziehen sich die Siedepunkte auf die normalen Verbindungen.

2) Man bezeichnet diese Säuren auch als Heptoxyl-, Octoxyl-, Nonoxylsäure etc.

Säurecharakter kommt nicht mehr in ihrer Reaction auf Lackmus, aber nach wie vor in ihrer Fähigkeit, mit Basen Salze zu bilden, zum Ausdruck. In Alkohol und namentlich Aether bleiben sie leicht löslich.

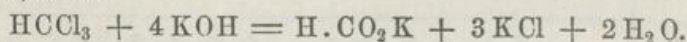
Schmelzpunkts- und Siedepunktsgesetzmässigkeiten s. S. 36 u. 33. Das spezifische Gewicht der flüssigen Säuren ist anfangs > 1 , von C_3 ab < 1 , und nimmt andauernd bis etwa 0,8 ab, indem der Paraffincharakter des Kohlenwasserstoffradicals überwiegend wird.

Vorkommen. Manche Säuren dieser Reihe kommen in der Natur in freier Form vor, häufiger aber als Ester, und zwar a) als Ester einwerthiger Alkohole, *Wachsarten*; b) als Ester des Glycerins, *Glyceride*, in den meisten pflanzlichen und thierischen Fetten und Oelen. Weiteres siehe S. 172.

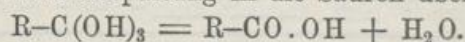
Bildung. 1. Durch *Oxydation* der primären Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$, oder der daraus zunächst entstehenden Aldehyde, $C_nH_{2n}O$.

1^a. Auch aus vielen anderen Verbindungen durch (mit Kohlenstoffabspaltung verbundene) *Oxydation*, so aus den Ketonen, secundären und tertiären Alkoholen, den höheren Homologen der gleichen Reihe etc.

2. Aus den *Halogenverbindungen*, $C_nH_{2n-1}X_3$, welche die Atomgruppe $-CX_3$ enthalten, sind einige Säuren dargestellt worden, z. B.:



Man könnte bei dieser Reaction einen Austausch der drei Chloratome gegen drei Hydroxyle erwarten unter Bildung der intermediären Verbindungen $H.C\equiv(OH)_3$ resp. $R-C(OH)_3$. Solche sind jedoch conform den schon bei den Aldehyden und Ketonen beobachteten Gesetzmässigkeiten nicht existenzfähig, sondern gehen unter Wasserabspaltung in die Säuren über:

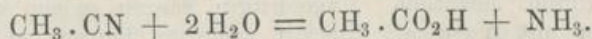


Indessen sind Derivate solcher Verbindungen, welche man als dreiwertige Alkohole betrachten könnte, und als „Orthosäuren“ bezeichnet, bekannt, z. B. der aus Chloroform und Natriumäthylat dargestellte *Orthoameisensäureäthylester*, $HC(OC_2H_5)_3$, eine neutrale, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche, bei 146° siedende Flüssigkeit.

3. Aus den *Cyanverbindungen der Alkoholradicale*, $C_nH_{2n+1}.CN$.

Die aus den Jodiden der Alkoholradicale durch Erhitzen mit Cyankalium dargestellten Cyanide (Nitrile) werden durch

Verseifung in die fetten Säuren und Ammoniak übergeführt, z. B.:

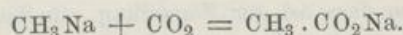


Die Verseifung erfolgt durch Erwärmen mit Kalihydrat, oder Salzsäure, oder z. B. mit einer 66- bis 85-procentigen Schwefelsäure.

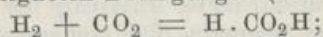
Die Blausäure liefert so Ameisensäure, neben Ammoniak; sie kann daher als das Nitril der ersteren betrachtet werden. Intermediär werden Säureamide gebildet (s. S. 117 und 189).

Auf die Wichtigkeit dieser Reaction, durch welche man von einem Alkohol C_n zu der Säure C_{n+1} gelangt, ist bereits früher hingewiesen worden (S. 117). Da man die Säuren, wenn auch nur umständlich, durch Reduction in die entsprechenden Alkohole überführen kann, so ist schrittweise ein synthetischer Aufbau der kohlenstoffreicheren Alkohole aus kohlenstoffärmeren möglich, welcher zumal für die normalen Alkohole von Wichtigkeit ist (*Lieben und Rossi*). S. S. 86.

4. Man kann sich die Säuren als bestehend denken aus den Paraffinen $\text{C}_{(n-1)}\text{H}_{2(n-1)+2}$ und Kohlensäure, z. B. Essigsäure aus $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, die Ameisensäure aus $\text{H}_2 + \text{CO}_2$. Diese zwei Bestandtheile lassen sich indirect mit einander vereinigen. So addirt sich Kohlensäure in der Wärme an Kalium- oder Natriumalkyl (*Wanklyn*, S. 136), z. B.:

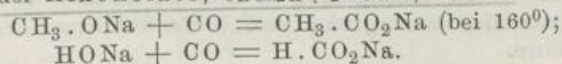


Die Ameisensäure entsteht in analoger Weise aus Wasserstoff und Kohlensäure unter geeigneten Bedingungen (S. 163):

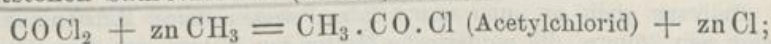


die Propionsäure durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf Zinkäthyl unter Druck bei 160° .

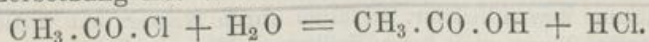
5. Durch Ueberleiten von Kohlenoxyd über erhitzte Aetzalkalien oder Alkoholate, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{ONa}$, z. B.:



6. Durch Einwirkung von Phosgen, COCl_2 , auf Zinkalkyl entstehen Säurechloride (S. 187), z. B.:



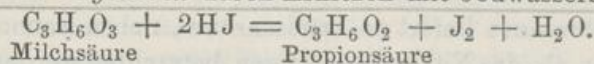
durch Zersetzung mit Wasser entstehen daraus die Säuren:



7. Aus wasserstoffärmeren Säuren ($n > 2$) durch directe oder indirecte Wasserstoffzufuhr; z. B. entsteht die Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, aus Acrylsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$.

Man kann diese Wasserstoffzufuhr u. a. durch Jodwasserstoff und Phosphor, oder indirect durch Addition von Bromwasserstoff und Rückwärtssubstitution bewirken. Ungesättigte Säuren geben auch beim Schmelzen mit Aetzkali hierhin gehörige Säuren; so giebt die Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, zwei Molecüle Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

8. Aus *Oxysäuren* durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, z. B.:



9. Aus vielen *mehrbasischen Säuren* durch partielle Abspaltung von Kohlendioxyd; z. B. aus Oxalsäure Ameisensäure (s. S. 164): $C_2O_4H_2 = CO_2 + H.CO_2H$.

10. *Acetessigestersynthesen*. Aus Essigsäure können die Homologen $R-CH_2-COOH$ und $\begin{array}{c} R \\ R' \end{array} > CH-CO_2H$ dargestellt werden, indem man erstere zunächst in Acetessigester, $CH_3-CO-CH_2-COO.C_2H_5$ (s. d.), verwandelt, in diesen Alkoholradicale einführt und dann die erhaltenen Verbindungen durch concentrirtes alkoholisches Kali rückwärts spaltet. Beim Acetessigester (S. 236 ff.) ist hierauf näher einzugehen.

10^a. Eine analoge Reaction beruht auf der Verwendung von *Malonsäureester* (s. S. 243).

11. Durch Electrolyse auf complicirterem Wege (B. 28, 2429).

Trennung. Die natürlichen Fette sind fast stets Glyceride mehrerer Säuren, so dass bei der Verseifung ein Säuregemenge resultirt. Die Zerlegung solcher Gemenge wird bewirkt:

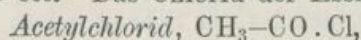
a) durch fractionirte Destillation im stark luftverdünnten Raume; b) durch fractionirte Fällung der in Alkohol gelösten Säuren mit essigsaurer Magnesia (die kohlenstoffreichere Säure wird zuerst niedergeschlagen), mit Chlorcalcium etc.; c) durch fractionirte Lösung: die trockenen Baryumsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure sind verschieden, mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt stark zunehmend, in Alkohol löslich; d) durch fractionirte (partielle) Sättigung und Ueberdestilliren der nicht gebundenen Säure.

Verhalten. 1. *Salze*. Als einbasische Säuren bilden die vorliegenden Säuren neutrale Salze, z. B. $(C_2H_3O_2)Na$.

Indessen giebt es auch *saure* Salze, wegen deren Existenz man geneigt sein könnte, die einbasische Natur der Säuren zu bezweifeln: die sogenannten übersauren Salze. Dieselben sind aber nur aus stark saurer Lösung krystallisirbar, zerfallen durch Wasser und verlieren die überschüssige Säure auch beim Erhitzen. Man darf daher annehmen, dass in ihnen Molecülverbindungen der neutralen Salze mit Säuren vorliegen, in welchen die Säure die Rolle von Krystallwasser spielt. Der ganze übrige chemische Charakter der Säuren beweist ihre Monobasicität.

2. Von den einbasischen Säuren, auch den substituirten, leiten sich in ganz analoger Weise wie von den einwerthigen Alkoholen ausser den Salzen weitere Derivate ab. Das typische Wasserstoffatom ist austauschbar gegen ein Alkoholradical unter Bildung eines *Esters*, oder gegen ein zweites Säureradical, wodurch ein *Anhydrid* entsteht; ferner ist das Hydroxyl ersetzbar durch ein Halogenatom, zumal Chlor; dadurch entstehen *Chloride* oder Chloranhydride der Säuren. Siehe „Säurederivate“ S. 182.

Beim Austausch des Hydroxyls gegen SH entstehen *Thiosäuren* gegen NH_2 *Amide* etc. Das Chlorid der Essigsäure ist das



dasselbe regenerirt schon mit Wasser wieder die Essigsäure. Das Amid derselben ist das



welches auch mit Leichtigkeit die Säure zurückbildet (s. u.).

3. Durch Halogen werden die Säuren substituirt.

4. Durch Erhitzen der Alkalisalze mit Natronkalk oder häufig auch der Silbersalze für sich wird Kohlensäure abgespalten („Entcarboxylierung“) und ein Paraffin gebildet (siehe S. 45, C.). Paraffine entstehen auch durch Electrolyse der Alkalisalze der Säuren (S. 46, D. 3).

5. Von Oxydationsmitteln werden die meisten Säuren nur langsam angegriffen, mit Ausnahme der Ameisensäure, welche leicht zu Kohlensäure oxydirbar ist und daher reducirend wirkt.

6. Durch Erhitzen der Kalksalze der Säuren mit ameisensaurem Kalk werden sie zu Aldehyden, durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor zu Paraffinen reducirt.

6^a. Durch trockene Destillation der Kalksalze oder Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid werden sie in die Ketone $(\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1})_2\text{CO}$ übergeführt.

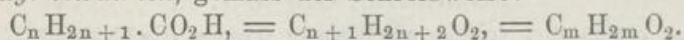
7. Umwandlung in die Aminbasen C_{n-1} : s. S. 190.

8. Abbau der höheren Säuren: a) mittelst der Ketone: S. 150; b) mittelst der Säureamide: S. 191.

Constitution. Aus den Bildungsweisen (zumal 3, 4 und 6), sowie dem Verhalten (s. o. 3) folgt, dass die Essigsäure und ihre höheren Homologen Alkoholradicale enthalten. Speciell die Ueberführbarkeit der Alkohole in um ein Kohlenstoffatom reichere Säuren mittelst der *Cyanide* ist hierfür beweisend. Letztere enthalten das Alkoholradical an die Cyangruppe $\text{-C}\equiv\text{N}$ gebunden.

Bei der Verseifung bleibt das Alkoholradical unverändert, der dreiwertige Stickstoff wird gegen O'' und (OH)' ersetzt, welche an das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Cyangruppe treten und also die Gruppe $-\text{CO}_2\text{H}$, $= -\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ bilden.

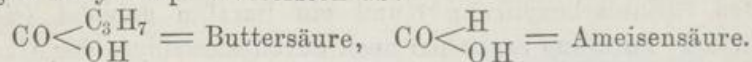
Mithin ist aller Sauerstoff in den Säuren an ein einziges Kohlenstoffatom in Form der Gruppe CO_2H gebunden. Diese Gruppe, Carboxyl genannt, ist charakteristisch für das Vorhandensein saurer Eigenschaften. Man kann daher die einbasischen Säuren auch als Verbindungen der Alkoholradicale mit Carboxyl betrachten, gemäss der Schreibweise:



Die Ameisensäure ist dem entsprechend die Wasserstoffverbindung des Carboxyls, $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$.

Je nachdem jenes Alkoholradical primär, secundär oder tertiär ist, unterscheidet man *primäre*, *secundäre* und *tertiäre* Säuren.

Vom hypothetischen Kohlensäurehydrat, $\text{CO}(\text{OH})_2$, leiten sich die einbasischen Säuren durch Austausch von Hydroxyl gegen Alkyl resp. Wasserstoff ab:



Sie werden auch als organische *Carbonsäuren* bezeichnet. Man kann sie aus den Paraffinen durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Carboxyl ableiten. So ist die Essigsäure Methancarbonsäure etc.

Es steht ausser Zweifel, dass es gerade das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe (das „typische“ Wasserstoffatom) ist, welches bei der Salzbildung gegen Metall ersetzt wird, denn die vorliegenden Säuren sind alle einbasisch, mithin ist die Anzahl der im Alkoholradical vorhandenen Wasserstoffatome für den Säurecharakter gleichgültig. In den zwei- und höherbasischen Säuren hat man demgemäss zwei oder mehr Carboxyle anzunehmen.

Vergleicht man die Zusammensetzung der primären Alkohole, $\text{R}-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, mit jener der zugehörigen Säuren, $\text{R}-\text{CO} \cdot \text{OH}$ ($\text{R}=\text{Alkyl}$ oder H), so erscheinen letztere von ersteren durch Austausch der zwei Wasserstoffatome des Carbinols gegen ein Sauerstoffatom abgeleitet. Der Charakter der Ausgangssubstanz wird also durch den Eintritt des electronegativen (acidificirenden) Sauerstoffs völlig verändert.

Es sei daran erinnert, dass aus der Constitution der Säuren die Constitution der Aldehyde und Ketone, der primären und secundären Alkohole, des Glycols, Aethylens, Aethylenbromids abgeleitet wird.

Die rationellen Formeln der vorliegenden Säuren kann man in verschiedener Weise schreiben, je nachdem, welche Umsetzung man verdeutlichen will. Vergl. S. 26.

Die ausser dem Hydroxyl vorhandene Gruppe C_2H_3O oder $CH_3.CO$, das Acetyl (Aethanoyl), welche den meisten Essigsäurederivaten gemeinsam und wie ein Element durch Austausch in andere Verbindungen einführbar ist, ist das *Radical* der Essigsäure (s. S. 29).

Analog setzen sich die Radicale der Homologen zusammen, z. B. $H.CO$, Formyl (Methanoyl); C_3H_5O , Propionyl; C_4H_7O , Butyryl etc.

Man bezeichnet diese Säureradiale oft mit dem Collectivnamen „*Acyle*“ (Liebermann).

Die Aldehyde können als Wasserstoffverbindungen der Säureradiale, die Ketone als Verbindungen derselben mit Alkoholradicalen aufgefasst werden:

$(CH_3.CO)H$, Aldehyd; $(CH_3.CO).CH_3$, Aceton.

Der „*o. N.*“ (S. 27) der Fettsäuren wird durch Anhang des Wortes „*säure*“ an den Namen des Paraffines mit gleicher Kohlenstoffanzahl gebildet, wobei also das „*C*“ der Carboxylgruppe mitzurechnen ist.

Isomerien. Die Säuren der Essigsäurereihe weisen dieselben Isomeriefälle auf, wie die Alkohole, deren Molecül ein Kohlenstoffatom weniger enthält, denn sie entstehen aus diesen mittelst der Cyanide. So existiren also: eine Propionsäure; zwei Buttersäuren, entsprechend den zwei Propylalkoholen; vier Valeriansäuren, analog den vier Butylalkoholen u. s. f. Für $C_{10}H_{20}O_2$ sind schon 211 Isomere denkbar. Unter allen solchen Isomeren ist stets nur eine normale Säure.

Andererseits ist die Anzahl isomerer Säuren mit n Kohlenstoffatomen gleich derjenigen der isomeren primären Alkohole von gleicher Kohlenstoffatomzahl.

Ameisensäure (Methansäure), *Acidum formicicum*, CH_2O_2 , (Samuel Fischer und John Ray 1670; Marggraf). *Vorkommen*: frei in den Ameisen, zumal *Formica rufa*, in den Processionsraupen (*Bombyx processionea*), den Borsten der Brennesseln, den Früchten des Seifenbaumes (*Sapindus saponaria*), in den Tamarinden und Fichtennadeln; in kleiner Menge in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, im Scheweisse, im Urin, im Fleischsaft.

Bildung. Aus Cyanwasserstoff, Chloroform, Methylalkohol etc., s. allgemeine Bildungsweisen.

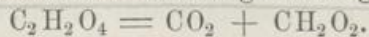
Die Vereinigung von Wasserstoff und Kohlensäure (s. S. 159) vollzieht sich, wenn man deren Gemenge dem Einfluss der dunklen elec-

trischen Entladung aussetzt, oder feuchte Kohlensäure auf Kalium wirken lässt (*Kolbe* und *Schmidt* 1861), oder Alkalibarbonate etc. mit Natriumamalgam behandelt (B. 28, R. 458).

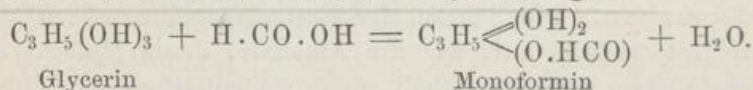
Ameisensäure entsteht ferner bei der trockenen Destillation oder bei der Oxydation verschiedener organischer Substanzen, z. B. Stärke (*Scheele*); auch bei deren Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure (Zucker).

Darstellung. 1. Kohlenoxyd wird von Natronkalk bei 210° unter Bildung von ameisenurem Natron absorbiert (*Merz*).

2. Durch Erhitzen von Oxalsäure entsteht in kleiner Menge (neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser) Ameisensäure, desgleichen durch Einwirkung directen Sonnenlichtes auf ihre mit Uranoxyd versetzte wässrige Lösung:



Besonders beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 100 bis 110° (*Berthelot*, *Lorin*) tritt dieser Zerfall in Kohlensäure und Ameisensäure ein, welche letztere sich mit dem Glycerin zu einem Ester, Monoformin (s. S. 209), vereinigt:



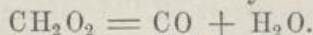
Glycerin

Monoformin

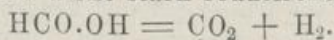
Dieses Monoformin wird alsdann entweder durch Kochen mit viel Wasser oder durch Zugabe neuer Oxalsäure (durch deren Krystallwasser) verseift, wobei sich in letzterem Falle unter Kohlensäureabspaltung neue Mengen Monoformin bilden, welche durch weiteren Oxalsäurezusatz wieder verseift werden u. s. f. So kann eine sehr geringe Menge Glycerin beträchtliche Mengen Oxalsäure in Ameisensäure überführen (B. 15, 928).

Die wasserfreie Säure entsteht durch Zersetzung ihres Blei- oder Kupfersalzes mit trockenem Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften. Farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, in der Kälte fest. Schmelzpunkt + 9°, Siedepunkt 99°, spec. Gew. 1,22. Riecht durchdringend sauer und stechend nach Ameisen; wirkt stark ätzend und verursacht auf weicheren Hautstellen schmerzhaftes Geschwüre. Stärker als Essigsäure. Kräftiges Antisepticum. Zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure glatt in reines Kohlenoxyd und Wasser:



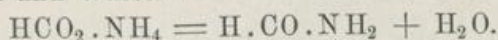
Die Ameisensäure wirkt stark reducierend:



Dem entsprechend zerfällt sie beim Erhitzen auf 160° oder in Berührung mit Rhodium in Kohlensäure und Wasserstoff.

Man kann diese Reduktionsfähigkeit, durch welche die Ameisensäure sich von allen höheren Homologen unterscheidet, erklären durch ihre nahe Beziehung zur Kohlensäure, und auch zurückführen auf einen Aldehydcharakter, welcher aus der Constitutionsformel (H—O—CHO) herausgelesen werden kann.

Salze. Das **Kalium-**, **Natrium-** und **Ammoniumsalz** bilden Krystalle, die an der Luft zerfließen. Erstere gehen bei stärkerem Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung in oxalsaure Salze über. Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° in Formamid und Wasser:



Bleisalz, $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$: glänzende, schwer lösliche Nadeln.

Kupfersalz, $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, blaue, monokline Krystalle.

Das **Silbersalz** bildet weisse Krystalle; seine Lösung scheidet beim Erwärmen Silber aus. Desgleichen erleidet eine Silbernitratlösung beim Erwärmen mit Ameisensäure Reduction.

Quecksilbersalze. Das leicht lösliche Oxydsalz verwandelt sich bei schwachem Erwärmen der Lösung zunächst in das schwer lösliche Oxydulsalz (weisse Blättchen), dann in Quecksilber (charakteristische Reaction).

Quecksilberchlorid wird in wässriger Lösung durch Ameisensäure zu Quecksilberchlorür reducirt.

Essigsäure (Aethansäure), *Acidum aceticum*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

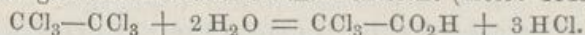
In verdünnter Form, als roher Weinessig, schon den Alten bekannt. In concentrirtem Zustande von *Stahl* (gegen 1700) dargestellt. Als Holzeisig erwähnt von *Glauber* (1648). Zusammensetzung ermittelt von *Berzelius* 1814.

Vorkommen. Salze der Essigsäure finden sich in einigen Pflanzensäften, namentlich von Bäumen, und im Schweiß, in der Milz, den Muskeln und Excrementen von Thieren. Ester der Essigsäure kommen gleichfalls vor, z. B. im Crotonöl das Triacetin (S. 209; s. a. S. 172).

Bildung (s. S. 158 ff.). Tritt als Endproduct bei der Oxydation sehr vieler Verbindungen, auch beim Erhitzen derselben mit Alkalien auf.

Historisch interessant ist die folgende Synthese. Das Perchloräthylen, C_2Cl_4 , welches man aus Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , resp. aus Schwefelkohlenstoff und Chlor darstellt, giebt mit Chlor im Sonnen-

licht bei Gegenwart von Wasser Trichloressigsäure, welche offenbar aus zunächst gebildetem Perchloräthan entsteht (*Kolbe* 1843):



Letztere Säure geht durch nascirenden Wasserstoff in Essigsäure über (*Melsens*).

Darstellung. 1. *Aus Alkohol.* Der Alkohol geht in verdünnter (bis 15-procentiger) wässriger Lösung an der Luft unter Vermittelung der „Essigmutter“, eines Häutchens, das aus mikroskopischen Organismen, hauptsächlich *Bacterium aceti*, besteht, langsam in Essigsäure über. Diese sog. „Essiggährung“ tritt ein beim Sauerwerden des Bieres oder Weines, unter Entstehen von Bieressig oder Weinessig.

Der *Essig* ist eine wässrige, meist nur 3- bis 5-procentige Lösung von Essigsäure, welche kleine Mengen Alkohol, höhere Säuren, wie Weinsäure, Bernsteinsäure, und Aethylester der Säuren, etwas Eiweissstoffe etc. enthält. — *Darstellung:* nach dem älteren Verfahren (*Frankreich*) durch Lagern in halb gefüllten, eichenen Holzfässern, oder nach dem neueren Verfahren der Schnelllessigfabrikation (*Schützenbach*).

2. *Aus Holz.* Die trockene Destillation des Holzes (s. S. 88), in gusseisernen Retorten vorgenommen, liefert Gase, z. B. Wasserstoff 15 Proc., Methan 11 Proc., Kohlensäure 26 Proc., Kohlenoxyd 41 Proc., complicirtere Kohlenwasserstoffe 7 Proc., ferner den „Holzessig“, welcher ausser Essigsäure Methylalkohol, Aceton, Homologe der Essigsäure und brenzliche, stark riechende Producte (*Empyreuma*) enthält, endlich den Holztheer, welcher der Carbonsäure verwandte Producte einschliesst.

Man verarbeitet den Holzessig auf Essigsäure durch Ueberführung in das Natrium- oder Calciumsalz, welche durch Erhitzen (erstes bis zum Schmelzen, letzteres bis auf 200°) von Nebenproducten befreit und dann mit Schwefelsäure destillirt werden.

Eigenschaften. Die Essigsäure ist eine stark saure, durchdringend essigsauer riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt zu bei 17° schmelzenden, grossen Krystallblättern, dem Eisessig. Siedepunkt 118°, Specif. Gew. (15°) 1,055. Der Dampf brennt mit blauer Flamme. Beim Mischen mit Wasser tritt Contraction und Steigen des specifischen Gewichtes ein, dessen Maximum dem Hydrat, $\text{CH}_3\text{.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{.C(OH)}_3$ (*Orthoessigsäure*), mit einem Gehalt von 77 Proc. Säure und dem Specif. Gew. 1,075 bei 15,5° entspricht; das specifische Gewicht nimmt alsdann bei zunehmender Verdünnung wieder ab,

so dass eine 50-procentige Säure ungefähr das specifische Gewicht der 100-procentigen Säure hat. Den Gehalt einer verdünnten Säure bestimmt man unter Berücksichtigung dieses Umstandes durch Aräometer, oder durch Titration. Die Dampfdichte ist in der Nähe des Siedepunktes viel höher, als die Theorie verlangt, über 250° aber normal. Die Säure ist hygroskopisch und beständig gegen Chromsäure und kaltes Kaliumpermanganat. Sie löst viele organische Verbindungen, auch Phosphor und Schwefel. Sie ist ätzend und erzeugt auf zarten Hautstellen schmerzhaftige Wunden.

Uebergang in Methan und Aethan: S. 47.

Salze. Die Salze der Essigsäure sind in Wasser löslich.

Kaliumacetat, $(C_2H_3O_2)K$, weisse Blätter, zerfliesslich.

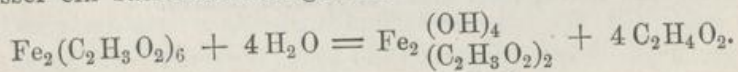
Uebersaures Salz, $(C_2H_3O_2)K + C_2H_4O_2$, krystallisirt aus Eisessig in perlmutterglänzenden Blättchen. Auch ein Salz $(C_2H_3O_2)K + 2 C_2H_4O_2$ existirt.

Natriumacetat, $(C_2H_3O_2)Na + 3 H_2O$, klare, leicht lösliche, rhombische Prismen (*terra foliata tartari crystallisabilis*).

Ammoniumacetat, $(C_2H_3O_2)NH_4$, ist dem Kaliumsalz ähnlich. Schweisstreibendes Arzneimittel (*Liquor ammonii acetici*). Seine Lösung verliert beim Eindampfen Ammoniak. Es giebt beim Destilliren Acetamid (s. d.).

Eisenoxydulacetat, $Fe_2(C_2H_3O_2)_4$, findet als „Eisenbeize“ in der Färberei grosse Verwendung (s. Aluminiumsalz). Das in derselben gleichfalls benutzte normale

Eisenoxydacetat, $Fe_2(C_2H_3O_2)_6$, entsteht beim Mischen von löslichem Eisenoxydsalz mit essigsauerm Natron. Seine Lösung ist tief braunroth; aus derselben wird beim Erhitzen mit viel Wasser ein basisches Salz gefällt:

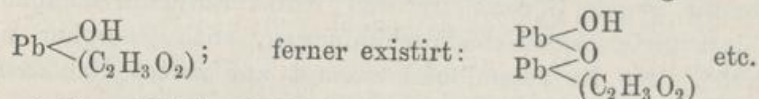


Es ist officinell als *Liquor ferri acetici*.

Das neutrale **Aluminiumacetat**, nur in Lösung bekannt, wird als „Rothbeize“ in der Kattundruckerei und Färberei in grosser Menge verbraucht. Seine Verwendung beruht auf seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasser (z. B. beim Dämpfen) und der Verwandtschaft der restirenden Aluminiumverbindung zu den Farbstoffen. In kleinen Mengen als Adstringens gegen Ruhr etc. benützt.

Bleisalze. 1) Neutrales Bleiacetat, Bleizucker, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, wird aus Bleiglätte und Essigsäure dargestellt und bildet farblose, glänzende, vierseitige Prismen; giftig, von widerlich süßem Geschmack. Verbindet sich mit weiterem Bleioxyd zu

2) basischen, alkalisch reagirenden Salzen, Bleiessig. Das einfachste basische Salz hat die Zusammensetzung:



Auf zwei Molecüle Essigsäure können bis zu fünf Molecüle Bleioxyd gebunden werden. Verwendung zu *Goulard'schem* Wundwasser, in der Technik zur Bleiweissfabrikation u. s. f.

Kupferacetat, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, dunkelgrüne, leicht lösliche Krystalle, bildet basische Salze (Grünspan). Giebt mit arsenigsaurem Kupfer Doppelsalze, z. B. das Schweinfurter Grün.

Silberacetat, $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, ist ein sehr charakteristisches Salz der Essigsäure. Glänzende Nadeln.

Nachweis der Essigsäure: 1) Erwärmt man ein Acetat mit Alkohol und Schwefelsäure, so entsteht der angenehm riechende Essigäther; 2) durch das Silbersalz; 3) durch das Auftreten des Kakodylgeruches beim Erhitzen des Natriumsalzes mit arseniger Säure.

Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, $= \text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CO}_2\text{H}$ (*Gottlieb* 1844).

Bildung aus Acrylsäure und aus Milchsäure (s. S. 159 u. 160); aus milchsaurem Kalk auch durch Schizomycetengährung (*Fitz*).

Darstellung durch Verseifung von Aethylcyanid (1847; s. S. 117 und 159).

Die Propionsäure ist eine der Essigsäure ähnliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 141° . Sie wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium als Oel abgeschieden, daher der Name (*πρωτος*, der erste, und *πιων*, fett: erste ölförmige Säure).

Buttersäuren, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

1) **Normale Buttersäure** (Butansäure), *Gärungsbuttersäure*, *Propylcarbonsäure*, $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CO}_2\text{H}$.

Vorkommen. Frei im Schweiß, in der Fleischflüssigkeit, im Dickdarminhalt und den festen Excrementen; als Hexylester im Oel der Früchte von *Heracleum giganteum*, als Octylester in *Pastinaca sativa*, als Glycerinester (2 Proc.) in der Butter (*Chevreul* 1822).

Bildung (siehe auch allgemeine Bildungsweisen). Entsteht bei der Fäulniss feuchten Fibrins; des Käses (ist daher im Limburger Käse enthalten); bei einer Schizomycetengährung des Glycerins und von Kohlenhydraten (*Pelouze* und *Gélis*; *Fitz*; s. u.). Ferner bei der Oxydation von Albuminaten mit Chromsäure, von Fetten mit Salpetersäure, von Coniin etc.; auch bei der trockenen Destillation des Holzes.

Darstellung durch die „Buttersäuregährung“ von Zucker oder Stärke, veranlasst durch Spaltpilze (z. B. *Bacillus butyricus*), bei Gegenwart von Calciumcarbonat oder Zinkoxyd, welche die sich bildende freie Säure binden.

Wird die Gährung durch unreines Aussaatmaterial, faulen Käse etc., eingeleitet, so entsteht durch andere Mikroorganismen meist zunächst Milchsäure, welche dann erst durch die *Buttersäurebacillen* in Buttersäure übergeführt wird.

Dicke Flüssigkeit von unangenehm ranzigem, bei Gegenwart von Ammoniak schweissartigem Geruch, mit Wasser mischbar und aus der wässerigen Lösung aussalzbar. Siedepunkt 163° . Schwierig oxydirbar.

Das **Calciumsalz**, $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, bildet glänzende Blättchen und ist in der Hitze schwerer in Wasser löslich, als in der Kälte (charakteristisch). Bei längerem Erhitzen der gesättigten Lösung verwandelt es sich in das Calciumsalz der Isobuttersäure.

Das **Silbersalz**, $\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)$, glänzende Blättchen, ist in Wasser schwer löslich.

2) **Isobuttersäure** (2-Methylpropansäure), *Dimethylelessigsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$. Ist in freiem Zustande im Johanniskraut (*Redtenbacher*), in der Wurzel von *Arnica montana*, als Ester in *Pastinaca sativa* und im Römisch-Kamillenöl enthalten. Gewinnung aus Isopropylcyanid (*Erlenmeyer*), durch Oxydation des Isobutylalkohols, durch Acetessigestersynthese (s. d.) etc.

Sie ist der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, löst sich aber schwerer in Wasser (1:5) und siedet um 9° niedriger (154°). Im Gegensatz zu dieser ist sie durch Chromsäuremischung leicht oxydirbar zu Aceton resp. Essigsäure und Kohlensäure.

Die Existenz der Isobuttersäure wurde von *Kolbe* theoretisch vorausgesehen (1864). Das **Calciumsalz**, $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$, ist, entgegengesetzt seinem Isomeren, in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Valeriansäuren, C₅H₁₀O₂.

Alle vier theoretisch möglichen Modificationen existiren.

1) **Normale Valeriansäure** (Pentansäure), $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{H}$, *Propylessigsäure*, aus Normalbutylcyanid (*Lieben* und *Rossi* 1871). Siedepunkt 186°. Am besten darstellbar aus Propylmalonsäure (siehe Malonsäuresynthesen), durch Abspaltung von Kohlensäure (B. 21, R. 649). In Wasser schwer löslich (1:27).

2) **Isovaleriansäure** (Methyl-3-butansäure), *gewöhnliche Valeriansäure*, *Isopropylessigsäure*, $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, entsteht aus Isobutylcyanid. Sie findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Thierreiche und in vielen Pflanzen, zumal (frei) in den Wurzeln von *Valeriana officinalis* und *Angelica archangelica*, aus denen sie durch Auskochen mit Soda gewonnen wird; ferner z. B. in Delphinthran (*Chevreul* 1817), in den Beeren von *Viburnum opulus*, im Fusschweiss etc. Die natürliche Säure enthält meist auch active Valeriansäure (s. u.) und ist daher optisch activ. Die Oxydation des Gährungsamylalkohols durch Chromsäuremischung führt zu einem ähnlichen Gemenge. In reinem Zustande ist sie optisch inactiv und siedet bei 175°; sie riecht unangenehm stechend, sauer und nach altem Käse; wirkt ätzend. Findet in der Medicin Verwendung.

3) **Aethylmethylessigsäure** (Methyl-2-butansäure), *active Valeriansäure*, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$. Findet sich in der Natur (s. o.) und entsteht aus dem linksdrehenden Amylalkohol durch Oxydation; sie ist alsdann rechtsdrehend, während sie, synthetisch, z. B. nach der Acetessigesterreaction dargestellt, optisch inactiv ist. Die inactive Säure ist mittelst des Brucinsalzes in die beiden activen Componenten zerlegbar. S.-P. 175°.

4) **Trimethylessigsäure**, *Pivalinsäure*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$. Darstellbar aus tertiärem Butylcyanid (*Butlerow* 1873). Bei gewöhnlicher Temperatur fest (Sm.-P. 35°, S.-P. 164°). Riecht ähnlich der Essigsäure.

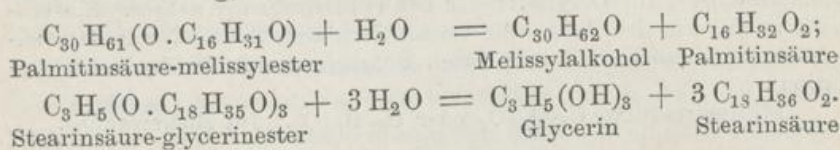
Hexylsäuren, C₆H₁₂O₂.

Von Hexylsäuren sind theoretisch acht Isomere denkbar, und bereits sieben bekannt. Unter ihnen ist die wichtigste die

Normale Capronsäure, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2\text{H}$ (*Chevreul* 1822), welche sich im Cocosnussöl, Limburger Käse, als Glycerinester in der Ziegenbutter findet, und bei der Buttersäuregährung des Zuckers, wie bei der Oxydation von Eiweisskörpern, höheren Fettsäuren etc., ferner bei indirecter Reduction von Zuckerarten entsteht. Riecht sehr unangenehm und anhaftend nach Schweiss und ranziger Butter. Siedepunkt 205°.

Höhere Fettsäuren

Die in der Natur vorkommenden höheren Säuren sind normale Säuren und besitzen meist eine *paare* Kohlenstoffatomzahl. Wie bereits S. 158 besprochen, sind sie meist entweder an einwerthige Alkohole oder an den dreiwertigen Alkohol Glycerin gebunden, und bilden so die Wachsorten einerseits, die Fette und Oele andererseits (s. u.). Man gewinnt sie daraus durch Verseifung, z. B. Kochen mit alkoholischem Kali:



Die höheren Säuren mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl, C_{11} , C_{13} , C_{15} und C_{17} , sind synthetisch aus den um ein Atom Kohlenstoff reicheren Säuren durch Ueberführung in die Ketone $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und Oxydation der letzteren dargestellt worden (*Krafft*). S. Seite 154.

Heptylsäure, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Die normale Säure, *Oenanthylsäure* (Heptansäure), entsteht durch Oxydation ihres Aldehyds, des Oenanthols (S. 139) sowie des Ricinusöls. Sie besitzt schwachen Fettgeruch.

N.-Caprylsäure, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$, findet sich als Glycerinester in der Ziegen- und Kuhbutter, dem Cocosnussöl etc. Unter $+16^\circ$ fest.

N.-Nonylsäure, *Pelargonsäure*, findet sich in Pelargonium roseum. Sie ist aus Normal-Octylalkohol mittelst der Nitrilreaction, ferner durch Oxydation der Oelsäure und des Rautenöls (S. 153) darstellbar.

Caprinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, findet sich in der Ziegenbutter und dem Cocosnussöl; ist auch synthetisch darstellbar. Fest, Sm.-P. 31° .

Undecylsäure erhält man durch Reduction der Undecylensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, welche aus Ricinusöl durch Destillation im Vacuum dargestellt wird.

Laurinsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Im Lorbeeröl, als Glycerinester, Nadeln.

Myristinsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$. In der Muscatbutter (von *Myristica moschata*); in der Rindergalle.

Palmitinsäure (Hexadecansäure), $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Vorkommen: s. f. S. „Palmitin“. Sie ist am vortheilhaftesten aus dem japanischen Pflanzenwachs oder dem Palmöl (Gemisch von Palmitin und Olein) zu gewinnen, und entsteht auch durch Schmelzen von Oelsäure oder von Cetylalkohol mit Kalihydrat. Sm.-P. 60° .

Margarinsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$, glaubte man früher in den Fetten aufgefunden zu haben. Man hatte aber ein Gemisch der Säuren C_{16} und C_{18} unter Händen (s. S. 36). Die wirkliche Margarinsäure ist synthetisch, z. B. aus Cetylcyanid, $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{CN}$, gewonnen worden.

Stearinsäure, $C_{18}H_{35}O_2$. Vorkommen: s. u. „Stearin“. Sie entsteht u. a. durch Hydriren der Oelsäure und wird aus der Shea-Butter oder aus Hammeltalg dargestellt. Sm.-P. 69° .

Mit flüssiger Stearinsäure getränkter Gyps bildet die sog. Elfenbeinmasse.

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$. Im Erdnussöl (v. *Arachis hypogaea*).

Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$. In den Nüssen von *Moringa nux Behen*.

Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$. Im Buchenholztheer; im Erdnussöl.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, ist frei der Hauptbestandtheil des Bienenwachses; ihr Cerylester der des chinesischen Wachses. Sie entsteht auch, wie überhaupt die hochmolecularen Säuren, aus dem zugehörigen primären Alkohol durch Schmelzen mit Kalihydrat (Oxydation).

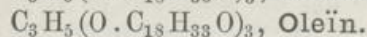
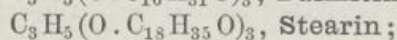
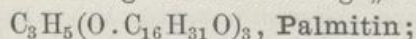
Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$ oder $C_{31}H_{62}O_2$. Im Bienenwachs.

Fette und Oele; Wachsarten.

Die meisten thierischen und pflanzlichen *Fette* und *Oele* (Talg, Schmalz, Butter, Palmöl, Olivenöl, Robbenthran etc.) bestehen fast ausschliesslich aus einem Gemisch der Glycerinester der

Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure,

welche Ester man kurzweg mit der Endung „in“ bezeichnet, also



Palmitin und Stearin sind fest, Olein flüssig, so dass der Aggregatzustand des Gemisches durch das Zurücktreten oder Vorwiegen des flüssigen Esters bedingt ist.

Die Erkenntniss der Constitution der Fette etc. verdankt man *Chevreul* (1811). Das „Ranzigwerden“ mancher Fette besteht in einer theilweisen Verseifung, wobei riechende Fettsäuren frei werden.

Die meisten *Wachsarten* sind hingegen Ester einwerthiger Alkohole, und zwar besteht das *Bienenwachs* aus Palmitinsäuremelissylester, $C_{30}H_{61}(O.C_{16}H_{31}O)$, neben freier Cerotinsäure, das *chinesische Wachs* (von *Croton Sebiferum*, Talgbaum) enthält Cerotinsäurecerylester, also $C_{27}H_{55}(O.C_{27}H_{53}O)$, und das *Walrath* (*Cetaceum*, in der Kopfhöhle von *Physeter macrocephalus*) Palmitinsäurecetylester, also $C_{16}H_{33}(O.C_{16}H_{31}O)$.

Die *Trennung* der Säuren bewirkt man durch fractionirte Krystallisation, oder fractionirte Fällung mit Magnesiumacetat, oder durch

fractionirte Destillation ihrer selbst oder ihrer Aethylester im Vacuum etc. Die Oelsäure lässt sich von Palmitin- und Stearinsäure auf Grund der Löslichkeit ihres Bleisalzes in Aether trennen.

Stearinkerzen; Seifen; Pflaster.

Ein Gemisch von Palmitinsäure mit (vorwiegend) Stearinsäure bildet die *Stearinkerzen* des Handels, die gewöhnlich ausserdem, zur Vermeidung krystallinischer Structur, etwas Paraffin oder Wachs enthalten.

Die Kerzenfabrikation beruht auf der Verseifung der festen Fette, besonders des Rindstalgs und Hammeltalgs, mit Wasser und Kalk, oder mit concentrirter Schwefelsäure. Verseifung: s. a. S. 207.

Seifen sind die Alkalisalze der drei Säuren Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, und zwar sind die festen Seifen die Natronsalze, und enthalten vorwiegend feste Säuren, die Schmierseifen hingegen sind die Kalisalze und enthalten vorzugsweise Oelsäure. Durch Kochsalz werden die Kaliseifen in die in der überschüssigen Salzlösung unlöslichen Natronseifen übergeführt („ausgekernt“, „ausgesalzen“). Die Alkalisalze lösen sich in wenig Wasser klar auf, diejenigen der festen Fettsäuren dissociiren aber mit viel Wasser in freies Alkali und je nach den Bedingungen freie Fettsäure oder saures fettsaures Salz (analog überessigsäurem Kali). Die Wirkung der Seife beruht wesentlich auf der innigen Mischungsfähigkeit ihrer Lösungen mit den an sich unlöslichen Fetten (Emulsionirung). Die Calcium-, Baryum- und Magnesium-Salze sind in Wasser unlöslich, aber aus Alkohol zum Theil krystallisirbar. Die Bleisalze werden durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten und bilden die sogenannten *Pflaster* (Bleipflaster).

B. Ungesättigte Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
Acrylsäure, $C_3H_4O_2$. .	7°	140°	Angelicasäure } $C_5H_8O_2$.	45°	185°
			Tiglinsäure } .	65°	198°
Crotonsäuren, $C_4H_6O_2$ {	1a	72°	Brenzterebinsäure, $C_6H_{10}O_2$ }		
	1b	fl.			
	2	16°	Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$. . .	14°	

Diese Säuren heissen auch Säuren der Oelsäurereihe. Sie sind den Säuren der gesättigten Reihe, abgesehen von zum Theil namhaften Schmelzpunktsdifferenzen, physicalisch sehr ähnlich und zeigen auch als Säuren vollkommen analoges Verhalten wie

jene, unterscheiden sich aber von ihnen charakteristisch durch ihre *Additionsfähigkeit*, indem sie durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff (mittelst Erhitzen mit Jodwasserstoff) oder durch Verbindung mit 1 Mol. Halogenwasserstoff oder Halogen in jene Säuren resp. Substitutionsproducte derselben übergehen. Z. B. wird aus der Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, oder durch Brom Dibromstearinsäure, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, gebildet.

Ein weiterer Unterschied liegt in ihrer leichten Oxydirbarkeit.

Sie charakterisiren sich hierdurch als Derivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, aus welchen man sie entstanden denken kann durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen Carboxyl. Man kann sie daher auch *Olefincarbonsäuren* nennen.

Bei Addition von Halogenwasserstoff tritt das Halogen nicht regelmässig an dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff gebunden hat.

Bildungsweisen. 1) Durch *Oxydation* der zugehörigen ungesättigten Alkohole oder Aldehyde; so die Acrylsäure aus Allylalkohol oder Acrolein.

2) Aus ungesättigten Alkoholen, resp. deren Jodiden, durch Ueberführung in die *Cyanide* und Verseifung derselben, z. B. Crotonsäure aus Allyljodid (s. S. 175).

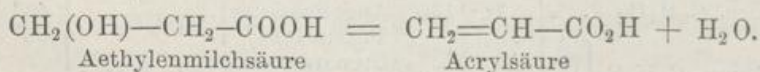
Beide Bildungsweisen sind analog solchen gesättigter Säuren.

3) Aus den Monohalogensubstitutionsproducten der gesättigten Fettsäuren durch Erwärmen mit alkoholischem Kali, zuweilen durch blosses Erhitzen mit Wasser.

Diese Reaction ist analog der Bildung der Olefine aus Halogenalkyl; sie tritt ein bei denjenigen substituirten Säuren, welche das Halogen in β -Stellung zum Carboxyl enthalten (siehe S. 178 ff.).

3^a) Aus ihren Chlor- etc. -substitutionsproducten durch Rückwärtssubstitution, wie Aethan aus Chloräthyl.

4) Aus Säuren der Milchsäurereihe durch Abspaltung von Wasser, z. B.:



Diese Reaction entspricht der Bildung der Olefine aus einwerthigen Alkoholen.

Constitution und Isomerien. Die Constitution der ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ ist durch ihre Auffassung als Olefincarbonsäuren gegeben. Es sind also so viele isomere Säuren

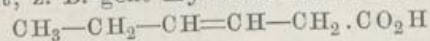
denkbar, als ungesättigte Alkohole von $n - 1$ Kohlenstoffatomen existiren (siehe Bildungsweise 2).

Der Ort der doppelten Bindung lässt sich gewöhnlich durch Oxydation ermitteln, welche beim Schmelzen der Säuren mit Alkali, und zwar an der Stelle der doppelten Bindung eintritt (vgl. S. 57) und zu 2 Mol. einbasischer fetter Säure führt, z. B.: $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO}_2\text{H} + 2\text{KOH} + \text{O} = 2\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$.

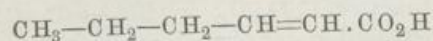
Andere Oxydationsmittel spalten meist in ähnlicher Weise, aber unter weiter gehender Oxydation.

Durch vorsichtige Oxydation hingegen werden einfach die Bestandtheile des Wasserstoffsperoxyds addirt und es entstehen Dioxy-säuren von gleicher Kohlenstoffatomzahl, z. B. aus Oelsäure: Dioxy-stearinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}(\text{OH})_2\text{O}_2$.

Gewisse ungesättigte Säuren erleiden bei der Kalischmelze, ja sogar schon beim Kochen mit Natronlauge eine interessante „Umlagerung“, indem die doppelte Bindung in der Richtung gegen das Carboxyl wandert; z. B. geht Hydrosorbinsäure



grösstentheils in



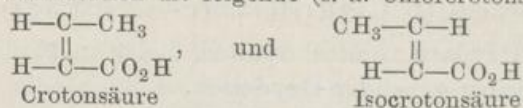
über. (Aehnliches siehe S. 64, sowie bei Hydrophthalsäuren.) Solche Vorgänge, als *Umlagerungen* bezeichnet, erklären sich durch Annahme einer Addition und Wiederabspaltung in anderer Weise von Atomgruppen oder Atomen, hier von Wasser. Vgl. *Fittig*, B. 27, 2676.

Acrylsäure (Propensäure), $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, = $\text{CH}_2\text{=CH-CO}_2\text{H}$ (*Redtenbacher*). Darstellung aus Acrolein durch Oxydation mit Silberoxyd, oder durch Kochen von β -Chlorpropionsäure mit Alkali (vergl. Bildungsweise 3). Sie ist der Propionsäure sehr ähnlich (Sm.-P. $+ 7^\circ$, S.-P. 139 bis 140°) und z. B. mit Wasser mischbar. Polymerisirbar. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in der Wärme zu Propionsäure reducirt, durch schmelzendes Alkali in Essigsäure und Ameisensäure gespalten.

Crotonsäuren, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$. 1^a) **Gewöhnliche oder feste Croton-säure** (2-Butensäure), $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO}_2\text{H}$. Vorkommen (neben 1^b) im rohen Holzessig. Darstellung: Aus Allyljodid mittelst des Cyanides, welches statt der zu erwartenden Formel $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CN}$ die isomere $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CN}$ besitzt, also unter „Umlagerung“ entstanden ist. Sie ist ferner leicht darstellbar durch Erhitzen von Malon-säure (s. d.) mit Paraldehyd und Eisessig. Bildet feine, wollige Nadeln oder grosse Prismen. Schmelzpunkt 72° , Siedepunkt 184° . Riecht ähnlich der Buttersäure und ist in Wasser noch ziemlich löslich. Giebt beim Schmelzen mit Kali (2 Mol.) Essigsäure.

1b) **Isocrotonsäure**, „flüssige“ C., entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorisocrotonsäure. Sie ist leicht flüssig (Sm.-P. 15°), siedet bei 172° und geht bei 180° in feste Crotonsäure über.

Der Isocrotonsäure wurde früher die Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ zugeschrieben. Indess zeigt sie chemisch fast das gleiche Verhalten wie die Crotonsäure, z. B. beim Schmelzen mit Kali, und ist mit dieser stereochemisch isomer (s. S. 24). Nach *Wislicenus* (Ann. 248, 281) ist ihre Constitution die folgende (s. a. Chlorcrotonsäure):



2) **Methacrylsäure** (Methylpropensäure), $\text{CH}_2=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ kommt im Römisch-Kamillenöl vor. Sm.-P. 15°. Riecht nach faulen Pilzen. Giebt beim Schmelzen mit Kali Propionsäure und Ameisensäure.

Von **Pentensäuren** sind vier Isomere bekannt: Penten-2-, 3- und 4-säure (B. 26, 2081), sowie β -**Dimethylacrylsäure**, B. 27, 1225.

Angelicasäure, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$, findet sich in der Angelicawurzel und neben der stereoisomeren **Tiglinsäure** im Römisch-Kamillenöl (vgl. A. 283, 105). Sm.-P. 45°.

Brenzterebinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, = $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, entsteht bei der Destillation der Terebinsäure (s. d.).

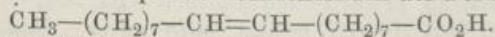
Hydrosorbinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ (s. v. S.), entsteht durch Reduction der Sorbinsäure (S. 177), Fl., S.-P. 208°.

Untersuchungen über diese ungesättigten Säuren: *Fittig*, A. 188; 195; 255, 1, 275; 283, 47; B. 27, 2658; *Wislicenus*, l. c.

Undecylensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, aus Ricinusöl (s. Undecylsäure).

Die **Oelsäure**, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (*Chevreul*), ist als Olein namentlich in den fetten Oelen (Olivenöl, Mandelöl, Fischthran) enthalten. Farbloses, in der Kälte zu weissen Nadeln erstarrendes Oel. Sm.-P. 14°. Nicht unzersetzt flüchtig. Geruch- und geschmacklos, indifferent gegen Lackmus, wird aber an der Luft rasch durch Oxydation gelb und sauer, und nimmt ranzigen Geruch an. Das Bleisalz ist in Aether löslich. Giebt bei der Reduction die (gesättigte) Stearinsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat die Säuren $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Salpetrige Säure verwandelt sie in die vermuthlich stereoisomere **Elaidinsäure** (Sm.-P. 51°).

Die Constitution entspricht wahrscheinlich der Formel (B. 27, 173):



Erucasäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$, im Rüböl (*Brassica campestris*). Sm.-P. 33°.

Verwandt ist die zur folgenden Reihe gehörige **Linolsäure**, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, welche als Glycerinester in den trocknenden Oelen (Leinöl, Hanföl, Nussöl) vorkommt, und die **Ricinusölsäure** (s. d.).

C. Propiolsäurereihe, $C_nH_{2n-4}O_2$.

Die Säuren dieser Reihe enthalten wiederum zwei Atome Wasserstoff weniger als die der vorigen, und sind als Carbonsäuren der Acetylenkohlenwasserstoffe zu betrachten, z. B. Propiolsäure, $CH\equiv C-CO_2H$, als Acetylen-carbonsäure. Demgemäss können sie aus den Natriumderivaten der Acetylene durch Addition von Kohlensäure entstehen (analog Bildungsweise 4 der gesättigten Säuren, S. 159).

Sie sind den vorher beschriebenen ungesättigten Säuren sehr ähnlich, aber von ihnen unterschieden durch ihre Fähigkeit, zunächst zwei, im Ganzen vier einwerthige Atome Wasserstoff oder Halogen zu addiren, sowie zum Theil mit ammoniakalischer Silber- und Kupferlösung explosive Verbindungen zu geben (s. S. 62 u. 97).

Propiolsäure (Propionsäure), *Propargylsäure*, $C_3H_2O_2$, $= CH\equiv C-CO_2H$, entspricht dem Propargylalkohol und entsteht aus Acetylendicarbonsäure (s. d.) beim Erwärmen des sauren Kalisalzes in wässriger Lösung (B. 18, 677). Sie ist der Propionsäure physicalisch sehr ähnlich, bildet unter 6° seidenglänzende Krystalle und siedet bei 144° . In Wasser und Alkohol leicht löslich. Bräunt sich an der Luft. Giebt eine charakteristische explosive Silberverbindung.

Tetrolsäure, $C_4H_4O_2$. Aus β -Chlorcrotonsäure durch Kalilauge. Farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 76° .

Sorbinsäure, $CH_3.CH=CH.CH=CH.CO_2H$. In unreifen Vogelbeeren. Zerfliessliche Tafeln.

Undecolsäure, $C_{11}H_{18}O_2$, **Palmitolsäure**, $C_{16}H_{28}O_2$, **Stearolsäure**, $C_{18}H_{32}O_2$, **Behenolsäure**, $C_{22}H_{40}O_2$, entstehen aus den entsprechenden ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Anhang. Eine Diacetylenmonocarbonsäure (Pentadiinsäure), $CH\equiv C-C\equiv C-CO_2H$, scheint zu existiren (B. 18, 681).

D. Halogensubstitutionsproducte der einbasischen Säuren.

Die gesättigten einbasischen Säuren liefern bei der Einwirkung von Chlor oder Brom Substitutionsproducte, z. B.:

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
$\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{H}$ Essigsäure	17°	118°	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ Propionsäure . . .	fl.	140°
$\text{CH}_2\text{Cl—CO}_2\text{H}$ Monochloressigsäure .	62°	186°	$\text{CH}_3\text{—CHCl—CO}_2\text{H}$ α -Chlorpropionsäure	fl.	186°
$\text{CHCl}_2\text{—CO}_2\text{H}$ Dichloressigsäure . .	fl.	191°	$\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ β -Chlorpropionsäure	40°	
$\text{CCl}_3\text{—CO}_2\text{H}$ Trichloressigsäure . .	52°	195°	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2\text{—CO}_2\text{H}$ Dibrompropion- säuren etc.		

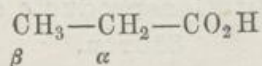
Auch von den wasserstoffärmeren Säuren leiten sich solche Substitutionsproducte ab (S. 179).

Diese Verbindungen sind *nach wie vor einbasische Säuren*, welche oft mit ihrer Muttersubstanz noch grosse Aehnlichkeit haben und dieselbe an Acidität übertreffen. Da ihre Säurenatur unverändert geblieben ist, enthalten sie noch die Carboxylgruppe; das Halogen ist daher an die Stelle von Wasserstoffatomen der Kohlenwasserstoffradicale getreten. Man kann sie auch auffassen als Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe, in welchen ein H-atom gegen Carboxyl ersetzt ist:

$\text{CH}_3\text{.Cl}$, Chlormethyl; $\text{CH}_2\text{Cl(CO}_2\text{H)}$, Chloressigsäure.

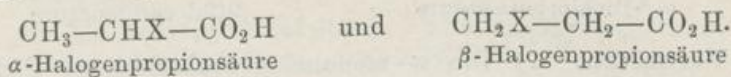
Dieser Auffassung entsprechen auch die Bildungsweisen und Eigenschaften dieser substituirten Säuren. Während sie als Säuren ein den nicht substituirten Säuren ganz analoges Verhalten zeigen, also Salze, Ester, Chloride, Anhydride und Amide bilden können, zeigen sie dieselbe leichte Beweglichkeit, und Austauschbarkeit ihrer Halogenatome wie die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe (s. S. 68).

Isomerien und Constitution. Während jedesmal nur eine Mono-, Di- und Trihalogenessigsäure existirt, sind je zwei isomere Monohalogenpropionsäuren (siehe Tabelle) bekannt. Es erklärt sich dies leicht daraus, dass in der Propionsäure:

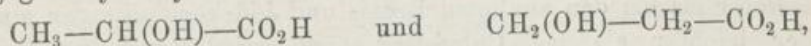


die zwei α - und die drei β -Wasserstoffatome nicht gleichartig gebunden sind, indem jene an einem dem Carboxyl benachbarten

(α)-, diese an dem entfernteren (β)-Kohlenstoffatom sich befinden. Theoretisch sind daher in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen die folgenden zwei Isomeren denkbar:



Diese beiden Säuren gehen durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl in zwei isomere Milchsäuren (s. d.) über:



und zwar die α -Säure in die gewöhnliche, die β -Säure in die sogenannte Aethylenmilchsäure.

Nun ergibt sich die *Constitution* dieser beiden Milchsäuren aus ihren Bildungsweisen (S. 222 ff.). Hierdurch ist auch der Ort des Halogens in den substituirten Propionsäuren bestimmt.

Allgemein bezeichnet man diejenigen substituirten Säuren, welche das Halogen an das dem Carboxyl benachbarte α -Kohlenstoffatom gebunden enthalten, als α -Säuren, die anderen als β -, γ - etc. Säuren, indem man die von dem Carboxyl aus auf einander folgenden Kohlenstoffatome der Reihe nach als α , β , γ etc. bezeichnet.

Man unterscheidet daher z. B. α -, β -, γ -Chlorbuttersäure; ferner $\alpha\alpha$ -, $\alpha\beta$ -, $\beta\beta$ -Dibrompropionsäure etc.; als Derivate der Crotonsäure die α -Chlorcrotonsäuren, $\text{CH}_3\text{—CH=C(Cl)—CO}_2\text{H}$, und die β -Chlorcrotonsäuren, $\text{CH}_3\text{—C(Cl)=CH—CO}_2\text{H}$, u. s. f.

Die Chlor- und Bromcrotonsäuren sind in je zwei stereoisomeren Formen bekannt (A. 248, 281), welche sich von der Croton- und Isocrotonsäure ableiten.

Eine *gechlorte Ameisensäure*, $\text{Cl—CO}_2\text{H}$, ist nicht existenzfähig; Derivate: siehe Chlorkohlensäure.

Bildung. a) Der gesättigten substituirten Säuren:

1) Durch directe Substitution mittelst Chlor oder Brom, zweckmässig unter Zusatz von Phosphor (oder Schwefel).

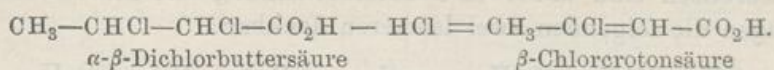
Hierbei tritt das Halogen in die α -Stellung zum Carboxyl.

Die Trimethylelessigsäure, $(\text{CH}_3)_3\text{C—CO}_2\text{H}$, welche kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält, wird daher durch Brom nicht substituiert (B. 23, 1594).

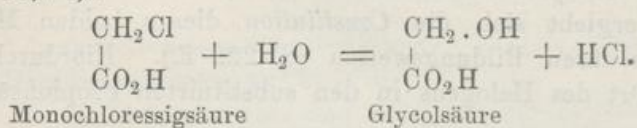
2) Aus Oxysäuren (Glycolsäurereihe) durch Phosphorpentachlorid, Bromwasserstoff etc.

3) Durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff an die ungesättigten Säuren.

b) Der ungesättigten substituirten Säuren: z. B. durch Halogenwasserstoffabspaltung aus di- oder polysubstituirten Säuren:

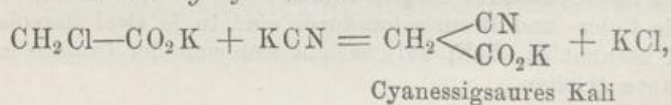


Verhalten. 1) Die α -monohalogen-substituirten Säuren tauschen das Halogen leicht gegen Hydroxyl aus (s. S. 215). Dieser Austausch tritt bei den monochlor-substituirten Säuren schwerer als bei den analogen Brom- und Jod-Verbindungen ein, aber leichter als bei Chloralkyl, und wird durch feuchtes Silberoxyd, oft aber schon durch Kochen mit Wasser bewirkt (A. 200, 75):



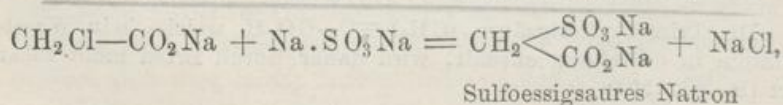
β -Halogensäuren hingegen verlieren beim Kochen mit Wasser Halogenwasserstoff und bilden aussér β -Oxysäuren (s. d.) ungesättigte Säuren und, was charakteristisch, neben Kohlensäure auch Olefine $\text{C}_n\text{—1}$. γ -Halogensäuren zerfallen unter diesen Bedingungen (auch schon mit kalter Sodalösung) in Chlorwasserstoff etc. und ein Lacton, d. i. ein Anhydrid einer γ -Oxysäure (siehe diese). *Fittig*, B. 27, 2658.

2) Beim Erhitzen der Monohalogenproducte mit Cyankalium entstehen *Cyanfettsäuren*:



d. h. Verbindungen, welche einerseits einwerthige Säuren, andererseits Cyanide, also Nitrile von Säuren sind und folglich durch Verseifung zweibasische Säuren (s. d.), im vorliegenden Falle Malonsäure, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, liefern.

3) Mit Natriumsulfit bilden sie *Sulfosäuren*, z. B.:



Verbindungen, welche, abgesehen von ihrem durch das Carboxyl bedingten Säurecharakter echte Sulfosäuren (wie Aethylsulfosäure) und somit im Ganzen zweibasische Säuren sind. Ihre

Sulfogruppe ist indess durch Kochen mit Alkalien gegen Hydroxyl austauschbar.

4) Mit Silbernitrit entstehen unter geeigneten Bedingungen *Nitroderivate* der Fettsäuren, daraus bei der Reduction Aminosäuren (S. 220).

4a) Auch *Isonitrosoderivate* der Fettsäuren, z. B. α -Isonitrosopropionsäure, $\text{CH}_3\text{-C(N.OH)-CO}_2\text{H}$, sind bekannt; sie entstehen aus Ketonsäuren (siehe diese), z. B. Brenztraubensäure, $\text{CH}_3\text{-CO-CO}_2\text{H}$, durch Hydroxylamin, und liefern bei der Reduction Aminosäuren.

Die sub 2) bis 4) erwähnten Substanzen sind als Derivate der Alkoholsäuren (s. diese) zu betrachten, wie auch die Nitroalkyle, Alkylcyanide, Alkylsulfosäuren Alkoholderivate sind.

Die *gechlorten Essigsäuren* bilden sich durch directe Substitution der Essigsäure oder besser des Acetylchlorids (wobei zunächst gechlorte Acetylchloride entstehen). Man trennt sie durch Destillation.

Die *Monochloressigsäure* (Chloräthansäure) erhält man durch Chloreinleiten in (heissen) Eisessig bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, Schwefel oder Phosphor. Rhombische Prismen oder Tafeln, Sm.-P. 62° . Aetzt die Epidermis.

Die *Dichloressigsäure* stellt man bequemer dar durch Erwärmen von Chloralhydrat mit Cyankalium (B. 10, 2120); die

Trichloressigsäure durch Oxydation des Chloralhydrats mit Salpetersäure. Erstere zersetzt sich mit kochendem Alkali zu Oxalsäure und Essigsäure, letztere zu Chloroform und Kohlensäure.

Rückwärtssubstitution verwandelt die Trichloressigsäure (auch die Mono- und Dichloressigsäure) wieder in Essigsäure (*Melsens* 1842).

α -*Chlorpropionsäure*, $\text{CH}_3\text{-CHCl-CO}_2\text{H}$. Aus Milchsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Zersetzung des entstandenen Lactylchlorids, $\text{CH}_3\text{-CHCl-COCl}$, mit Wasser. Flüssig.

β -*Chlorpropionsäure*. Aus β -Chlorpropionaldehyd (aus Acrolein und Chlorwasserstoff) durch Salpetersäure. Sm.-P. 41° .

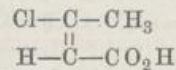
β -*Jodpropionsäure*, $\text{CH}_2\text{J-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$, stellt man dar aus Glycerinsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH(OH)-CO}_2\text{H}$ (s. diese), durch Jodphosphor (Austausch von 2 OH gegen 2 J und von J gegen H); auch aus Acrylsäure und Jodwasserstoff. Farblose, sechsseitige Tafeln von eigenthümlichem Geruch, Schmelzpunkt 82° .

Sulfoessigsäure, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})\text{-CO}_2\text{H} (+ 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$, zerfliessliche Säulen, bildet gut krystallisirende Salze.

Cyanessigsäure, $\text{CH}_2(\text{CN})\text{-CO}_2\text{H}$, krystallinisch, Sm.-P. 70° ; in Wasser leicht löslich; liefert beim Verseifen Malonsäure (s. v. S.).

Die zwei *Cyanpropionsäuren* gehen durch Verseifung in die beiden Bernsteinsäuren über.

Chlor- und Bromcrotonsäuren. Bildung und Isomerien: siehe S. 179 ff. Die β -Chlorcrotonsäure (3-Chlor-2-Butensäure), Sm.-P. 94°, entsteht durch Addition von Chlorwasserstoff zu Tetrolsäure und muss nach *Wislicenus*, da durch Addition an die dreifache Kohlenstoffbindung nur ein Gebilde mit doppelter Bindung entstehen kann, welches die addirten Atome in plansymmetrischer Stellung enthält, die Configuration:



besitzen (wobei die β -Stellung des Chlors leicht beweisbar ist). Da durch Ersetzung des Chlors gegen Wasserstoff feste Crotonsäure entsteht, so folgt daraus die S. 176 gegebene Configuration der letzteren. Die stereoisomere β -Chlorisocrotonsäure entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester und Behandeln des Products mit Wasser. Sm.-P. 59°.

VII. Säurederivate.

Uebersicht

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	Alkohol	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{OH}$	Essigsäure
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$	Natriumäthylat	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{ONa}$	Natriumacetat
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)$	} Aethyläther	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)$	Essigsäureäthyl- ester
oder $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 > \text{O} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} > \text{O} \end{array}$	Essigsäureanhy- drid
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$	Aethylchlorid	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{Cl}$	Acetylchlorid
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SH}$	Mercaptan	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SH}$	Thioessigsäure
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	Aethylamin	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NH}_2$	Acetamid

Diese Derivate entstehen nach theilweise vollkommen analogen Bildungsweisen wie die entsprechenden Alkoholabkömmlinge, sind aber von ihnen charakteristisch verschieden durch ihre geringere Beständigkeit gegen verseifende Mittel (s. u.).

Eine weitere Anzahl von Derivaten sind den Säuren eigenthümlich:

$\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{NHR}$	Amid- Imid- } chloride	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)$	Amidine
$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{NR}$		$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})\text{Cl}$	Chloridoxime
$\text{CH}_3-\text{CS}-\text{NH}_2$	Thiamide	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})\text{OH}$	Hydroxamsäuren
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})\text{OH}$	Imidohydrate	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$	Amidoxime
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})\text{SR}$	Imidothioverb.		