

d) Der anderen zweiwerthigen Alkohole: leicht abzuleiten.

e) Die drei- und höherwerthigen Alkohole vermögen durch Oxydation die verschiedensten Producte, zumal höherwerthige Ketonalkohole, Alkoholsäuren, Ketonsäuren und mehrbasische Säuren zu liefern.

Demnach sind im Folgenden zu besprechen: die Aldehydalkohole, die Ketonalkohole, die mehrwerthigen Aldehyde und Ketone, die einbasischen Alkoholsäuren, Aldehydsäuren und Ketonsäuren, und die mehrbasischen Säuren.

Die wichtigsten unter diesen Verbindungen sind die mehrbasischen Säuren, die Ketonsäuren und die Alkoholsäuren; letztere seien aus Zweckmässigkeitsgründen vorangestellt.

IX. Mehrwerthige einbasische Säuren und verwandte Verbindungen.

A. Zweiwerthige einbasische Säuren.

Glycolsäure $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
 Oxypropionsäuren $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
 Oxybuttersäuren $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
 Oxyvaleriansäuren $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
 Oxycaprinsäuren $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$, etc.

Die zweiwerthigen Alkoholsäuren oder „zweiwerthigen (zweiatomigen) einbasischen Säuren“ sind Verbindungen, welche in ihrem chemischen Charakter die *Eigenthümlichkeiten eines Alkohols und einer Säure vereinigen*, demgemäss sowohl als Alkohole wie als Säuren und auch als beides gleichzeitig Abkömmlinge zu bilden im Stande sind.

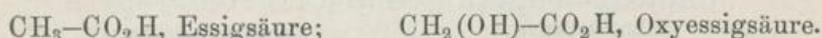
Diese Abkömmlinge sind theils leicht verseifbar und correspondiren dann den Säurederivaten: Estern, Chloriden, Amiden, theils sind sie gegen verseifende Mittel (relativ) beständig und entsprechen mithin den Alkoholderivaten: Aethern, Aminbasen etc. (siehe Tabelle S. 219).

Die Anfangsglieder der Reihe zweiwerthiger einbasischer Säuren, gleichzeitig die wichtigsten: die Glycolsäure und die Milchsäuren, sind dickflüssige Syrupe, welche im Exsiccator kry-

stallinisch erstarren und sich leicht unter Wasserabspaltung in Anhydride umwandeln.

Sie sind beim Erhitzen nicht unzersetzt flüchtig. In Wasser, meist auch in Alkohol und Aether, sind sie leicht löslich.

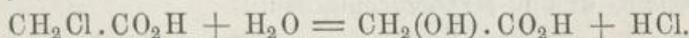
Man nennt sie *zweiwerthig*, da sie durch Oxydation der zweiwerthigen Alkohole entstehen können und nach der Theorie zwei Hydroxyle enthalten. Als Säuren sind sie *einbasisch*. Man nennt sie auch vielfach *Oxysäuren*, *Oxyfettsäuren*, da sie sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Hydroxyl, mithin in analoger Weise wie die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen ableiten:



Man kann sie auch als *Carbonsäuren der einwerthigen Alkohole* betrachten, z. B. Milchsäure, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, als Aethylalkoholcarbonsäure.

Bildung. 1. Durch gemässigte *Oxydation* der Glycole.

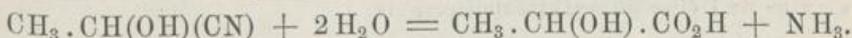
2. Aus den *Monohalogen-Fettsäuren* durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl. So entsteht aus Monochloressigsäure die Glycolsäure:



Je nach Stellung des Halogens zum Carboxyl zeigt diese Reaction verschiedenen Verlauf (s. S. 180).

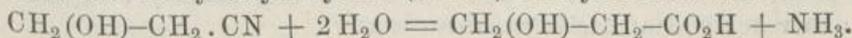
Auch aus *ungesättigten Säuren* sind durch Kochen mit Natronlauge unter Anlagerung der Elemente des Wassers Oxysäuren erhalten worden.

3. Aus den um ein Kohlenstoffatom ärmeren *Aldehyden* und *Ketonen* durch Darstellung ihrer *Cyanwasserstoffverbindungen* (S. 142 und 151) und Verseifung der letzteren. So entsteht aus dem Aldehyd Aethylidencyanhydrin und daraus Milchsäure:



Da die Aldehyde und Ketone aus den betreffenden Alkoholen leicht zugänglich sind, so hat man in dieser Reaction ein Mittel, aus den Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OH})$ die Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$ darzustellen, d. h. in sie ein Carboxyl an Stelle von Wasserstoff einzuführen (wichtige Synthese).

4. Aus den *Glycolcyanhydrinen* durch Verseifung; so entsteht aus Aethylencyanhydrin (S. 201) Aethylenmilchsäure:

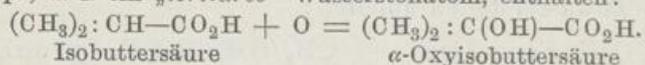


Da die Cyanhydrine leicht aus den Glycolen erhalten werden können, so repräsentirt diese Bildung der Oxy Säuren einen Austausch eines Hydroxyls der Glycole gegen Carboxyl und ist analog der Bildung der Essigsäure aus Methylalkohol.

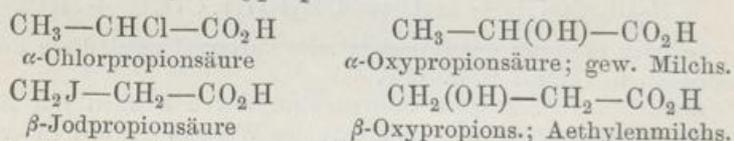
5. Durch Reduction von *Aldehydsäuren* und *Ketonsäuren* (z. B. Milchsäure aus Brenztraubensäure, S. 222). Diese Reaction entspricht der Bildung der Alkohole aus Aldehyden oder Ketonen durch Reduction.

6. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Aminosäuren* (siehe Glycocoll). Dies ist eine der Bildung von Alkoholen aus Amininen correspondirende Reaction.

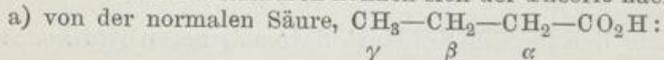
7. Durch *directe Oxydation* (Hydroxylierung) entstehen Oxy Säuren aus Fettsäuren gleichen Kohlenstoffatomgehalts, wenn diese eine CH-gruppe, d. i. ein „*tertiäres*“ Wasserstoffatom, enthalten:



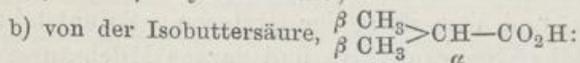
Constitution und Isomerien. Als Oxyverbindungen der Fettsäuren können die Säuren der vorliegenden Reihe stets in gleich vielen isomeren Modificationen existiren, wie die Monohalogensubstitutionsproducte derselben. So giebt es eine Glycolsäure, analog der einen Monochloressigsäure, aber schon die Milchsäure ist in zwei isomeren Formen denkbar, welche beide existiren und der α - und β -Chlorpropionsäure (S. 178) entsprechen: α - und β -Oxypropionsäure:



Von den zwei Buttersäuren können sich der Theorie nach ableiten:



eine α -, β - und γ -Oxybuttersäure;



eine α - und eine β -Oxyisobuttersäure.

Die Constitution dieser Oxy Säuren erschliesst sich oft schon aus ihrer Bildung. So zeigt die Bildung der gewöhnlichen Milchsäure nach 3. aus Aldehyd, $\text{CH}_3 - \text{CHO}$, dass sie die Gruppe $\text{CH}_3 - \text{CH} =$, „Aethyliden“, enthält; sie heisst daher auch „*Aethylidenmilchsäure*“. Hingegen ist die Bildung der β -Oxypropionsäure nach 4. aus Glycol mittelst des Glycolcyanhydrins ein Beweis dafür, dass sie die Gruppe $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$, „Aethylen“, enthält; daher der Name „*Aethylenmilchsäure*“.

Auch das Verhalten der Oxysäuren giebt meist über ihre Constitution Aufschluss. Lassen sie sich z. B. zu zweibasischen Säuren (die zwei Carboxyle enthalten) oxydiren, so müssen sie eine primäre Alkoholgruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, enthalten, da nur eine solche durch Oxydation neues Carboxyl liefert. Die Aethylenmilchsäure ist also eine „primäre“ Alkoholsäure. Ihr Isomeres, die Aethylidenmilchsäure, ist analog eine „secundäre“ Alkoholsäure, während die α -Oxyisobuttersäure (s. oben) eine „tertiäre“ Alkoholsäure ist, d. h. Säure und tertiärer Alkohol gleichzeitig.

Verhalten. 1. Der chemische Doppelcharakter der Oxysäuren wird bei der Glycolsäure näher erläutert werden. Als Säuren bilden sie Salze, Ester, Amide; als Alkohole Aether, Amine etc. Unter diesen Derivaten verdienen besonderes Interesse die alkoholischen Amine der Säuren, die sogenannten *Aminosäuren* oder *Amidosäuren*. Siehe Glycocoll, S. 219.

2. Die Oxysäuren bilden verschiedene Arten von *Anhydriden* (s. S. 219), nämlich a) als Alkohole; b) ein Molecül als Alkohol bildet mit einem zweiten Molecül als Säure unter Wasseraustritt einen Ester; c) eine solche Esterbildung geht zum zweiten Male vor sich; d) ein Molecül verliert Wasser unter Bildung eines inneren Anhydrids (Esters), eines sogenannten *Lactons* (s. S. 225).

3. Oxydationsproducte s. S. 213 und im speciellen Theil.

4. So wie die Alkohole durch Wasserabspaltung in Olefine, so können manche (besonders die β -) Oxysäuren analog in ungesättigte einbasische Säuren übergehen (siehe Hydracylsäure, S. 224).

5. Durch Halogen tritt nicht Substitution, sondern Oxydation ein.

6. Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet die zugehörigen Fettsäuren (so wie Alkohole durch Jodwasserstoff in Kohlenwasserstoffe übergehen).

7. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure tritt bei den α -Oxysäuren Abspaltung von Ameisensäure und Rückbildung des nach Bildungsweise 3. zu Grunde liegenden Aldehyds oder Ketons ein. Die β -Oxysäuren hingegen zerfallen dabei — wie auch beim Erhitzen für sich — in Wasser und Säuren der Acrylsäurereihe. Auch unterscheiden sich die α -, β -, γ - etc. -Oxysäuren durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Anhydride (Lactone, s. u.) bilden.

Glycolsäure, Oxyessigsäure.

Glycolsäure (Aethanolsäure), $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{OH}$ (*Strecker* 1848). *Vorkommen*: in den unreifen Weintrauben, den Blättern des wilden Weins etc.

Bildung (s. a. S. 215). 1. Durch Oxydation des Glycols mit verdünnter Salpetersäure (*Wurtz*).

2. Durch Oxydation des Alkohols mittelst verdünnter Salpetersäure (*Debus*), neben Glyoxal und Glyoxalsäure; ferner bei der Oxydation von Glucosen durch Silberoxyd (*Ann.* 205, 193).

3. Durch Reduction der Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure.

4. Aus Formaldehyd synthetisch nach Bildungsweise 3, S. 215.

5. *Darstellung* aus Monochloressigsäure nach S. 215, schon beim Kochen mit Wasser (*A.* 200, 76; *B.* 26, R. 606).

Eigenschaften. Farblose, luftbeständige Nadeln oder Blätter, in Wasser sehr leicht löslich, auch in Alkohol und Aether. Sm.-P. 80°. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Die Alkalisalze sind zerfliesslich, das Calciumsalz in Wasser schwer löslich, dergleichen das blaue Kupfersalz.

Derivate (s. Tab. S. 219). Die Glycolsäure bildet als Säure Salze, Ester, z. B. Glycolsäureäthylester, ein Chlorid, Glycolsäurechlorid, und ein Amid, Glycolamid, welche alle leicht, zum Theil schon beim Erwärmen mit Wasser, verseift werden. Diese Derivate haben alle noch Alkoholcharakter. Bildet hingegen die Glycolsäure als Alkohol Derivate, so vereinigen sich umgekehrt in diesen die Eigenschaften der bezüglichen Alkoholderivate mit denen einer Säure, da alsdann das alkoholische Hydroxyl der Gruppe $-\text{CH}_2.\text{OH}$ in Reaction tritt, während die Carboxylgruppe unverändert bleibt. Solche Derivate sind entweder Aether, wie die Aethylglycolsäure (s. Tab.), oder z. B. Amine, wie das Glycocoll, und als Alkoholderivate nicht verseifbar; oder es sind Ester des „Alkohols Glycolsäure“, z. B. Acetylglycolsäure, $\text{CH}_2(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O})-\text{CO}_2\text{H}$, oder Monochloressigsäure (= Salzsäureester der Glycolsäure), und dann natürlich verseifbar. Diese letzteren Verbindungen haben noch Säurecharakter und bilden daher ihrerseits wieder Ester, Chloride, Amide, welche stets durch Verseifung leicht in sie zurückverwandelt werden. — Eine Uebersicht über die wichtigsten Derivate der Glycolsäure bietet die folgende Tabelle:

Säurederivate	Alkoholderivate	Gemischte Derivate
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{ONa}$, Glycolsäures Natron.		$\text{CH}_2(\text{ONa})-\text{CO} \cdot \text{ONa}$, Dinatriumglycolat, zerf. durch Wasser in neutr. Salz u. Aetznatron.
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Glycolsäureäthyl- ester. Flüss., S.-P. 160°.	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CO} \cdot \text{OH}$, Aethylglycolsäure. Flüss., S.-P. 206°.	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Aethylglycolsäureäthyl- ester. Flüss., S.-P. 152°.
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{Cl}$, Glycolsäurechlorid. Oel, nicht unzersetz flüchtig.	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO} \cdot \text{OH}$, Monochloressigsäure.	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COCl}$, Monochloracetylchlorid. Flüss., S.-P. 120°, stechend riechend.
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{NH}_2$, Glycollamid. Kryst., Sm.-P. 120°; keine Salze mit Basen.	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO} \cdot \text{OH}$, Glycoll, (s. u.) kryst., Sm.-P. 236°. Salze mit Basen und Säuren.	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO}(\text{NH}_2)$, Glycollamid. Kryst.

Zu den Verbindungen der zweiten Verticalreihe gehört auch z. B. die **Thioglycolsäure** (1-Aethanthiol-2-säure), $\text{CH}_2(\text{SH})-\text{CO} \cdot \text{OH}$ (gleichzeitig Säure und Mercaptan), zu jenen der dritten gemischte Verbindungen, wie $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (s. Glycoll). Wie leicht einzusehen, sind die neben einander stehenden Derivate der ersten und zweiten Verticalreihe stets einander isomer.

Anhydride der Glycolsäure. 1. **Diglycolsäure**, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, gleich $\text{O}(\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{OH})_2$, Alkoholanhydrid. Aus Monochloressigsäure z. B. beim Kochen mit Aetzkalk zu erhalten. Grosse rhombische Prismen. Wird als Alkoholäther beim Kochen mit Alkalien nicht verseift, hingegen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120°. Zweibasische Säure, welche als solche wieder ein Anhydrid giebt, das

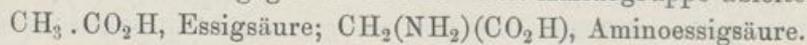
2. **Diglycolsäureanhydrid**, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \text{O}(\text{CH}_2-\text{CO})_2\text{O}$ (gleichzeitig Alkohol- und Säureanhydrid; isomer mit 4).

3. **Glycolsäureanhydrid**, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 = \text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{O}(\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{OH})$, Esteranhydrid, entsteht beim Erhitzen der Glycolsäure auf 100°. Beim Kochen mit Wasser wieder zu hydratisiren.

4. **Glycolid**, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ (zweites Ester-säureanhydrid), isomer mit 2 (und mit Fumarsäure), entsteht beim Destilliren von bromessigsäurem Natrium im Vacuum. Glänzende Blätter, Sm.-P. 87°; hydratisirbar, polymerisirbar zu **Polyglycolid**.

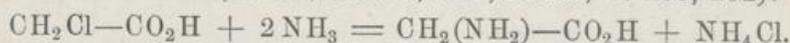
Glycoll (Aminoäthansäure), **Glycin**, **Amidoessigsäure**, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO} \cdot \text{OH}$ (Braconnot 1820). Ist der einfachste Repräsentant der wichtigen Classe der „Aminosäuren“ (früher

„Amidosäuren“), welche so genannt werden, weil sie sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatoms des Kohlenwasserstoffradicals gegen die Amino- oder Amidogruppe ableiten:



Seine Bildungsweisen schliessen zugleich diejenigen der anderen Aminosäuren ein.

Bildung. 1. Aus Monochloressigsäure durch concentrirtes Ammoniak (*Heintz*, A. 122, 261; *Kraut*, A. 266, 292):



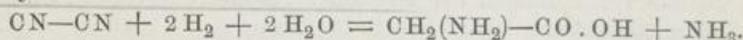
Daneben entstehen Di- und Triglycolamidsäure, $\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})_2$, und $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})_3$.

2. Beim Kochen von Leim mit Alkalien oder Säuren.

3. Bei der Spaltung der Hippursäure (Benzoylglycocoll, s. d.) durch Salzsäure, neben Benzoësäure.

4. Bei analoger Spaltung der Glycocholsäure (s. d.), neben Cholsäure.

5. Aus Cyankohlensäureäther durch nascirenden Wasserstoff, und aus Cyan durch Jodwasserstoff:



6. Aus Isonitrosfettsäuren durch Reduction, s. S. 181.

7. Homologe des Glycocolls entstehen durch Behandeln des Aethylidencyanhydrins etc. mit Ammoniak, oder der Aldehydammoniake mit Cyanwasserstoff; die hierdurch zuerst gebildeten Aminocyanide, z. B. $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{CN})$, werden durch Kochen mit Salzsäure zu Aminosäuren verseift.

Eigenschaften. Das Glycocoll bildet farblose, grosse rhombische, in Wasser leicht lösliche Säulen, die in absolutem Alkohol und Aether unlöslich sind. Sie schmecken süsslich, daher der Name „Leimzucker“ oder Glycocoll ($\gamma\lambda\upsilon\kappa\upsilon\varsigma$, süss, $\kappa\acute{o}\lambda\lambda\alpha$, Leim). Schmilzt bei 236° unter starker Zersetzung.

Verhalten. Das Glycocoll, wie alle Aminosäuren, vereinigt in sich die Eigenschaften eines alkoholischen (nicht verseifbaren) Amins und einer Säure. Es kann als carboxylirtes Methylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$, aufgefasst werden. Es bildet daher sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze, von denen das Kupfersalz [Glycocollkupfer, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, blaue Nadeln] charakteristisch ist (erhalten durch Auflösen von Kupferoxyd in Glycocolllösung). Auch die meisten anderen Aminosäuren bilden derartige charakteristische Kupfersalze, die zu ihrer Abscheidung

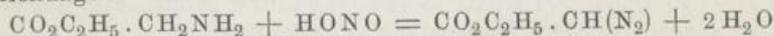
diene. Auch mit Salzen geht Glycocoll Verbindungen ein; als Säure bildet es einen Aethylester (der in Folge der Amidogruppe wieder ein Chlorhydrat giebt), ein Amid (s. Tab. S. 219) u. s. f. Durch Erhitzen mit Baryt wird es in Methylamin und Kohlensäure, durch salpetrige Säure in Glycolsäure übergeführt. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv rothe Färbung.

Constitution. Im freien Glycocoll dürfte ein inneres Salz vorliegen, entsprechend der Formel $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ (s. Betaïn).

<i>Alkyllderivate</i> des Glycocolls, alle synthetisch dargestellt, sind:		
Methylglycocoll $\text{CH}_2\text{—NH}(\text{CH}_3)$ $\text{CO} \cdot \text{OH}$	Trimethylglycocoll $\text{CH}_2\text{—N}(\text{CH}_3)_3$ $\text{CO} \cdot \text{O}$	Acetylglycocoll $\text{CH}_2\text{—NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ $\text{CO} \cdot \text{OH}$
Sarkosin	Betaïn	Acetursäure
(Spaltungsprod. des Kreatins u. Caffeïns)	(in d. Runkelrübe, verwandt m. Cholin)	u. s. f.

Von den Amidosäuren leiten sich theoretisch durch Ersatz eines Wasserstoffs der Amidogruppe durch Hydroxyl ferner die „*Amidoxylsäuren*“ ab, B. 26, 1545; 28, 2300.

Aus Glycocollester entsteht durch salpetrige Säure nach der Gleichung:



Diazoessigäthylester, ein gelbes Oel, S.-P. 141⁰ von äusserster Reactionsfähigkeit, wobei meist unter Stickstoffentwicklung zwei einwerthige Atome oder Gruppen eintreten; so liefert Jod: $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHJ}_2$, Salzsäure: $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, Wasser: $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Hieraus folgt die Constitution $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$. Diazoessigester hat zur Synthese des

Pyrazols (s. d.), sowie durch eine complicirtere Reaction zum **Hydrazin**, **Diamid**, $\text{H}_2\text{N—NH}_2$, bezw. dessen Hydrat geführt; mittelst des letzteren wurde die merkwürdige **Stickwasserstoffsäure**, N_3H , zuerst dargestellt (Curtius, J. pr. Ch. (2) 38, 396; B. 29, 759); s. a. u. Amidoguanidin.



(Wislicenus, Ann. 128, 1; 166, 3; 167, 302, 346.)

Der Theorie nach (S. 216) können zwei structurisomere Milchsäuren existiren: die α - und die β -Oxypropionsäure oder Aethyliden- und Aethylenmilchsäure; beide sind bekannt.

Bildungsweisen: s. umstehende Tabelle.

Die Untersuchung der Milchsäuren und die Erkenntniss ihrer zweiwerthig-einbasischen Natur (früher wurden sie für zweibasisch gehalten) haben viel zur Annahme der Theorie der Atomverkettung beigetragen.

Bildungsweisen: (zu S. 221)	der Aethyliden- milchsäure	der Aethylenmilch- säure
1. Durch gemässigte Oxydation des	α -Propylenglycols $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{(OH)}$	β -Propylenglycols $\text{CH}_2\text{(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{(OH)}$
2. Durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl aus	α -Chlorpropionsäure $\text{CH}_3\text{-CHCl-CO.OH}$	β -Jodpropionsäure $\text{CH}_2\text{J-CH}_2\text{-CO.OH}$
3. Durch Verseifung (S. 215) des	Aldehydcyanhydrins $\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CN}$	Aethylencyanhydrins $\text{CH}_2\text{(OH)-CH}_2\text{-CN}$
4. Durch Einwirkung von N_2O_3 auf	Alanin $\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-CO.OH}$	
5. Durch Reduction der	Brenztraubensäure $\text{CH}_3\text{-CO-CO.OH}$	
6. Durch	Milchsäuregärung des Zuckers etc.	

Von der Aethylidenmilchsäure können, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, nach der Theorie von *Le Bel* und *van't Hoff* (S. 40) zwei stereoisomere Modificationen auftreten, eine links- (l-) und eine rechts(d-)drehende, durch deren Vermischung eine dritte, optisch inactive (i- oder dl-) Form hervorgeht. Die beiden letzteren sind schon lange bekannt; neuerdings wurde auch die l-Milchsäure aufgefunden und dadurch die Theorie von Neuem bestätigt.

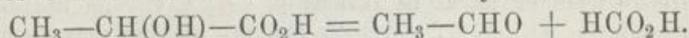
1. i-Aethylidenmilchsäure (2-Propanolsäure), *gewöhnliche Gährungsmilchsäure*, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CO}_2\text{H}$. Entdeckt von *Scheele*. Als Oxypropionsäure erkannt von *Kolbe*. *Vorkommen* im Opium, im Sauerkraut, im Magensaft.

Die *Darstellung* beruht auf der sogenannten Milchsäuregärung des Zuckers (Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker), sowie verwandter Substanzen (Gummi und Stärke), veranlasst durch die „*Milchsäurebacillen*“ (kurze Stäbchen, *Hüppe*). Die Gärung verläuft am besten bei 35 bis 45° und unter Zusatz von Kreide oder Zinkoxyd behufs Neutralisirung der gebildeten Säure. Die Säure wird dann z. B. aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Bei unreinem Aussaatmaterial (Käse z. B.) geht die gebildete Milchsäure durch andere Organismen später in Buttersäure über (S. 169).

Auch durch Erhitzen von Traubenzucker oder Rohrzucker mit Kalilauge (B. 15, 136) entsteht Milchsäure (ersterer steht zu ihr im Verhältniss scheinbarer Polymerie).

Die inactive Säure entsteht endlich durch Mischen gleicher Theile der beiden activen Modificationen. Bei Synthesen werden letztere zu gleichen Theilen gebildet, man erhält also die inactive Säure.

Eigenschaften. Sm.-P. 18°. Ist sehr hygroskopisch, bildet aber trotzdem merkwürdiger Weise beim Eindunsten der Lösung im Exsiccator unter Wasserabgabe, noch bevor alles Lösungswasser entfernt ist, etwas (festes) Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$ (s. u.). Der so erhaltene, nicht krystallisirende Syrup liefert bei raschem Fractioniren im Vacuum die reine Säure. Bei gewöhnlichem Druck erhitzt geht dieselbe theilweise in Lactid (s. u.) über, theilweise zerfällt sie in Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser. Desgleichen zerfällt sie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° in Aldehyd und Ameisensäure:



Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht statt der letzteren Kohlenoxyd. Oxydation giebt Essigsäure und Kohlensäure; Bromwasserstoff führt in α -Brompropionsäure, Kochen mit Jodwasserstoff in Propionsäure selbst über.

Durch Krystallisation des Strychninsalzes (auch anderer Salze) wird die inactive in die activen Modificationen zerlegt. Desgleichen wird bei Aussaat von *Penicillium glaucum* in *i*-Milchsäure die *l*-Säure rascher assimilirte als die *d*-Säure und die inactive Säure somit rechtsdrehend (vgl. S. 39). Ueber eine umgekehrte Wirkung vgl. B. 26, R. 804.

Calciumlactat $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$, mikroskopische, zu Warzen vereinigte, rhombische Nadeln. — *Zinklactat*, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, glänzende Nadeln. — *Ferrolactat*, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, hellgelbe Nadeln; wird wie das Zinksalz in der Medicin verwendet.

Die *Derivate* der Milchsäure sind denjenigen der Glycolsäure (s. Tab. S. 219) völlig analog. So entspricht die Aethylmilchsäure, $CH_3-CH(OC_2H_5)-CO_2H$, eine dicke, saure, fast unzersetztesiedende¹⁾ Flüssigkeit, der Aethylglycolsäure; der Milchsäureäthylester (gleichfalls unzersetzt destillirbar) dem Glycolsäureäthylester; das Lactamid (Milchsäureamid),



¹⁾ Durch Eintritt des Aethyls ist das Hydroxyl gewissermaassen in seiner Wirkung paralysirt; daher gleicht die Aethylmilchsäure weit mehr der Propionsäure als der Milchsäure.

Alanin, $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—CO.OH}$, dem Glycocoll. Das Alanin entsteht nach S. 220 aus Aldehydammoniak und Cyanwasserstoff und bildet harte Nadeln von süßlichem Geschmack.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das Lactylchlorid, $\text{CH}_3\text{—CHCl—CO.Cl}$ (S. 186), welches sich als Chlorid der α -Chlorpropionsäure mit Wasser zu letzterer und Salzsäure umsetzt. Die genannte Säure ist als Chlorwasserstoffester der Milchsäure aufzufassen.

Anhydride der Milchsäure: 1. Lactylsäure, Milchsäureanhydrid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, analog Glycolsäureanhydrid, gelbe amorphe Masse; 2. Lactid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, analog Glycolid, Tafeln, Sm.-P. 125°; 3. Dimilchsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, alkoholisches Anhydrid, analog Diglycolsäure.

2. d-Aethylidenmilchsäure, *Fleisch- (Para-)milchsäure (Liebig)*; ist in der Fleischflüssigkeit und daher auch im Liebig'schen Fleischextract enthalten. Entsteht bei gewissen Gährungen. Ihre chemischen Eigenschaften sind fast vollkommen die gleichen, wie die der gewöhnlichen Milchsäure, z. B. die Fähigkeit, Lactid oder Aldehyd zu bilden; nur die Salze weichen etwas ab (Zinksalz: + $2\text{H}_2\text{O}$, viel leichter löslich; Calciumsalz: + $4\text{H}_2\text{O}$, schwerer löslich, als die entsprechenden gewöhnlichen Lactate).

3. l-Aethylidenmilchsäure, durch Rohrzuckergährung mittelst der „*l-Milchsäurebacillen*“ erhalten (M. f. Ch. 11, 551).

4. Aethylenmilchsäure (3-Propanolsäure), *Hydracrylsäure*, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—CO.OH}$ (*Wislicenus*, A. 128, 1).

Syrupförmig. Enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Unterscheidet sich von der Milchsäure 1) durch ihr Verhalten bei der Oxydation, wobei sie Kohlensäure und Oxalsäure (nicht Essigsäure) liefert; 2) dadurch, dass sie beim Erhitzen keine Anhydride bildet, sondern in Wasser und Acrylsäure zerfällt: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—CO.OH} = \text{CH}_2=\text{CH—COOH} + \text{H}_2\text{O}$, daher der Name Hydracrylsäure; 3) durch Löslichkeit und Krystallwassergehalt der Salze (Zinksalz: + $4\text{H}_2\text{O}$, in Wasser sehr leicht löslich; Calciumsalz: + $2\text{H}_2\text{O}$).

Oxybuttersäuren.

β -Oxybuttersäure, $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (Syrup), ist verwandt mit Aldol (s. d.) und Acetessigsäure (s. d.). Eine optisch active (—) Modification ist im diabetischen Harn und im Blut enthalten.

γ -Oxybuttersäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$, ist nur in Salzen, nicht in freier Form existenzfähig (s. u. Butyrolacton).

α -Oxyisobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{—CO}_2\text{H}$ (*Wurtz*), „Acetonsäure“, aus Acetoncyanhydrin (S. 151), ist in d- und l-Säure spaltbar.

Oxyvaleriansäuren.

Einzelne Amidovaleriansäuren sind synthetisch dargestellt, andere durch Spaltung von Eiweiss, von Coniin und von Piperidinderivaten erhalten, sowie im Ochsenpankreas aufgefunden worden.

Oxycapronsäuren.

Ein Derivat der α -Oxycapronsäure (Leucinsäure, *Strecker*) ist das **Leucin**, α -*Amidocapronsäure*, $\text{CH}_3\text{—}[\text{CH}_2]_3\text{—CH(NH}_2\text{)—CO}_2\text{H}$, welches zu dem Eiweiss (wie andere Aminosäuren) in näherer Beziehung steht und in altem Käse, vielfach im thierischen Organismus (Bauchspeicheldrüse), ferner in Wicken- und Kürbiskernen etc. vorkommt. Es ist [neben Tyrosin (s. d.)] ein constantes Verdauungsproduct des Eiweisses im Dünndarm, sowie ein ständiges Fäulnisproduct der Eiweisskörper und entsteht aus letzteren durch Kochen mit Alkalien oder Säuren. Scheint auch synthetisch dargestellt zu sein. Es bildet fettig glänzende Blättchen. In chemischer Beziehung ist es dem Glycocoll sehr ähnlich; z. B. bildet es auch ein charakteristisches, schwer lösliches, blaues Kupfersalz. Das natürliche Leucin ist rechtsdrehend. Auch eine l- und eine i-Modification existiren (Const. B. 24, 669).

Oxystearinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_3$. Entsteht durch Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure auf Oelsäure. Weisse Masse. Ihr Schwefelsäureester, $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2(\text{SO}_4\text{H})$, hat Bedeutung für die Türkischrothfärberei.

Ungesättigte zweiwerthige einbasische Säuren sind:

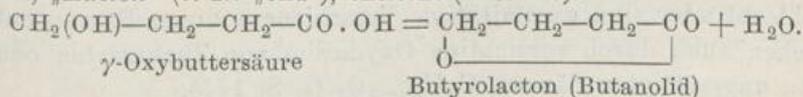
Ricinusölsäure, *Oxyölsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$, deren Glycerinester das Ricinusöl bildet; krystallinische Masse, Sm.-P. 17^0 . Die sog. **Ricinusölschwefelsäure**, aus Ricinusöl durch Schwefelsäure erhalten, findet in der Türkischrothfärberei (s. Alizarin) ausgedehnte Verwendung.

Rapinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (aus Rüböl), isomer mit obiger.

Ist das Hydroxyl von hierher gehörigen Säuren direct an eines der ungesättigten Kohlenstoffatome gebunden, so entstehen Körper von wesentlich anderen Eigenschaften (s. Oxyacrylsäure, S. 231).

Anhang: Lactone.

Die γ -Oxysäuren sind in freier Form sehr unbeständig, so dass statt ihrer bei Zusatz einer Säure zu ihren Salzen ein inneres Anhydrid, „*Lacton*“ (o. N. „olid“), entsteht (s. S. 217).



Butyrolacton (Butanolid)

Diese Lactone sind als intramoleculare Anhydride, und zwar als innere Ester zu betrachten; der saure Theil des Molecüls esterificirt gewissermaassen den Alkoholtheil desselben.

Die Lactone der γ -Oxysäuren („ γ -Lactone“) sind in Wasser, Alkohol und Aether meist leicht lösliche, neutrale Flüssigkeiten von schwach aromatischem Geruch, die unzersetzt destilliren. In Alkalien lösen sie sich zu den Salzen der entsprechenden Oxysäuren; mit Bromwasser-

stoff bilden sie bromirte Fettsäuren; mit Ammoniak Aminosäuren oder Amide von γ -Oxysäuren (B. 23, R. 234).

Auch andere Lactone: δ -, β -, selten α -Lactone (B. 24, 4070), von δ -, β - resp. α -Oxysäuren, sind bekannt. Solche verschiedenen Lactone zeigen eigenthümliche Unterschiede in der Leichtigkeit der Bildung und in ihrer Beständigkeit; die γ -Lactone sind die beständigsten.

Bemerkenswerth ist die Bildung von γ -Lactonen durch Erwärmen der isomeren β - γ -ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$, mit Bromwasserstoff oder mässig concentrirter Schwefelsäure.

Näheres: *Fittig* (und *Schüler*), Ann. 208; 216; 255; 256; 268, 110; B. 27, 2668. Entstehung der *Oxetone* aus Lactonen A. 267, 186.

B. Drei- und höherwerthige einbasische Säuren.

So wie die Glycole durch Oxydation zunächst zweiwerthige einbasische Säuren liefern, welche den Charakter eines einwerthigen Alkohols und einer einbasischen Säure gleichzeitig besitzen, so werden auch die höherwerthigen Alkohole durch vorsichtige Oxydation zunächst in einbasische Säuren übergeführt, welche gleichzeitig noch den Charakter eines (zwei- etc. -werthigen) Alkohols besitzen: in drei- etc. -werthige einbasische Säuren. Dieselben entsprechen in ihrem Verhalten völlig der Milchsäure, nur sind sie als Alkohole mehrwerthig.

Die Oxydation beruht offenbar auf der Umwandlung einer $-CH_2.OH$ -gruppe in Carboxyl; folglich enthalten die entstehenden Säuren noch gleich viele Hydroxyle, wie die zu Grunde liegenden Alkohole; diese Zahl wird durch die Bezeichnung „drei-, vier- etc. werthige einbasische Säuren“ wiedergegeben. Die Anzahl der alkoholischen Hydroxyle ist wie bei den mehrwerthigen Alkoholen an der Zahl der durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid einführbaren Acetylgruppen zu erkennen.

So wie für die mehrwerthigen Alkohole gilt auch für die Alkoholsäuren die Regel, dass ihre Hydroxyle nur zu je einem an ein Kohlenstoffatom gebunden sind. Ihre Kohlenstoffatomkette ist dieselbe wie diejenige der Mutterverbindungen.

Die meisten hierhin gehörigen Verbindungen krystallisiren schlecht oder sind gummiartig. Verschiedene dieser Säuren entstehen auch durch vorsichtige Oxydation von Zuckerarten oder von ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$ (s. S. 175).

Durch Anhydridbildung geben manche Lactone

A. Dreiwerthige einbasische Säuren:

Glycerinsäure (Propandiolensäure), $C_2H_3(OH)_2(CO_2H)$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation des Glycerins. Syrupförmig. Optisch inactiv. Auch eine *d*-Modification ist bekannt.

Zugehörige alkoholische Amine sind **Serin**, $C_2H_3(OH)(NH_2)(CO_2H)$, welches sich beim Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure bildet, und **Lysin**, $C_2H_3(NH_2)_2(CO_2H)$, ein Spaltungsproduct des Caseins und Leims durch Salzsäure.

Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, entsteht durch vorsichtige Oxydation der Oelsäure, wie Glycerin aus Allylkalkohol.

B. Vierwerthige einbasische Säuren:

Erythritsäure (Butantriolsäure), $C_3H_4(OH)_3(CO_2H)$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation des Erythrits und der Fructose.

C. Fünferthige einbasische Säuren:

Pentonsäuren (Pentantetrolsäuren), $C_4H_5(OH)_4(CO_2H)$. Vier Stereoisomere sind bekannt: *Arabon-, Ribon-, Xylon- und Lyxonsäure*.

Arabonsäure, $C_4H_5(OH)_4(CO_2H)$, entsteht durch Oxydation von Arabinose und lässt sich durch Erhitzen mit Pyridin in die stereoisomere Ribonsäure umlagern. Vgl. B. 24, 4215; 29, 581.

Saccharinsäure (Hexantetrolsäure), $C_5H_7(OH)_4(CO_2H)$. Entsteht durch Einwirkung von Kalk auf Glucose und Fructose.

Isomere Verbindungen: **Iso- und Metasaccharinsäure** entstehen analog aus Milchzucker. Die Saccharinsäuren sind nur in Salzen bekannt und in Form ihrer krystallisirenden Lactone, $C_6H_{10}O_5$ (**Saccharin, Iso-, Meta-saccharin**). Vgl. B. 17, 1302; 18, 2514.

D. Sechs- und höherwerthige einbasische Säuren:

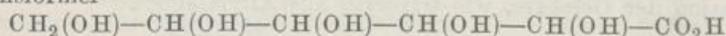
Hexonsäuren (Hexanpentolsäuren), $C_5H_6(OH)_5(CO_2H)$. Dieselben besitzen wegen ihrer engen Beziehungen zu den Zuckerarten besondere Bedeutung. Sie werden erhalten entweder aus den betr. Zuckerarten durch vorsichtige Oxydation, z. B. mit Bromwasser, oder durch Reduction der entsprechenden zweibasischen Säuren (Zuckersäure etc., s. d.) oder endlich aus Pentosen (s. d.) durch Blausäureanlagerung, wie Milchsäure aus Aldehyd entsteht. Umgekehrt gehen die Hexonsäuren einerseits (soweit sie Lactone bilden) durch Reduction (der letzteren) mit Natriumamalgam wieder in Zucker, andererseits durch Oxydation mit Salpetersäure in die zugehörigen zweibasischen Säuren über.

Man hat die folgenden Beziehungen:

Mannonsäure	Mannose	Mannit
Gluconsäure	Glucose	} Sorbit
Gulonsäure	Gulose	
Galactonsäure	Galactose	} Dulcit
Talonsäure	Talose	
Idonsäure	Idose	Idit

Die Hexonsäuren sind theilweise nur in Form ihrer Lactone bekannt. Zu ihrer Isolirung sind häufig ihre Phenylhydrazide (siehe Phenylhydrazin) geeignet.

Es hat sich gezeigt, dass diese Säuren alle die gleiche Constitutionsformel



besitzen und demnach structuridentisch sind. Ihre Verschiedenheit erklärt sich an der Hand der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms: sie sind stereoisomer, wie die entsprechenden Zuckerarten (s. d.). Soweit die letzteren nun wieder in jeweilig mehreren optisch verschiedenen Modificationen existiren, die man, je nachdem sie der rechts- oder linksdrehenden oder inactiven Glucose entsprechen, als d- oder l- oder i-Classen unterscheidet, so existiren auch die einzelnen Hexonsäuren (ausser Talonsäure) in mehreren derartigen Modificationen, welche man nach ihren genetischen Beziehungen zu jenen gleichfalls d-, l- und i-Verbindungen nennt. Theoretisch können im Ganzen 16 solche Stereoisomere existiren; die meisten derselben sind bekannt. Beim Uebergang der Hexonsäuren über die Hexosen in die zugehörigen Alkohole (Mannit etc.) vermindert sich die Zahl der Stereoisomeren, da ein asymmetrisches Kohlenstoffatom dabei symmetrisch wird. Analog ist auch bei der Ueberführung der Hexonsäuren in zweibasische Säuren eine solche Verminderung zu beobachten.

Einige Hexonsäuren gehen durch Erhitzen mit Chinolin und etwas Wasser zum Theil (Gleichgewichtszustand) in eine andere Säure der gleichen Classe über, z. B. d-Mannonsäure in d-Gluconsäure; Galactonsäure in Talonsäure, und umgekehrt. Die inactiven Säuren können in die optisch activen Isomeren mittelst der Strychninsalze gespalten werden, z. B. i-Mannonsäure, i-Galactonsäure. Beim Mengen der wässerigen Lösungen der d- und l-Modificationen krystallisirt (nicht immer) die racemische Verbindung, die i-Modification aus (B. 25, 1025).

l-Gluconsäure und l-Mannonsäure entstehen gleichzeitig aus Arabinose durch Blausäureanlagerung („Arabinosecarbonsäuren“); sie sind daher stereoisomer in Bezug auf das die Synthese vermittelnde Kohlenstoffatom.

Analog sind aus den Hexosen, Heptosen etc. (s. d.) eine Reihe von Alkoholsäuren dargestellt worden, z. B.:

Glucuheptonsäure, *Glucosecarbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_6(\text{CO}_2\text{H})$,
Rhamnohexonsäure, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_5(\text{CO}_2\text{H})$, aus Rhamnose etc.

C. Aldehydalkohole.

1. Glycolaldehyd (Aethanolal), $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CHO}$. Nur in Lösung bekannt. Reducirt Fehling's Lösung schon in der Kälte. B. 25, 2552.

Sein Amin ist der Aminoacetaldehyd (Aminoäthanal), $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ (B. 26, 92); verwandt der Hydrazinoacetaldehyd, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ (B. 27, 180), beide zunächst nur als salzsaure Salze bekannt und höchst reactionsfähig.

2. **Aldol**, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CHO}$ (*Wurtz*), ist ein Condensationsproduct des Aldehyds (s. S. 142). Dickes, in Wasser leicht lösliches Oel.

Ein Derivat eines *Oxyvaleraldehyds* ist der δ -**Aminovaleraldehyd**, $\text{NH}_2\text{·CH}_2\text{·(CH}_2\text{)}_3\text{·CHO}$, aus Piperidin durch Wasserstoff-superoxyd entstehend und durch Reduction wieder in jenes überführbar (B. 26, 2992).

3. **Glycerinaldehyd**, $\text{CH}_2\text{(OH)—CH(OH)—CHO}$, entsteht durch Oxydation des Glycerins mit Brom und Soda. Nur in Lösung bekannt, reducirt stark; geht durch Condensation in Acrose (s. d.) über.

Auch die *Zuckerarten* (Glucosen, Pentosen etc.) gehören zu den Aldehydalkoholen bzw. Ketonalkoholen. Sie werden später in einem besonderen Abschnitt behandelt.

D. Ketonalkohole (Ketole).

Acetonalkohol (Propanolon), *Acetylcarbinol*, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{·OH}$. Farblose, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit, die bei 147° nicht ganz unzersetzt siedet. Zu erhalten aus Monohalogenaceton durch Baryumcarbonat; entsteht auch aus Traubenzucker durch schmelzendes Kali (B. 16, 837). Reducirt *Fehling'sche* Lösung schon in der Kälte.

Sein Amin ist das **Aminoaceton**, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{·NH}_2$ (siehe S. 153), das als zerfliessliches, stark reducirendes salzsaures Salz bekannt ist und leicht in Dimethylpyrazin (s. d.) übergeht.

Dimethylketol (2, 3-Butanolon), $\text{CH}_3\text{—CO—CH(OH)—CH}_3$, wird durch Reduction von Diacetyl (s. u.) dargestellt. Farblose Flüssigkeit vom S.-P. 142° , mit Wasser mischbar, reducirt *Fehling'sche* Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Homolog sind **Acetopropylalkohol** (B. 22, 1196) und **Acetobutylalkohol** (B. 21, 735), ferner **Acetoisopropylalkohol**, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_3$, welcher durch Condensation von Aldehyd mit Aceton (durch wässriges Alkali) entsteht [Fl., S.-P. 177°] und durch Wasserabspaltung in **Aethylidenaceton**, $\text{CH}_3\text{—CO—CH=CH—CH}_3$ [Fl., S.-P. 122°] übergeht.

E. Zweiwertthige Aldehyde.

Glyoxal (Aethandial), CHO—CHO (*Debus* 1856), entsteht aus Alkohol, besser Aldehyd durch gemässigte Oxydation. Weisse, zerfliessliche Masse. Besitzt alle charakteristischen Aldehydeigenschaften; als zweiwertthiger Aldehyd vereinigt es sich mit zwei Molecülen Natriumbisulfit, und giebt ein Di-cyanhydrin.

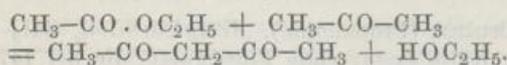
Durch concentrirtes Ammoniak entsteht *Imidazol* (s. d.).

F. Zweiwertige Ketone.

Diacetyl (Butandion), α -Diketobutan, $\text{CH}_3\text{-CO-CO-CH}_3$. Entsteht aus Isonitrosomethylaceton, $\text{CH}_3\text{-C(NO H)-CO-CH}_3$, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (unter Austausch der Oximgruppe gegen Sauerstoff). Bildet eine gelbgrüne Flüssigkeit, S.-P. 88° , deren Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen und ähnlich wie Chinon (s. d.) riechen (v. Pechmann, B. 20, 3162; 24, 3954; Fittig u. Schüler, A. 249, 182). Durch Reduction entsteht Dimethylketol (s. o.).

Homologe sind bekannt: vgl. B. 22, 2115.

Acetylaceton, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, flüssig, S.-P. 137° , entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid, besser (vgl. B. 22, 1009) durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Essigäther und Aceton (s. Acetessigestersynthese, S. 233):

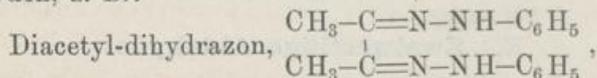


Acetonylaceton, γ -Diketoheptan, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, entsteht (indirect) aus Monochloraceton und Acetessigester (B. 17, 2756); ferner aus Diacetbernsteinsäureester (B. 22, 168, 2100). Angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 188° .

Vom δ -Diketoheptan, $\text{CH}_3\text{.CO.(CH}_2)_4\text{.CO.CH}_3$, sind bisher nur Derivate bekannt, s. Methylenbisacetessigester (S. 257).

Die angeführten Substanzen sind die einfachsten Repräsentanten der α -(1,2), β -(1,3), γ -(1,4) und δ -(1,5) Diketone, d. h. derjenigen Diketone, deren Carbonyl- (oder Keto-)gruppen (CO) benachbart (α -) oder durch ein Kohlenstoffatom (β -Stellung) etc. getrennt sind. (In entsprechender Weise können auch die Ketole als α -, β -, γ - etc. -Ketole classificirt werden.)

Als Diketone liefern sie z. B. Mono- und Dioxime, ferner Mono- und Dihydrazone. Derartige Dihydrazone, auch jene von Dialdehyden, z. B.:



bezeichnet man als „Osazone“, also z. B. Diacetyldihydraxon = Diacetylosazon. Sie entstehen oft auch durch Einwirkung von Hydrazinen auf Ketonalkohole resp. Aldehydalkohole, unter gleichzeitiger Zufuhr eines Atoms Sauerstoff, und sind meist gelb gefärbt (vgl. die Phenylhydrazinverbindungen der Kohlenhydrate).

Die Diketone zeigen die mannigfachsten Condensationsverhältnisse. Die α -Diketone liefern durch Einwirkung von Alkali *Benzolderivate* (s. Chinon); die β -Diketone gehen leicht in *Pyrazol-* und *Isoxazolderivate* über (s. d.) und dienen zur Synthese von *Chinolinderivaten*; die γ -Diketone liefern *Pyrrrol-, Furan-* und *Thiophenderivate* (s. d.); die δ -Diketone endlich führen zu Pyridin- und Tetrahydrobenzolderivaten.

Die Constitution dieser Verbindungen ergibt sich meist direct aus ihren Bildungsweisen. Aehnlich, wie der Acetessigester (S. 233), reagiren indess auch die Diketone manchmal nach einer tautomeren Formel, z. B. Acetylaceton nach: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (A. 277, 59, 162).

G. Oxymethylenketone und Ketonaldehyde.

Oxymethylenaceton, $\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, ein Derivat des Vinylalkohols (s. S. 96), entsteht als Natriumsalz durch Einwirkung von Aceton auf Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat („Condensation“, analog der Bildung des Acetessigesters, s. S. 234). In freier Form ist es nur kurze Zeit existenzfähig und polymerisirt sich dann zu Triacetylbenzol (s. d.).

Wurde früher als *Acetessigaldehyd*, Aldehyd der Acetessigsäure (S. 236), $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CHO}$, aufgefasst. B. 25, 1044; A. 281, 306.

Brenztraubenaldehyd, *Methylglyoxal*, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHO}$, entsteht aus Isonitrosoaceton, wie das Diacetyl (s. o.) aus Methylisonitrosoaceton.

H. Einbasische Aldehyd- und Oxymethylensäuren.

Glyoxalsäure (Aethanalsäure), *Glyoxylsäure*, $\text{CHO}-\text{CO}_2\text{H}$.

Vorkommen: In ganz grünen Früchten (Weinbeeren, Stachelbeeren etc.). Darstellbar z. B. aus Dichloressigsäure, $\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}$, durch Ueberhitzen mit Wasser. Rhombische Prismen, in Wasser leicht löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Säure wie die meisten Salze enthalten ein Molecül Wasser, was auf die Formel $\text{CH}(\text{OH})_2-\text{CO}_2\text{H}$ hinweist (analog Chloralhydrat, von dem sie durch Austausch von drei Atomen Chlor gegen ein Atom Sauerstoff und die Hydroxylgruppe ableitbar ist).

Glucuronsäure, $\text{CHO}-[\text{CH}(\text{OH})]_4-\text{CO}_2\text{H}$, bildet als Lacton farblose Krystalle, Sm.-P. circa 175° . Die Säure entsteht aus Zuckersäure mittelst Natriumamalgam.

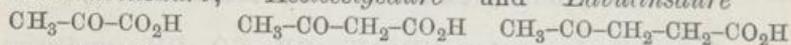
β -Oxyacrylsäure, *Oxymethylenessigsäure*, $\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$, entsteht als Ester durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Ameisensäure- und Essigsäureester (siehe Acetessigestersynthese,

S. 234). Leicht condensirbar zu Trimesinsäure. Wurde früher als *Formyllessigsäure*, $\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ (Halbaldehyd der Malonsäure), betrachtet (vgl. B. 25, 1042).

I. Einbasische Ketonsäuren.

Ketonsäuren sind Verbindungen, welche gleichzeitig Säure- und Ketoneigenschaften besitzen, also ausser der Fähigkeit, Salze, Ester etc. zu bilden, auch noch im Stande sind, sich mit Natriumbisulfit zu vereinigen, mit Hydroxylamin Oxime zu bilden (s. S. 151), durch nascirenden Wasserstoff reducirt zu werden (zu secundären Alkoholsäuren) u. s. f. Die wichtigsten Glieder dieser Classe sind:

Brenztraubensäure, *Acetessigsäure* und *Lävulinsäure*



Constitution und Nomenclatur. Die Ketonsäuren sind der Theorie nach charakterisirt durch Vorhandensein von Carbonyl und von — beiderseits an Kohlenstoff gebundenem — Carbonyl (CO). Man kann sie von den einbasischen Fettsäuren derart ableiten, dass man ein Wasserstoffatom ihres Radicals gegen ein Säureradical, R-CO (in obigen Fällen CH_3-CO , Acetyl) ersetzt, wie dies der Name Acetessigsäure zeigt. Die Lävulinsäure heisst hiernach β -Acetpropionsäure, die Brenztraubensäure Acetylameisensäure. Oder man leitet die Ketonsäuren von den Fettsäuren dadurch ab, dass man zwei Wasserstoffatome einer CH_2 -gruppe gegen ein Sauerstoffatom ersetzt.

Nach letzterem ist die Acetessigsäure z. B. als β -Ketobuttersäure (analog der Nomenclatur der Oxysäuren S. 216) oder mit dem „o. N.“ (S. 27) als *Butanon-3-säure* zu bezeichnen.

Die *Constitution* der Ketonsäuren ist in der Regel leicht zu bestimmen, entweder durch die Art ihrer Synthese (s. unten) oder durch Ueberführung in die zugehörige Alkoholsäure (Oxysäure) bekannter Constitution mittelst nascirenden Wasserstoffs (s. unten) u. s. f.

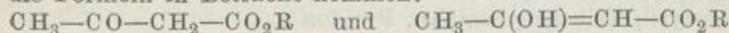
Constitution der γ -Ketonsäuren: B. 23, R. 396.

Da indessen die Formeln der Ketonsäuren isomer sind mit denjenigen der ungesättigten Alkoholsäuren, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$, und thatsächlich verschiedene Ketonsäuren, bezw. Derivate derselben, bei gewissen Reactionen sich wie ungesättigte Alkoholsäuren verhalten, so ist anzunehmen, dass die beiden Arten von Atomgruppierung leicht in einander übergehen, derart, dass die eine derselben die stabilere, die

andere die labilere (*Pseudoform*) ist. Verbindungen, welche diese Erscheinung zeigen, nennt man „*tautomere*“.

Tautomerie ist also die Eigenschaft gewisser Verbindungen, bald nach der einen, bald nach der anderen von zwei isomeren Constitutionsformeln zu reagiren; (*Butlerow*, A. 189, 76; *Laar*, B. 18, 648; 19, 730; ferner B. 23, 1856; 27, 117, 672, 2395; v. *Pechmann*, B. 28, 877, 2362 etc.).

Ein typisches Beispiel dieser Art ist der Acetessigester, für welchen die Formeln in Betracht kommen:



(Ketonformel) Formel eines unges. Alkohols („Enol“formel).

Man hat früher angenommen, dass derartige Substanzen keine feste Structur besäßen, sondern dass ihre Atome zwischen den beiden Moleculargestaltungen hin und her oscillirten (stabile und labile Form). Diese Anschauung ist gegenwärtig nicht mehr aufrecht zu erhalten. Man betrachtet jetzt die Tautomerie als einen speciellen Fall der Isomerie. Gewöhnliche Isomere, wie Propyl- und Isopropyl-, Butyl- und Isobutylverbindungen sind nicht ohne weiteres in einander überführbar. Die labilen Isomeren oder Tautomeren sind dagegen einer gegenseitigen Umwandlung unter „*Bindungswechsel*“ („*Desmotropie*“) fähig [*Hantzsch* und *Herrmann*, B. 20, 2801; 21, 1754; *Baeyer*, A. 245, 189; *Förster*, B. 21, 1857], „isodynamische Umlagerung“ [*Armstrong*]. Zuweilen existiren beide möglichen Formen für sich (s. z. B. B. 29, 742), in der Regel jedoch nur die eine im freien Zustande, die andere (oder auch beide) dagegen in Derivaten. Beim Acetessigester selbst ist nur die Ketoform bekannt, von dieser leiten sich auch sämmtliche in üblicher Weise (s. S. 237) alkyilirten Derivate ab, wie z. B. Methyl-, Dimethylacetessigester u. s. w., indem das Alkyl R ein oder zwei H-Atome der CH₂-Gruppe: CH₃.CO.CR'R''.CO.OR ersetzt. Durch Eintritt negativer Radicale (s. S. 238) wird dagegen der Acetessigester „*enolisirt*“, man erhält Abkömmlinge des ungesättigten Alkohols, „*Enols*“ (vergl. „o. N.“), CH₃.C(OH)=CH.CO.OR. Wird z. B. Carbäthoxyl, (CO₂R), eingeführt (s. S. 238), so ersetzt dieses hauptsächlich ein H des Hydroxyls, indem Carbäthoxycrotonester, CH₃—C(O.CO.OR)=CH—CO.OR gebildet wird.

Es ist bisher unentschieden, ob metallsubstituirte Derivate, z. B. der Natracetessigester, der Ketoform, oder, was wahrscheinlicher, der Enolform angehören.

Tautomerisationsfähig sind im Allgemeinen Körper, welche die Gruppe CH₂ oder CHR an zwei negative Gruppen gebunden enthalten, wodurch der Wasserstoff labil, „wanderungsfähig“, wird. Daher sind β- oder 1,3-Ketonsäuren, 1,3-Diketone etc. tautomerisationsfähig (Acetessigester, Acetylaceton u. s. w.), dagegen zeigen α- oder 1,2-Ketonsäuren und α-Diketone (Acetylameisensäure, CH₃.CO.CO.OH, Diacetyl, CH₃.CO.CO.CH₃), sowie γ- oder 1,4-Verbindungen (Lävulinsäure, CH₃.CO.CH₂.CH₂.CO.OR, Acetylaceton, CH₃.CO.CH₂.CH₂.CO.CH₃), welche die charakteristische 1,3-Gruppe CO.CH₂.CO oder CO.CHR.CO nicht enthalten, die Erscheinung der Tautomerie nicht.

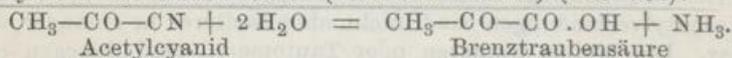
Die tautomerisirbaren Körper neigen um so mehr zur Enolisirung, je negativer die eingeführten Gruppen sind (*Claisen'scher Satz*, B. 25, 1763), wobei die Radicale Carbäthoxyl, Benzoyl, Acetyl, Aethoxalyl ($C_2H_5O.CO-CO-$) und Formyl eine ansteigend wirksame Reihe bilden. Eintritt von Alkylen begünstigt dagegen die Ketoform (*Brühl*, B. 27, 2378, *Perkin*, Journ. Chem. Soc. 1892, 800).

Tautomerie findet sich auch z. B. bei den Cyaniden und Cyanaten, Sulfoharnstoff, Amidon und Thiamiden einbas. Säuren; Phloroglucin, Isatin, Carbostyryl, Tribenzoylmethan, Pyridon u. a.

Ueber „functionelle“ und „virtuelle“ Tautomerie s. B. 28, 877. Vergl. auch J. pr. Chem. 51, 338; A. 286, 343; 287, 265.

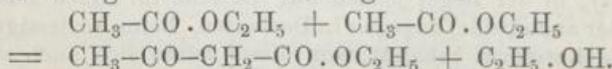
Neuerdings sind zum Studium dieser interessanten Erscheinungen ausser den chemischen Methoden (*Baeyer*, *Claisen*, *Michael*, v. *Pechmann* u. A.) auch die physikalischen benutzt worden (*Brühl*, *Perkin* a. a. O.).

Bildungsweisen. 1) *α-Ketonsäuren* entstehen durch Verseifen der Cyanide der Säureradicale (*Claisen-Shadwell*) (s. S. 186):

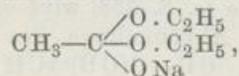


Diese Bildungsweise erschliesst die Constitution.

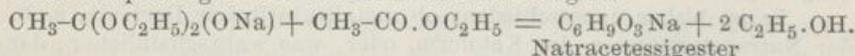
2) *Acetessigsäure* und andere *β-Ketonsäuren* entstehen in Form ihrer Ester bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Essigester und homologe Ester:



Nach *Claisen* und *Lowman* (B. 20, 651) wird durch das zugesetzte (bezw. secundär in geringer Menge entstehende) Natriumäthylat der Essigäther zunächst in eine *additionelle* Verbindung



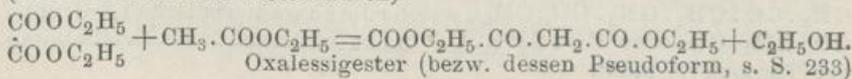
ein Derivat der Orthoessigsäure (S. 206), übergeführt (vergl. hierzu B. 26, 2730), welches dann mit einem weiteren Molecül Essigäther unter Abspaltung zweier Molecüle Alkohol reagirt:



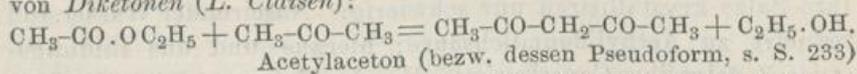
Es entsteht zunächst das Natriumsalz des Acetessigesters, aus welchem dann durch Essigsäure der Ester in Freiheit gesetzt wird.

Bei der Bildung des Acetessigesters wirkt nach Obigem ein Molecül Essigäther auf ein zweites ein. Durch Vermittelung von Natriumäthylat oder Natrium vollziehen sich nun manche Reactionen analoger Art, bei welchen die zwei auf einander reagirenden Molecüle Säureester verschieden sind (*W. Wislicenus*, A. 246, 306).

So treten Oxalester und Essigester zusammen zu Oxalessigester (siehe zweibasische Ketonsäuren):



Ferner wirken so Säureester leicht auf Ketone ein, unter Bildung von *Diketonen* (*L. Claisen*):



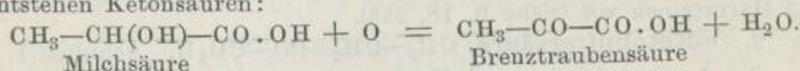
Bei Anwendung von Ameisensäureester (bezw. Orthoameisenester, B. 26, 2729) entstehen analog die den Ketonaldehyden structurisomeren Oxymethylenverbindungen (S. 231), mit Aceton z. B. Oxymethylenaceton:

$$\text{H-CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 = \text{CH(OH)-CH-CO-CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$$

Ameisensäureester Oxymethylenaceton

3) Höhere Homologe des Acetessigesters (β -Ketonsäuren) sind aus diesem leicht darstellbar durch Einwirkung von Natriumäthylat und Halogenalkylen (s. S. 237).

4) Durch vorsichtige Oxydation von secundären *Alkoholsäuren* entstehen Ketonsäuren:



5) Spezielle Bildungsweisen s. f. S.

Verhalten (s. a. oben):

1) Während die α - und γ -Ketonsäuren beständige und zum Theil sogar destillirbare Flüssigkeiten sind, sind die β -Ketonsäuren in freier Form sehr unbeständig und zerfallen sehr leicht in Kohlensäure und das entsprechende Keton.

2) Durch Reduction gehen die Ketonsäuren in secundäre *Alkoholsäuren* über; bei Verwendung von γ -Ketonsäuren entstehen statt der Alkoholsäuren durch Wasserabspaltung die γ -Lactone.

3) In den Estern der β -Ketonsäuren ist ein Wasserstoffatom leicht *ersetzbar gegen Metalle*; z. B. liefert der Acetessigester, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$, mit Natriumäthylat den *Natracetessigester*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NaO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$.

4) Synthese höherer β -Ketonsäuren und

5) Spaltung der β -Ketonsäuren unter Bildung von Ketonen oder von Säuren: siehe Acetessigester.

6) Die Ketonsäuren zeigen die verschiedenartigsten *Condensationsreactionen*; die β -Ketonsäuren z. B. liefern mit Anilin Chinolinderivate, mit Phenylhydrazin Pyrazolderivate.

1. **Brenztraubensäure**, *Pyrotraubensäure*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, = $\text{CH}_3\text{-CO-CO}_2\text{H}$, ist eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, ziemlich unzersetzt bei 165 bis 170° siedende Flüssigkeit von Essigsäure- und Fleischextractgeruch. Unter 9° fest.

Bildung: 1. durch trockene Destillation von Weinsäure und Traubensäure (daher der Name); 2. durch Oxydation von Milchsäure mit Permanganat; 3. durch Verseifung von Acetylcyanid.

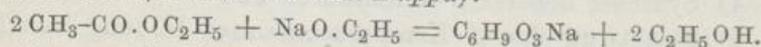
Die Brenztraubensäure ist sehr zur Polymerisation geneigt. Ihre Salze krystallisiren nur schwierig. Nascirender Wasserstoff reducirt zu Aethylidenmilchsäure; hieraus und aus Bildungsweise 3. folgt ihre Constitution. Die den Ketonen eigene Condensirbarkeit (S. 151) ist bei ihr in ausgeprägtem Maasse vorhanden; sie geht dadurch in Benzolderivate (B. 5, 956) oder bei Gegenwart von Ammoniak in Pyridinderivate über. Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen condensirt sie sich durch Vermittelung von Schwefelsäure wie Ketone (B. 14, 1595).

Als Brenztraubensäurederivat ist zu betrachten das Cystin, $C_6H_{12}N_2S_2O_4$, das Disulfid (s. Aethyldisulfid) des Cysteins, *Aminothi milchsäure*, $C_2H_3(NH_2)(SH)(CO_2H)$. Es kommt in Harnsedimenten und Harnsteinen vor (siehe B. 18, 258).

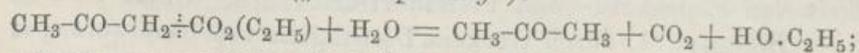
2. α -Ketobuttersäure, $CH_3-CH_2-CO-CO_2H$. Aehnlich 1.

3. Acetessigsäure, β -Ketobuttersäure, $CH_3-CO-CH_2-CO_2H$. Die freie Säure bildet eine stark saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche schon beim Erwärmen in Aceton und Kohlensäure zerfällt. Sie wird aus ihrem Aethylester (s. unten) durch vorsichtige Verseifung dargestellt (B. 15, 1326; 1871). Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Das Natrium- oder Calciumsalz ist zuweilen im Harn enthalten (B. 16, 2314). — Man kann die Acetessigsäure auffassen als Acetoncarbonsäure, $C_3H_5O(CO_2H)$.

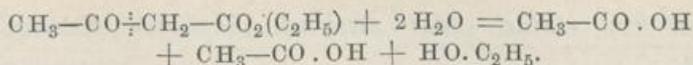
Ihr Aethylester, Acetessigester, $CH_3-CO-CH_2-CO_2C_2H_5$, entsteht in Form seiner Natriumverbindung durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Essigsäureäthylester (s. o.; *Geuther* 1863; *Frankland* und *Duppa*):



Der aus der Natriumverbindung durch Säurezusatz erhaltene Ester bildet eine in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 181° und neutraler Reaction. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violettroth. — Spaltet sich beim Kochen mit Alkali, und zwar liefern verdünntes, wässriges Alkali oder Barytwasser, auch verdünnte Schwefelsäure wesentlich Kohlensäure, Aceton und Alkohol („*Ketonspaltung*“):

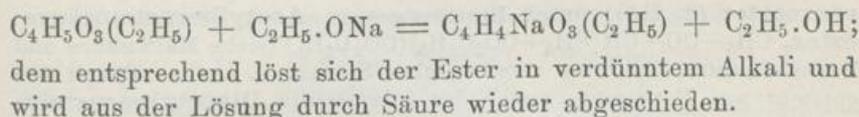


mit sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung entstehen hingegen überwiegend 2 Mol. Essigsäure („*Säurespaltung*“, *J. Wislicenus*):



Constitution. Dem freien Acetessigester wird, insbesondere zufolge des Vergleichs mit β -Oxyacrylester (S. 231), in welchem die Oxymethylengruppe, $-\text{C}(\text{OH})=$ nachgewiesen ist, die Ketonformel $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ zugeschrieben (B. 25, 1041, 1776). Seine Natriumverbindung wird hingegen vielfach von der Enolformel des β -Oxycrotonsäureesters, $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})=\text{CH-CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, abgeleitet (B. 27, 114). Vergl. oben S. 233.

Im Acetessigester ist ein Wasserstoffatom leicht gegen Metalle ersetzbar (Geuther; Conrad, Ann. 188, 269). Beim Eintragen von Natrium entsteht das Natriumsalz (unter Wasserstoffentwicklung), desgleichen beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Esters mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumäthylat:



Der **Natracetessigester**, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$, bildet lange Nadeln oder eine mattglänzende, lockere, weisse Masse. Das **Kupfersalz** krystallisirt in hellgrünen Nadeln.

Alkylirte Acetessigsäuren. Durch Einwirkung von Jod- oder Bromalkyl auf Natracetessigester wird ein Wasserstoffatom der CH_2 -gruppe des Esters leicht gegen das Alkyl ausgetauscht, unter gleichzeitiger Bildung von Halogennatrium. So entstehen z. B.:

Methylacetessigester, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$;
Aethylacetessigester u. s. f. Diese Verbindungen bilden dann wiederum Natriumderivate, und mit deren Hülfe lässt sich analog ein zweites Alkyl einführen. So entstehen z. B.:

Dimethylacetessigester, $\text{CH}_3\text{-CO-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$;
Aethylmethylacetessigester, $\text{CH}_3\text{-CO-C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$.

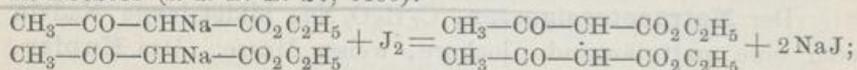
Diese Alkylacetessigester sind ihrer Muttersubstanz vollkommen ähnlich; auch sie können entweder „Ketonspaltung“ oder „Säurespaltung“ (s. o.; A. 190, 275) erleiden. Die eingetretenen Alkyle finden sich bei ersterer Spaltung in dem Acetonreste des Molecüls, bei letzterer in einem der beiden entstehenden Säuremolecüle; d. h. man erhält entweder Alkylaceton (Homologe des Acetons) oder Alkyllessigsäure (Homologe der Essigsäure). So hat man ein *ausgezeichnetes Verfahren zur*

Synthese von einfach oder zweifach alkylirten Ketonen oder Säuren:

1. $\text{CH}_3\text{-CO-CRR}'\ddot{\text{C}}\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{H}_2\text{O}$
 $= \text{CH}_3\text{-CO-CHRR}' + \text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2;$
2. $\text{CH}_3\text{-CO}\ddot{\text{C}}\text{CRR}'\text{-CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5) + 2\text{H}_2\text{O}$
 $= \text{CH}_3\text{-CO}\cdot\text{OH} + \text{CHRR}'\text{-CO}_2\text{H} + \text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5.$

(R, R' = Alkoholradicale. Man vergleiche *J. Wislicenus* und seine *Schüler*, Ann. 186, 161 ff.)

In analoger Weise kann man statt Alkyl Säureradiale in den Acetessigester einführen, wodurch die mannigfaltigsten Verbindungen entstehen; z. B. durch Acetylchlorid: **Diacetessigester**, $(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{CH-CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ bezw. dessen Enolform (S. 233); durch Chlorkohlensäureester, $\text{Cl-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (s. d.): neben **Acetylmalonsäureester**, $(\text{CH}_3\text{-CO})\text{-CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, hauptsächlich der von der Pseudof orm des Natriumacetessigesters sich ableitende **Carbäthoxycrotonsäureester** (S. 233); durch Bromessigester: **Acetylbernsteinsäureester**, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}(\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ (siehe Malonsäure und Bernsteinsäure; Synthese zweibasischer Säuren) u. s. f. — Durch Jod entsteht aus Natracetessigester der interessante **Diacetylbernsteinsäureester** (s. z. B. B. 27, 1155):



Formaldehyd und Acetessigester vereinigen sich bei Gegenwart einer Aminbase, z. B. Diäthylamin, zu Methylenebisacetessigester (s. d.).

Chlor- und Dichloracetessigester (Austausch von Wasserstoff der Methylengruppe gegen Chlor) sind gleichfalls sehr reactionsfähig.

Die beiden Methylenewasserstoffatome sind ferner durch die Isonitrosogruppe (=N.OH, durch salpetrige Säure) und die Imidgruppe NH ersetzbar. Vergl. Ann. 226, 294; B. 28, 2683.

4. **Lävulinsäure**, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, = $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$. Blätterige Krystalle; Sm.-P. 33⁰; S.-P. 239⁰. Entsteht aus Rohrzucker, Fructose, Cellulose, Gummi, Stärke und anderen Kohlenhydraten durch Einwirkung von Säuren (Ann. 175, 181; 206, 207), und ist auch synthetisch dargestellt. Constit. vgl. A. 256, 314. Findet beim Textildruck, zur Bereitung des Fiebermittels Antithermin etc. Verwendung.

5. **γ -Acetobuttersäure**, ein Spaltungsproduct des Dihydroresorcins, s. B. 28, 2348.

6. **Oxymenthylsäure**, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, aus Menthon: B. 29, 27.

X. Zweibasische Säuren.

Zweibasische Säuren sind solche, welche mit einwerthigen Basen zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, desgleichen zwei Reihen von Estern, Chloriden, Amiden etc. zu bilden vermögen. Die zweibasischen Säuren im engeren Sinne sind