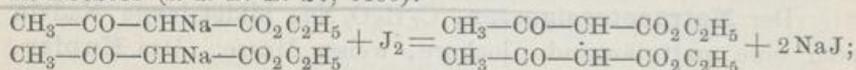


Synthese von einfach oder zweifach alkylirten Ketonen oder Säuren:

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 Säureradicalen 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 Pseudoform 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

theoretisch durch das Vorhandensein zweier Carboxyle im Molecül charakterisirt.

Diese Säuren können entweder *reinen Säurecharakter* besitzen oder wieder *gleichzeitig* auch die *Eigenschaften* von *Alkoholen* entwickeln, wie die Milchsäure; sie enthalten im letzteren Falle noch alkoholische Hydroxyle. Man unterscheidet daher *zweiwerthige zweibasische* und *drei-, vier- etc. -werthige zweibasische Säuren*. Auch können dieselben wieder sowohl gesättigte wie ungesättigte Verbindungen sein.

Endlich können zweibasische Säuren auch gleichzeitig noch Aldehyde, Ketone und dergl. sein.

Die zweibasische Kohlensäure wird später für sich betrachtet.

A. Gesättigte zweiw. zweibas. Säuren, $C_nH_{2n-2}O_4$.

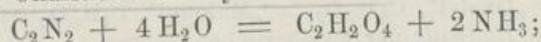
Oxalsäure $C_2H_2O_4$,	Adipins. $C_6H_{10}O_4$,	Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$,
Malonsäure $C_3H_4O_4$,	Pimelins. $C_7H_{12}O_4$,	Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$,
Bernsteins. $C_4H_6O_4$,	Korksäure $C_8H_{14}O_4$,	Roccellsäure $C_{17}H_{32}O_4$,
Brenzweins. $C_5H_8O_4$,	Lepargyls. $C_9H_{16}O_4$,	Dicetylmalons. $C_{35}H_{68}O_4$.

Die Oxalsäure ist zu betrachten als die isolirte Gruppe Carboxyl, $(CO.OH)_2$. Ihre Homologen sind Dicarbonsäuren der Paraffine, also Malonsäure gleich Methandicarbonsäure, $CH_2(CO_2H)_2$ etc.

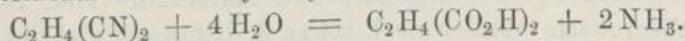
Die Säuren dieser Reihe sind feste krystallisirte Verbindungen von stark saurem Charakter, die in Wasser meist leicht löslich sind. Beim Erhitzen für sich tritt meist Anhydridbildung oder Kohlensäureabspaltung ein (s. S. 241); hingegen sind sie im Vacuum gewöhnlich unzersetzt flüchtig.

Bildung. 1. Durch Oxydation der diprimären Glycole (s. Tabelle S. 213); ferner durch Oxydation von primären Oxyssäuren und überhaupt von vielen complicirteren Verbindungen, so von Fetten, Fettsäuren und Kohlenhydraten.

2. Aus den zugehörigen Nitrilen durch Verseifung. So entsteht Oxalsäure aus Cyan:



Bernsteinsäure aus Aethylcyanid (S. 201):



Da das Aethylcyanid ein Glycolabkömmling ist, so repräsentirt seine Ueberführung in Bernsteinsäure die Synthese einer um zwei Kohlenstoffatome reicheren Säure aus einem Glycol, d. i. den Austausch von zwei Hydroxyle gegen zwei Carboxyle, oder indirect die Vereinigung von Aethylen mit zwei Carboxylen.

2^a. Durch Verseifung der Cyanfettsäuren (s. S. 180), mithin aus den halogensubstituirten Fettsäuren. So liefert die Chlor- (Cyan-) -essigsäure (s. S. 181) Malonsäure (S. 244); die β -Jod- (Cyan-) -propionsäure die gewöhnliche, die α -Jod- (Cyan-) -propionsäure die Aethyliden-Bernsteinsäure (S. 246).

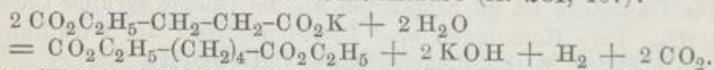
Es kann demnach indirect aus jeder Oxysäure bezw. Fettsäure durch Eintritt von Carboxyl an die Stelle von Wasserstoff bezw. Hydroxyl eine zweibasische Säure resultiren.

3. Homologe der Malonsäure können durch eine Folge von Reactionen, welche völlig den Acetessigestersynthesen entsprechen, aus der Malonsäure dargestellt werden (S. 244).

3^a. Auch durch Acetessigestersynthesen gelangt man zu zweibasischen Säuren; die S. 238 erwähnte „Acetylmalonsäure“ und „Acetylbernsteinsäure“ liefern durch Abspaltung des Acetyls („Säure-spaltung“) Malonsäure resp. Bernsteinsäure.

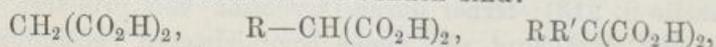
4. Aus monohalogen-substituirten Fettsäuren direct durch feinvertheiltes Silber (Zusammentritt zweier Molecüle; B. 28, 2442).

5. Höhere Homologe sind durch Electrolyse der Esterkaliumsalze (S. 243) der einfacheren Säuren zugänglich, z. B. Adipinsäure aus dem Esterkaliumsalz der Bernsteinsäure (A. 261, 107):



6. Weitere Bildungsweisen siehe bei Bernstein- und Glutarsäuren.

Die Constitution der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ ist durch die mitgetheilten Bildungsweisen, zumal durch 2. und 3., in der Regel sehr leicht zu erschliessen. Hiernach hat man zu unterscheiden die „eigentlichen Malonsäuren“: Malonsäure und ihre alkylirten Abkömmlinge (S. 244), deren zwei Carboxylgruppen mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind:



von der gewöhnlichen Bernsteinsäure und ihren Homologen, mit den Carboxylen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen.

Die mit den beiden Hydroxylen verbundenen zweiwerthigen Säurereste, $\text{C}_2\text{O}_2 =$ „Oxalyl“, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2 =$ „Malonyl“, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 =$ „Succinyl“, nennt man die *Radical*e der zweibasischen Säuren.

Isomerien. Von Oxalsäure und Malonsäure sind Isomere weder theoretisch möglich noch bekannt. Hingegen giebt es zwei Bernsteinsäuren, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO.OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CO.OH} \end{array}$ und $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Erstere entspricht dem Aethylenchlorid, letztere dem Aethidenchlorid, aus denen man sie durch Austausch der zwei Chloratome gegen zwei

Carboxyle ableiten kann; man nennt sie daher „Aethylen- und Aeth(yl)idenbernsteinsäure“.

Da Aethylencyanid aus Aethylenchlorid darstellbar ist, so ist diese Ableitung der Aethylenbernsteinsäure gleichzeitig eine experimentelle; nicht aber jene der isomeren Säure, da überhaupt mehrere an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Chloratome (wie im Aethidenchlorid) nicht gegen Cyan austauschbar sind.

Verhalten. Die zweibasischen Säuren, und zwar diejenigen, deren Carboxyle sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, liefern zum Theil durch Austritt eines Molecüls Wasser intramoleculare Anhydride.

Solche Anhydride entstehen theils direct beim Erhitzen, theils durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Acetylchlorid oder Kohlenstoffoxychlorid auf die Säuren (B. 10, 1881; 17, 1285). Mit Wasser treten sie langsam wieder zu den Hydraten zusammen.

Die Anhydridbildung wird durch das Vorhandensein von Methylgruppen im Molecül begünstigt (B. 26, 1925).

Die „Malonsäuren“ (s. o.) hingegen verlieren beim Erhitzen Kohlensäure und geben einbasische Fettsäuren; so die Malonsäure Essigsäure. Die Oxalsäure zerfällt analog in Kohlensäure und Ameisensäure.

Man vergleiche die analoge Bildung von Methan aus Essigsäure.

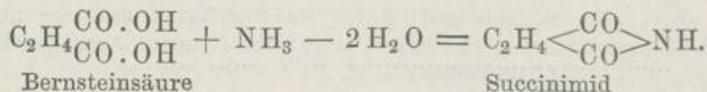
Die Derivate der zweibasischen Säuren (Ester, Amide etc.) zeigen ganz den Charakter der analogen Derivate der einbasischen Fettsäuren, zumal deren leichte Verseifbarkeit. Uebersicht:

Derivate;	Salze	Ester	Chloride	Amide
Saure	$C_2O_2 \begin{matrix} ONa \\ OH \end{matrix}$ saures oxal- saures Natron	$C_2O_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix}$ Aethyloxal- säure	$C_2O_2 \begin{matrix} Cl \\ O(H) \end{matrix}$ (nur in Deri- vaten bekannt)	$C_2O_2 \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix}$ Oxamidsäure
Neutrale	$C_2O_2 \begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix}$ neutrales oxal- saures Natron	$C_2O_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ Oxalester	$C_2O_2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$ Oxalychlorid	$C_2O_2 \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$ Oxamid

Wie bei den Glycolen tritt eine Complication nur insofern ein, als auch gemischte Derivate existiren, welche z. B. zum

Theil Ester, zum Theil Amid sind (s. Oxamäthan, S. 243), und weiter insofern, als manche Säuren Imide zu bilden vermögen.

Solche Imide leiten sich von den sauren Ammoniaksalzen der Säuren durch Austritt von zwei Moleculen Wasser ab:

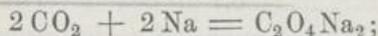


Sie sind gleich wie die Amide leicht verseifbar.

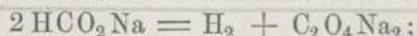
Oxalsäure (Aethandisäure), *acidum oxalicum*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.
Schon sehr lange bekannt; von *Scheele* genauer untersucht.

Vorkommen: in vielen Pflanzen, zumal *Oxalis acetosella*, Sauerklee (daher „Kleesäure“), und Rumexarten (als KHC_2O_4); in Boletusarten (frei), in Salicorniaarten (als $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$); als Kalksalz in der Rhabarberwurzel etc.

Bildung (s. a. S. 239): 1) durch directe Vereinigung von Kohlensäure und Natrium bei 360° :



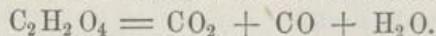
2) bei raschem Erhitzen von ameisensaurem Natron:



3) durch Oxydation von Alkohol mittelst Permanganat; von Zucker, Stärke, Holz etc. mit Salpetersäure, oder von Cellulose durch Schmelzen mit Kali- und Natronhydrat (so dargestellt).

Ihre häufige Bildung bei oxydativen Processen erklärt sich durch ihre nahen Beziehungen zur Kohlensäure, dem Endproduct aller Oxydation.

Die Oxalsäure bildet feine, durchsichtige, monokline Prismen, die an der Luft verwittern und in Wasser leicht, auch in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Sm.-P. 101° ; bei dieser Temperatur (auch durch Schwefelsäure von 80 Proc.) verliert sie das Krystallwasser und geht in die wasserfreie Säure, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, über (Sm.-P. 189°); letztere ist sublimirbar, zerfällt jedoch bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Ameisensäure (S. 164), resp. in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Die letzteren Producte entstehen auch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure:



Gegen Salpetersäure und Chlor ist die Oxalsäure beständig; durch Kaliumpermanganat oder Braunstein in saurer Lösung wird sie zu Kohlensäure oxydirt:



Salze und Derivate. Die **Alkalisalze** (saure und neutrale) sind in Wasser leicht löslich. Das „*Kleesalz*“ des Handels ist ein Gemisch des sauren und eines übersauren Kalisalzes, $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$ (s. S. 160).

Das **Calciumsalz**, $C_2O_4Ca + H_2O$ (oder $3H_2O$), ist in Wasser und Essigsäure unlöslich und zum Nachweis des Kalks wie der Oxalsäure geeignet.

Das **oxalsaure Antimonoxyd** wird wie Brechweinstein in der Färberei als Beize benutzt.

Das **Ferrokaliunoxalat**, $(C_2O_4)_2FeK_2 + H_2O$, dient in der Photographie als kräftiges Reductionsmittel („Oxalat-Entwickler“).

Oxalsäureäthylester, *Oxalester*, $C_2O_4(C_2H_5)_2$, direct aus den Componenten darstellbar, ist flüssig, **Oxalsäuremethylester**, $C_2O_4(CH_3)_2$, fest (Tafeln, Sm.-P. 51°); beide destilliren unzersetzt, besitzen aromatischen Geruch und sind leicht verseifbar. Durch partielle Verseifung entsteht z. B. das *Esterkaliumsalz*: **äthyloxalsaures Kali**, $C_2O_4(C_2H_5)K$, aus welchem sowohl die freie, leicht verseifbare **Aethyloxalsäure**, $C_2O_4(C_2H_5)H$, als auch deren Chlorid, **Aethyloxalylchlorid**, $CO_2(C_2H_5)-COCl$, leicht darstellbar sind. Durch Einwirkung von 2 Mol. Ammoniak liefert der Oxalester Oxamid, von 1 Mol. Ammoniak das gemischte Derivat Oxamäthan (s. u.), analog der Bildungsweise 4. der Amide (S. 189).

Oxalylchlorid, $C_2O_2Cl_2$. Aus Oxalester und Phosphorpentachlorid. Heftig riechende Flüssigkeit, S.-P. 70°.

Oxamid, $C_2O_2(NH_2)_2$, das normale Amid der Oxalsäure, entsteht z. B. durch Destillation von Ammoniumoxalat (vergl. S. 189); ferner aus Cyan durch partielle Verseifung. Weisses, krystallinisches Pulver. Als Amid ist es leicht verseifbar und durch Entziehung von Wasser in Cyan überführbar, u. s. f.

Oxamidsäure, $C_2O_2(NH_2)(OH)$, das saure Amid (Amidsäure) der Oxalsäure, entsteht durch Erhitzen von Monoammoniumoxalat. Es bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver.

Oxamäthan, *Oxamidsäure-Aethylester*, $CO(NH_2)-CO \cdot OC_2H_5$, (s. o.), weisse Prismen. — Dem Oxamid entspricht das S. 122 erwähnte

Dimethyloxamid, $CO(NHCH_3)-CO(NHCH_3)$, dem Oxamäthan der daselbst erwähnte

Dimethyloxamidsäureäthylester, $CO(N[CH_3]_2)-CO \cdot OC_2H_5$. Durch Phosphorpentachlorid geht das Oxamäthan über in den **Cyan-kohlensäureester**, $CN-CO \cdot OC_2H_5$, eine scharf riechende Flüssigkeit, welche als halbseitiges Nitril der Oxalsäure zu betrachten ist.

Oximid, $\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix} > NH$, entsteht aus Oxamidsäure durch Phosphor-pentachlorid. Farblose, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Prismen

von neutraler Reaction. Wird durch heisses Wasser schnell verseift, durch Ammoniak in Oxamid übergeführt (B. 19, 3228).

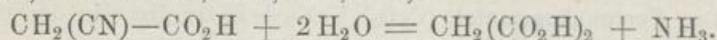
Auch **Amid-, Imidchloride** etc. der Oxalsäure sind bekannt.

Malonsäure (Propandisäure), $C_3H_4O_4$, $= CH_2(CO_2H)_2$.

Vorkommen: in der Runkelrübe.

Bildung. Bei der Oxydation von Aepfelsäure durch Chromsäure (daher der Name); 2) durch Verseifung des Malonylharnstoffs (s. d.) (Baeyer);

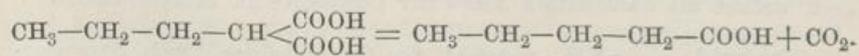
3) durch Verseifung der Cyanessigsäure (Kolbe, Müller; s. Ann. 131, 348; 204, 121):



Malonsäure bildet grosse Blätter oder Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt 132° . Spaltung beim Erhitzen: s. S. 241.

Malonsäureäthylester, *Malonester*, $CH_2(CO.O C_2H_5)_2$. Dieser, direct durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Cyanessigsäure in absolutem Alkohol darstellbare Ester, eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, S.-P. 198° , hat bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit dem Acetessigester. Hier wie dort kann Wasserstoff durch Natrium ersetzt werden. Im Malonester ist es wahrscheinlich der Wasserstoff der Methylengruppe, der durch den Einfluss der benachbarten Carbonyle, CO, zu diesem Austausch befähigt wird. Der entstehende **Natriummalonsäureester** tauscht beim Behandeln mit Jodalkyl das Metall mit Leichtigkeit gegen Alkyl aus. Dadurch entstehen Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. -malonsäureester (d. i. höhere Homologe des Malonsäureäthylesters). In diesen kann in genau analoger Weise auch das zweite Wasserstoffatom gegen Natrium und somit gegen Alkyl ausgetauscht werden, wodurch Dialkylmalonsäuren sich bilden. Es ist dies eine *wichtige Darstellungsmethode der höheren zweibasischen Säuren*, welche auch in complicirteren Fällen noch anwendbar ist: „*Malonester-Synthese*“. Vgl. Conrad und Bischoff, Ann. 204, 121.

Durch Abspaltung von Kohlensäure erhält man aus den alkylirten Malonsäuren höhere einbasische Säuren, z. B. aus N-Propylmalonsäure die normale Valeriansäure:



Auf diese Weise sind die höheren einbasischen Säuren indirect synthetisch darstellbar; s. S. 160, 10^a.

Die beiden Methylenwasserstoffatome des Malonesters sind ferner durch Halogen (**Monochlor-, Dibrommalonsäureester** etc.), dann mittelst salpetriger Säure durch die Isonitrosogruppe (**Isonitrosomalonester** $C(=NOH)(CO_2C_2H_5)_2$) ersetzbar.

Beim Erhitzen von Malonester mit seiner Natriumverbindung entsteht ein Derivat des Phloroglucins (s. d. und B. 18, 3454).

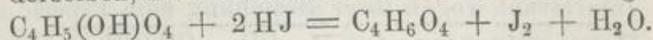
Bernsteinsäuren. 1) **Gewöhnliche Bernsteinsäure** (Butandisäure), **Aethylenbernsteinsäure**, *acidum succinicum* (von *succinum* = Bernstein), $CO_2H-CH_2-CH_2-CO_2H$. Schon lange bekannt. Zusammensetzung von *Berzelius* ermittelt. *Vorkommen*: im Bernstein, einigen Harzen und Braunkohlen, in vielen Componenten, in unreifen Weintrauben, im Urin, im Blut etc.

Bildung. a) Aus Aethylcyanid nach 2., S. 239.

b) Aus β -Jod-(Cyan-)propionsäure nach 2^a., S. 240.

c) Durch Reduction von Fumar- und Maleinsäure, $C_4H_4O_4$.

d) Durch Erhitzen ihrer Oxysäuren, Aepfelsäure oder Weinsäure (s. d.), mit Jodwasserstoff, auch durch gewisse Gärungen derselben, z. B. aus ersterer nach der Gleichung:



e) Als Nebenproduct bei der geistigen Gärung des Zuckers (S. 89).

f) Durch Oxydation von Fetten, Fettsäuren, Paraffinen mit

Salpetersäure.

Darstellung. Aus äpfelsaurem Kalk nach d) durch Gärung, oder durch Destillation von Bernstein.

Die Bernsteinsäure bildet monokline Säulen oder Tafeln von schwach saurem, unangenehmem Geschmack; sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzpunkt 182° ; Siedepunkt 235° ; bildet beim Destilliren Bernsteinsäureanhydrid (lange Nadeln). Electrolyse s. S. 58 u. 240. Gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Von bernsteinsäuren *Salzen* wird das beim Versetzen von Eisenoxydsalzen mit bernsteinsäurem Ammoniak entstehende basische Ferrisalz zur quantitativen Bestimmung des Eisens in der Analyse benutzt. Das Kalksalz ist in Wasser löslich.

Die *Derivate* der Bernsteinsäure entsprechen völlig jenen der Oxalsäure, z. B. **Succinamidsäure**, $C_2H_4(CO_2H)(CO.NH_2)$, analog Oxamidsäure; **Succinylchlorid**, $C_2H_4(COCl)_2$, das Analogon des Acetylchlorids in allen wesentlichen Eigenschaften (vgl. übrigens B. 24, R. 319).

Succinimid, $C_2H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle NH$, (rhomb. Tafeln), entsteht durch Erhitzen (saurem) bernsteinsäurem Ammoniak. Die basischen Eigenschaften des Ammoniaks sind in ihm durch den Einfluss der zwei Carbonylgruppen des Säureradicals derart modificirt, dass der Imidwasserstoff gegen Metalle ersetzbar ist (vgl. a. B. 25, R. 283).

Mono- und Dibrombernsteinsäure, $C_2H_3Br(CO_2H)_2$ und $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, sind leicht direct darstellbar und zur Synthese der Oxybernsteinsäuren von Wichtigkeit.

Durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthylester entsteht der mit den Benzolderivaten (s. d.) nahe verwandte **Succinylbernsteinsäureester**, $C_6H_6O_2(CO_2C_2H_5)_2$.

Acetyl- und Diacetylbernsteinsäureester: s. S. 238.

2) **Isobernsteinsäure (Methylpropandisäure)**, *Aethylidenbernsteinsäure*, $CH_3-CH(CO_2H)_2$. Bildung z. B. durch Malonestersynthese oder aus α -Chlor- (Jod-) -propionsäure (S. 234 und 240). Nadeln oder Prismen; zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Propionsäure (bildet kein Anhydrid, s. S. 241).

Brenzweinsäuren, $C_3H_6(CO_2H)_2$. Die vier der Theorie entsprechenden Säuren sind bekannt, z. B.:

1) **Glutarsäure**, $CO_2H-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H$, (Pentandisäure), *normale Brenzweinsäure*, ist indirect aus der Glutaminsäure (S. 250), und aus Formaldehyd und Malonester erhältlich (B. 27, 2345). Interessant wegen ihrer Beziehung zum Piperidin (s. d.).

2) **Brenzweinsäure**, $CO_2H-CH_2-CH(CH_3)-CO_2H$ (Methylbutandisäure), entsteht bei der trockenen Destillation von Weinsäure (neben Brenztraubensäure); durch Acetessigestersynthese u. s. f. Kleine trikline Prismen, Sm.-P. 117°. Bildet ein Anhydrid. Existirt in zwei optisch activen Formen.

Die **höheren Homologen** (s. Uebersicht S. 239) entstehen besonders durch Oxydation von Fetten, Oelen, Kork (Korksäure) etc. mit Salpetersäure neben Bernstein- und Oxalsäure (s. a. S. 240); die *Adipinsäure* ferner durch Oxydation von Tetrahydro- α -naphthylamin (s. d.).

Trimethylbernsteinsäure entsteht aus Camphersäure durch Oxydation; **Pimelinsäure** aus Salicylsäure durch starke Reduction.

Die symmetrischen *Dialkylbernsteinsäuren* weisen interessante Fälle von Stereoisomerie auf.

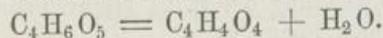
B. Ungesättigte zweibasische Säuren, $C_nH_{2n-4}O_4$.

Fumarsäure	} $C_2H_2(CO_2H)_2$	Itaconsäure	} $C_3H_4(CO_2H)_2$
Maleinsäure		Citraconsäure	
	} $C_6H_8O_4$	Mesaconsäure	} $C_7H_{10}O_4$
Hydromuconsäure		Teraconsäure	
Pyrocinchonsäure		etc.	

Die ungesättigten stehen zu den gesättigten zweibasischen Säuren in der gleichen Beziehung wie die Acrylsäure zur Propionsäure. Als Säuren bilden sie analoge Abkömmlinge wie die

Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$; als ungesättigte Verbindungen haben sie ausserdem die Fähigkeit, sich mit zwei Atomen Wasserstoff oder Halogen, oder einem Molecül Halogenwasserstoff zu verbinden.

Bildung. 1) Aus den zweibasischen Oxysäuren (s. Aepfelsäure) durch Wasserabspaltung. Die Aepfelsäure liefert bei der Destillation Wasser, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid; letzteres geht über, erstere bleibt im Rückstande:



Die Citronensäure bildet in ähnlicher Weise Kohlensäure, Wasser, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid.

2) Aus den Monohalogensubstitutionsproducten der Bernsteinsäure und ihrer Homologen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff; so giebt Monobrombernsteinsäure Fumarsäure ($C_4H_5BrO_4 - HBr = C_4H_4O_4$).

2^a) Aus den analogen Disubstitutionsproducten durch Abspaltung des Halogens.

3) Synthetisch ist Fumarsäure aus Acetyldijodid, $C_2H_2J_2$, dargestellt worden, wie Bernsteinsäure aus Aethylenbromid.

Die Isomerien der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ sind von hohem Interesse (s. f. S.).

Constitution. Die Säuren dieser Reihe können als Dicarbonsäuren der Olefine betrachtet werden, so die Fumar- und Maleinsäure, $C_2H_2(CO_2H)_2$, als solche des Aethylens u. s. f. Ihre erste Bildungsweise (s. o.) entspricht ganz der Bildung des Aethylens aus Alkohol oder derjenigen der Acrylsäure aus Aethylenmilchsäure, die zweite der Bildung von Aethylen aus Aethyljodid.

Maleinsäure (cis-Butendisäure), $C_4H_4O_4$. Grosse Prismen von kratzend saurem, ekelerregendem Geschmack, in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Destillirt unzersetzt unter theilweisem Uebergang in Maleinsäureanhydrid, $C_2H_2(CO)_2O$. Darstellbar durch Erhitzen des Acetylderivats der Aepfelsäure (s. S. 249, oder aus Fumarsäure mittelst Phosphoroxchlorid (Ann. 268, 255).

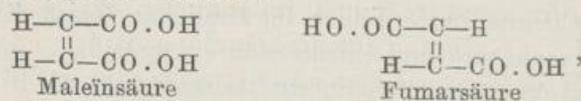
Die isomere **Fumarsäure** (trans-Butendisäure) findet sich in *Fumaria officinalis*, verschiedenen Pilzen, in den Trüffeln, im isländischen Moos etc. Sie entsteht aus Maleinsäure durch längeres Erhitzen auf 130° , sowie unter dem Einfluss von Bromwasserstoff und anderen Säuren. Darst.: A. 268, 255. Sie bildet kleine, stark und rein sauer schmeckende Prismen und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Sie sublimirt gegen 200° unter Bildung von Maleinsäureanhydrid.

Beide Säuren sind durch Behandeln ihrer Silbersalze mit Alkyljodid in ihre Ester überführbar. Letztere stehen in analoger näher

Beziehung zu einander; Maleinester wird z. B. durch Erwärmen mit Jod in Fumarester verwandelt, und letzterer entsteht direct bei der Esterification der Maleinsäure durch Chlorwasserstoff in Alkohol.

Mit nascirendem Wasserstoff geben beide Säuren dieselbe (die gewöhnliche) Bernsteinsäure, und enthalten mithin die gleiche Kohlenstoffkette, woraus sich für beide dieselbe Constitutionsformel, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$, ergibt.

Die beiden Säuren sind daher stereoisomer. Man giebt ihnen nach *van't Hoff* unter Anwendung der S. 24 besprochenen abgekürzten Bezeichnung die folgenden Formeln:



welche die Neigung der Maleinsäure zur Anhydridbildung durch die „correspondirende“ Stellung der Carboxylgruppen zu erklären gestatten.

An der Hand dieser Anschauung werden die meisten Uebergänge von der Maleinsäure zur Fumarsäure und umgekehrt verständlich (*J. Wislicenus*, in seiner S. 22 citirten Broschüre). Vgl. dagegen *Fittig*, A. 195, 56; 259, 30; *Anschütz*, A. 254, 168; s. a. *Kekulé*, A. Spl. I, 129; II, 111; *Skraup*, B. 24, R. 822; *Wislicenus*, A. 272, 97.

Höhere Homologe: *Fittig*, B. 26, 43; 27, 2680.

Anhang. Acetylendicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ (Butindisäure), entsteht aus Dibrombernsteinsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff. Tafeln, Schmelzpunkt 175° . Geht leicht unter Abspaltung von Kohlensäure in Propargylsäure bezw. Acetylen über.

Diacetylendicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, und *Tetracetylendicarbonsäure* (Decantetrindisäure), $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ (*Baeyer*, B. 15, 2695; 18, 2269), zeigen mit wachsender Kettenlänge zunehmende Tendenz zu explodiren (vgl. Acetylenkupfer). Theorie der Explosion: B. 18, 2277.

C. Dreiwerthige zweibasische Säuren, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_5$.

1. *Tartronsäure* (Propanoldisäure), $\text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$, = $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$. In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, grosse Prismen (+ $\frac{1}{2}$ H_2O), die nicht unzersetzt destilliren, sondern beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und Glycolid zerfallen.

Bildung. 1. Als Oxymalonsäure aus Monochlormalonsäure durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl.

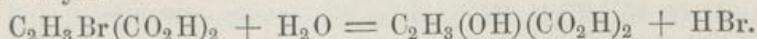
2. Als Derivat des dreiwerthigen Glycerins aus diesem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

3. Aus der zugehörigen Ketonsäure, der Mesoxalsäure, $\text{CO}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (S. 256), durch Reduction, wie Milchsäure aus Brenztraubensäure.

Darstellung. Durch (freiwillige) Zersetzung der sogenannten Nitroweinsäure (S. 254, *Dessaignes*; Zwischenproduct ist Dioxyweinsäure, *Kekulé*); oder aus Chloralcyanhydrat (B. 18, 2852).

2. **Aepfelsäure**, (Butanoldisäure), *Oxybernsteinsäure*, *Acidum malicum*, (*Scheele* 1785), $C_4H_6O_5$, = $C_2H_3(OH)(CO_2H)_2$, = $CO_2H-CH_2-CH(OH)-CO_2H$. *Vorkommen.* Im Pflanzenreiche weit verbreitet, so in unreifen Aepfeln, Weintrauben, Vogelbeeren, in der Berberitze, den Quitten, den Crassulaceen etc.

Bildung. 1. Aus Monobrombernsteinsäure durch feuchtes Silberoxyd:



2. Durch Reduction von Weinsäure oder Traubensäure mit Jodwasserstoff, von Oxalessigsäure (S. 256) mit Natriumamalgam.

3. Aus Asparagin (oder A.-säure) durch salpetrige Säure.

4. Aus Fumar- oder Maleinsäure durch Erhitzen mit Wasser (Ann. 192, 80).

Darstellung aus unreifen Vogelbeeren. Die Aepfelsäure bildet glänzende, gewöhnlich zu kugeligen Massen vereinigte, zerfliessliche Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich sind. Sie schmilzt bei 100° und liefert bei der Destillation Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid (S. 247).

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entsteht die „**Cumalinsäure**“, $C_5H_8O_2(CO_2H)$ (*v. Pechmann*, A. 264, 261; 273, 164).

Die Aepfelsäure existirt in den drei theoretisch möglichen, *optisch verschiedenen Modificationen* (S. 252). Die natürliche Säure ist in verdünnter Lösung linksdrehend, die aus Rechtsweinsäure gewonnene rechtsdrehend, die aus Traubensäure, Bernsteinsäure oder Fumarsäure dargestellte inactiv und in Rechts- und Linksäpfelsäure spaltbar.

Die Alkalisalze der Aepfelsäure sind in Wasser leicht löslich; das neutrale Kalksalz ist schwer, das saure leicht löslich. — Als Alkohol bildet sie z. B. eine **Acetyläpfelsäure**, $C_2H_3(O \cdot C_2H_3O)(CO_2H)_2$.

Amide und Amin der Aepfelsäure. Wie die Glycolsäure bildet die Aepfelsäure sowohl als Säure Amide (verseifbar), als auch als Alkohol ein (nicht verseifbares) Amin.

Die Amide sind: **Malamid**, $C_2H_3(OH)(CO \cdot NH_2)_2$ (Prismen), und **Malamidsäure**, $C_2H_3(OH)(CO \cdot NH_2)(CO_2H)$ (als Aethyl-ester bekannt). Das alkoholische Amin, die Asparaginsäure, $C_2H_3(NH_2)(CO_2H)_2$, vereinigt in sich die Eigenschaften einer Base und einer Säure, wie das Glycocoll, hat aber überwiegend Säurecharakter. Ihr saures Amid ist das Asparagin,

$C_2H_3(NH_2)(CO.NH_2)(CO_2H)$; ihr neutrales Amid das Asparaginamid, $C_2H_3(NH_2)(CO.NH_2)_2$.

Das **Asparagin** findet sich im Pflanzenreiche weit verbreitet, so in jungen Baumblättern, in den Runkelrüben, den Kartoffeln; in den Schösslingen der Erbsen, Bohnen, Wicken; in den Spargeln (darin zuerst [1805] aufgefunden). Glänzende, rhombische, links-hemiëdrische Prismen (+ H_2O), in heissem Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich. Geht durch Verseifung in Asparaginsäure über. Isomer Malamid. Optisch linksdrehend.

Ein *rechtsdrehendes* Asparagin ist gleichfalls aus Wickenkeimlingen erhalten worden (B. 20, Ref. 510); es besitzt süßsen Geschmack und vereinigt sich mit dem linksdrehenden nicht zu einer inactiven Modification.

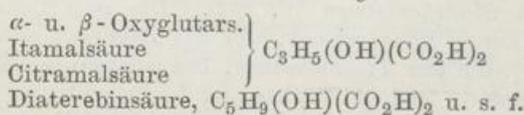
Synthetische Darstellung und Constitution: B. 22, R. 241 und 243.

Die **Asparaginsäure** kommt in der Rübenmelasse vor und entsteht aus den Eiweisskörpern durch Zersetzung mit Säuren oder Alkalien als wichtiges Spaltungsproduct. Sie bildet kleine, rhombische, in heissem Wasser ziemlich lösliche Tafeln. Salpêtrige Säure verwandelt sie wie das Asparagin in Aepfelsäure (normale Amin- und Amidreaction). Sie existirt in mehreren optisch verschiedenen Modificationen und ist synthetisch z. B. aus Brombernsteinsäure und Ammoniak dargestellt worden.

So wie das Glycocoll als Aminoessigsäure, so ist die Asparaginsäure als Aminobernsteinsäure zu betrachten.

Isomere und Homologe der Aepfelsäure sind bekannt.

Höhere Homologe.



Ammoniakderivate der α -Oxyglutarsäure sind die dem Asparagin und der Asparaginsäure homologen Verbindungen **Glutamin**, $C_3H_5(NH_2)(CO.NH_2)(CO_2H)$, und **Glutaminsäure**, $C_3H_5(NH_2)(CO_2H)_2$, von denen ersteres gleichfalls in den Runkelrüben, Wicken- und Kürbiskeimen enthalten ist, letztere neben Asparaginsäure und Leucin durch Kochen der Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure entsteht.

Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, ein Lacton der Diaterebinsäure, entsteht bei der Oxydation von Terpenen.

D. Vierwerthige zweibasische Säuren.

Vierwerthig zweibasisch sind Säuren, welche die Eigenschaften eines zweiwerthigen Alkohols und einer zweibasischen

Säure in sich vereinigen. Sie sind der Theorie nach durch die Anwesenheit von zwei alkoholischen Hydroxylen und zwei Carboxylen charakterisirt.

Das einfachst-mögliche Glied der Reihe, die Verbindung $C(OH)_2(CO_2H)_2$, ist, da es zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom enthält, unbeständig und hat nicht den Charakter einer Alkoholsäure, sondern den des Hydrates einer Ketonsäure (s. Mesoxalsäure, S. 256).

Weinsäure (Butandioldisäure), Oxyäpfelsäure, $C_4H_6O_6$, = $C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, = $CO_2H-CH(OH)-CH(OH)-CO_2H$. Existirt in vier Modificationen (S. 39):

- 1) gewöhnliche, *d*- oder *Rechtsweinsäure*, Sm.-P. 170°;
- 2) *l*- oder *Linksweinsäure*, Schmelzp. 170°;
- 3) *Traubensäure*, Paraweinsäure, „*d*-1“-W., Schmelzp. 206°;
- 4) *i*- oder *inactive W.*, Meso-(Anti-)weinsäure, Sm.-P. 143°.

Die beiden ersten Säuren drehen die Polarisationssebene des Lichtes gleich stark, aber in entgegengesetzter Richtung. Durch ihre Vereinigung entsteht die inactive Traubensäure, welche wieder in die Componenten gespalten werden kann (s. u.). Die vierte, gleichfalls inactive Weinsäure zeigt eine derartige Spaltbarkeit nicht, ist aber in die anderen Modificationen überführbar.

Bildung. 1. Oxydation von Mannit mittelst Salpetersäure liefert Traubensäure; die von Sorbin Mesoweinsäure.

2. Behandlung der Dibrombernsteinsäure (S. 246), $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, mit feuchtem Silberoxyd giebt Traubensäure und Mesoweinsäure (*Kekulé*).

3. Das Cyanhydrin des Glyoxals (S. 229) besteht aus einem Gemenge von Mesowein- und Traubensäurenitril, welche durch Verseifung die zugehörigen Säuren geben.

4. Glyoxalsäure giebt durch Reduction, unter Condensation zweier Molecüle, Traubensäure.

5. Oxydation der Fumarsäure mittelst Kaliumpermanganat liefert Traubensäure; die der Maleinsäure Mesoweinsäure (*Kekulé*).

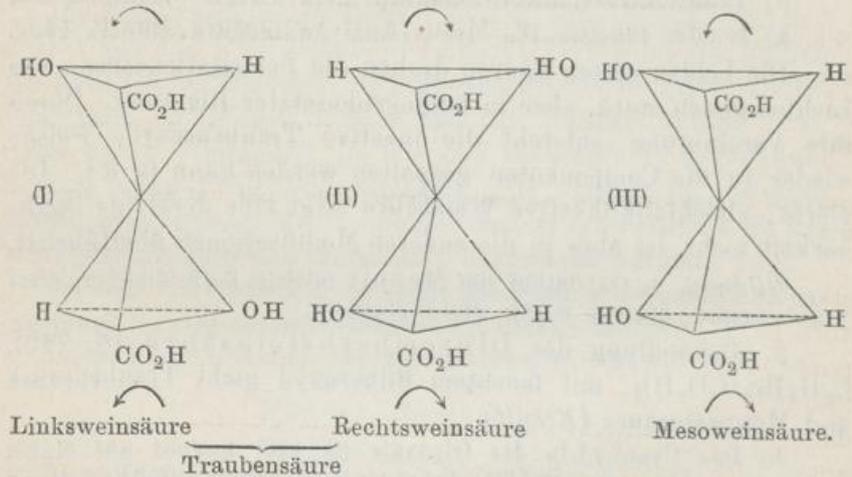
6. Rechts- oder Linksweinsäure, mit etwas Wasser auf 170° erhitzt, bilden Traubensäure und Mesoweinsäure; Mesoweinsäure geht unter analogen Bedingungen partiell in Traubensäure über (Gleichgewichtszustand). — Spaltung der Traubensäure s. u.

Die *Constitution* der Weinsäure folgt sowohl aus ihren Beziehungen zur Bernsteinsäure (siehe Bildungsweise 2) als aus jenen zum Glyoxal (Bildungsweise 3).

Isomeren der Weinsäuren. Nach der Theorie von *Le Bel* und *van't Hoff* enthält die Weinsäure, $CO \cdot OH - C^*H(OH) - C^*H(OH) - CO \cdot OH$,

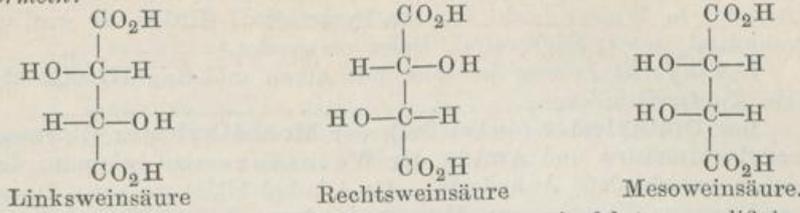
zwei *asymmetrische Kohlenstoffatome* (durch * bezeichnet, s. S. 22), welche ihre optische Activität bedingen. Die Activität steht nach S. 40 mit der räumlichen Anordnung der an die genannten Kohlenstoffatome gebundenen Atome bzw. Gruppen H, OH und COOH im Zusammenhange. Diese Anordnung kann nun an den zwei Kohlenstoffatomen entweder gleich oder verschieden sein. Ist sie gleich, so verstärkt sich ihre Wirkung, ist sie verschieden, so hebt sich ihre Wirkung auf (*intramoleculärer Ausgleich*). Im ersteren Falle können die Molecüle entweder rechtsdrehend oder gleich stark linksdrehend sein (Rechts- und Links-Weinsäure), in letzterem sind sie optisch inactiv (Meso-weinsäure). Ausserdem entsteht eine inactive oder „d-l-“Substanz durch die „racemische“ Verbindung gleich vieler rechts- und linksdrehender Molecüle (Traubensäure).

Diese Verhältnisse werden körperlich folgendermaassen dargestellt:

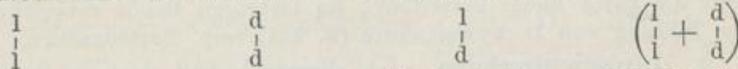


Trennt man in Fig. (II) die Verbindung der beiden Tetraëder an der gemeinsamen Spitze, klappt das obere herunter und legt es mit jener Spitze nach oben neben das untere, so kann durch Drehen leicht eine Lage erzielt werden, welche klar ersichtlich macht, dass die Bewegungsrichtung, von Gruppe OH über H nach CO₂H, für beide Tetraëder dieselbe ist (nämlich im Sinne der Bewegung eines Uhrzeigers). Ein Gleiches gilt für Fig. (I), nur ist hier die analoge Bewegungsrichtung für beide Tetraëder die entgegengesetzte. Bei Fig. (III) ergibt sich dagegen, dass die genannte Reihenfolge beim herabgeklappten Tetraëder die entgegengesetzte wie bei dem unteren ist. Ist also die optische Activität der Tetraëder von der Reihenfolge der substituierenden Gruppen abhängig, so werden sich die entsprechenden Kräfte bei (I) und (II) verstärken, bei (III) aber ausgleichen: das Molecül (III) ist inactiv, (I) und (II) sind activ, aber in entgegengesetztem Sinne.

Durch Projection der körperlichen Figuren auf die Ebene des Papieres erhält man (*E. Fischer*, B. 24, 2684) folgende *Projectionsformeln*:



Noch kürzer lassen sich die Verhältnisse wie folgt exemplificiren:



Linkswinsäure Rechtswinsäure Mesowinsäure Traubensäure.

1. **Rechtswinsäure** (*Acidum tartaricum*). *Entdeckt* von *Scheele* 1769. *Vorkommen*: In freiem Zustande oder als Salz, zumal als saures Kalisalz, in verschiedenen Früchten, namentlich im Traubensaft, aus dem sich bei der Gährung das saure Kalisalz, der *Weinstein* (*tartarus*), krystallinisch abscheidet.

Derselbe wird durch Kochen mit Kreide und Zusatz von Chlorcalcium in das neutrale Kalksalz übergeführt, und die Säure hieraus durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Sie bildet durchsichtige, monokline, hemimorphe Prismen von stark und rein saurem Geschmack und ist in Wasser ungemün leicht, auch in Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Schmelzpunkt 170°. Reducirt beim Erhitzen ammoniakalische Silberlösung. Geht beim Schmelzen in eine amorphe Modification dann in ein Anhydrid über; bei stärkerem Erhitzen verkohlt sie unter Verbreitung eines charakteristischen Geruchs und Bildung von Brenztraubensäure und Brenzweinsäure. Oxydation führt zu Dioxyweinsäure oder Tartronsäure, dann zu Kohlensäure, Ameisensäure etc.

Weinsäure wird in der Medicin, der Färberei etc. verwendet.

Neutrales Kaliumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, bildet monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Saures Kaliumtartrat, *Weinstein* oder *Cremor tartari*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$, bildet in Wasser schwer lösliche, kleine rhombische Krystalle von säuerlichem Geschmack; findet Verwendung in der Färberei, Medicin etc.

Kaliumnatriumtartrat, *Rochelle-* oder *Seignettesalz*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} + 4\text{H}_2\text{O}$, (1672) bildet grosse, prächtige, rhombische Säulen.

Weinsaurer Kalk, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist ein in Wasser unlösliches, in kalter Natronlauge lösliches Pulver; es wird daraus beim Erhitzen als Gallerte abgeschieden, löst sich aber wieder beim Erkalten.

Kaliumantimonyltartrat, Brechweinstein, *Tartarus emeticus*,
 $C_4H_4(SbO)K_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (s. B. 15, 1540). Wird durch Erhitzen von
 Weinstein mit Antimonoxyd und Wasser erhalten. Rhombische, ver-
 witternde, in Wasser leicht lösliche Pyramiden. Giftig. Er wird als
 Brechmittel, in der Färberei als Beize verwendet.

Fehling'sche Lösung ist eine mit Alkali und Seignettesalz ver-
 setzte Kupfervitriollösung.

Der **Diäthylester** (dickes Oel), der **Monoäthylester** (Prismen),
Acetylweinsäure und **Amide** der Weinsäure sind bekannt; des-
 gleichen verschiedene Anhydride. Als Alkohol bildet sie einen Di-
 petersäureester, die sogenannte **Nitroweinsäure**, $C_2H_2(O.NO_2)_2(CO_2H)_2$,
 welche als Ester leicht verseifbar, im Uebrigen leicht zersetzlich ist
 unter Bildung von Dioxyweinsäure (S. 256) resp. Tartronsäure.

2. Linksweinsäure. Ist chemisch und auch in fast allen
 physicalischen Eigenschaften identisch mit der d-Weinsäure,
 unterscheidet sich von derselben jedoch durch ihre Linksdrehung.
 Die krystallisirten Salze zeigen hemiëdrische Flächen, wie die
 Salze der d-Säure, aber von entgegengesetzter Lage (s. u.). —
 Werden gleiche Mengen der beiden Säuren in concentrirter
 wässriger Lösung vermischt, so entsteht unter Erwärmung die

3. Traubensäure, *acidum racemicum, Paraweinsäure,*
 $[C_4H_6O_6 + C_4H_6O_6] + 2H_2O$.

*Zusammensetzung ermittelt von Berzelius, welcher sie als ver-
 schieden von der Weinsäure, aber procentisch gleich zusammengesetzt
 erkannte, 1829.*

Die Traubensäure wird aus der Weinsteinmutterlauge ge-
 wonnen. Sie unterscheidet sich von der Rechtsweinsäure dadurch,
 dass ihre Krystalle triklin sind und an der Luft verwittern,
 dass sie in Wasser weniger löslich ist, in freier Form Chlor-
 calciumlösung zu fällen vermag und optisch inactiv ist. Auch in
 Krystallwassergehalt und Löslichkeit der Salze, wie in den Estern,
 zeigen sich kleine Differenzen. Die Salze heißen **Racemate**.

In verdünnter wässriger Lösung ist Traubensäure vollständig
 in d- und l-Weinsäure gespalten. Sie ist daher als eine lockere (sog.
 „*racemische*“) Verbindung (vielleicht mehr physicalischer Natur) der
 beiden activen Säuren aufzufassen, deren Existenz hauptsächlich auf
 den festen Zustand beschränkt bleibt.

Beim Verdunsten einer Lösung von Natriumammoniumracemat,
 $2(C_4H_4Na(NH_4)O_6) + 8H_2O$, erhält man schöne rhombische Krystalle,
 welche hemiëdrische Flächen zeigen. *Pasteur* fand, dass diese nicht
 stets gleiche Lage haben, sondern dass gewisse Krystalle rechts-
 hemiëdrisch, andere linkshemiëdrisch sind (so dass die einen Krystalle
 die Spiegelbilder der anderen vorstellen). Beide Arten von Krystallen

sind optisch activ, die einen rechts-, die anderen linksdrehend. Sondert man die gleichartigen Krystalle und stellt aus ihnen die freie Säure dar, so ist diese nicht mehr Traubensäure, sondern der eine Theil Rechts-, der andere Linksweinsäure.

Eine analoge Spaltung der Traubensäure ist auch durch Cinchoninsalze (B. 29, 42), oder durch Pilzaussaat möglich (vgl. S. 39).

4. **Mesoweinsäure**, $C_4H_6O_6 + H_2O$ (S. 251), bildet verwitternde, rechtwinkelige Tafeln. Schmelzpunkt (wasserfrei) 143° . Das saure Kalisalz ist in Wasser leicht löslich.

E. Fünf- und sechswerthige zweibasische Säuren.

Fünfwerthig: Trioxyglutarsäure, $C_3H_3(OH)_3(CO_2H)_2$.

Sechswerthig: Dioxeweinsäure, $C_2(OH)_4(CO_2H)_2$ (s. Keton-säuren).

Zuckersäure }
Schleimsäure } $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$.

Manche dieser Säuren bilden Lactone (S. 225), die sog. Lactonsäuren, und auch wohl Doppellactone. Vgl. *Fittig*, A. 255, 1 ff.

Trioxylglutarsäuren, $CO_2H-[CH.OH]_3-CO_2H$, sind ein häufig entstehendes Oxydationsproduct von Zuckerarten, z. B. von Xylose, Arabinose. Die Theorie lässt vier Stereoisomere voraussehen.

Zuckersäure entsteht bei der Oxydation von Rohrzucker, Glucose, Gulose, Gulonsäure, Mannit oder Stärke mit Salpetersäure und existirt als d-, l- und i-Zuckersäure (s. Glucosen); d-Zuckersäure geht durch Reduction in Glucuronsäure (S. 231), durch Oxydation in d-Weinsäure über. Zerfliesslich.

Schleimsäure entsteht bei der Oxydation des Dulcits, der Gummiarten und Pflanzenschleime, sowie des Milchzuckers. In Wasser schwer löslich (weisses krystallinisches Pulver). Optisch inactiv durch den symmetrischen Bau des Molecüles. Weitere Oxydation führt zu Traubensäure. Geht leicht in Furanderivate (s. d.) über.

Die Theorie lässt im Ganzen zehn stereoisomere Säuren, $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$, voraussehen, nämlich vier optisch active Paare und zwei durch innere Compensation inactive Verbindungen (analog der Mesoweinsäure). Dieselben sind sämmtlich bekannt: je zwei optisch active Zucker-, Mannozucker-, Idozucker- und Taloschleimsäuren, sowie je eine inactive Schleim- und Alloschleimsäure (*E. Fischer*, B. 27, 3208).

Ihre Beziehungen zu den Hexosen sind aus der bei diesen zu gebenden Tabelle näher ersichtlich.

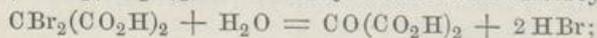
F. Zweibasische Keton-säuren.

Zweibasische Keton-säuren vereinigen in sich die Eigenschaften eines Ketons und einer zweibasischen Säure. Ihre Ester zeigen wie

die β -Ketonsäureester, z. B. Acetessigester (S. 236) „Ketonspaltung“ und „Säurespaltung“, ausserdem aber auch noch „Kohlenoxydspaltung“; so zerfällt z. B. Oxalessigester beim Erhitzen in CO und Malonester (*W. Wislicenus*, B. 27, 792). Bekannt sind:

1. **Mesoxalsäure**, $\text{CO}(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$.

Entsteht aus Glycerin durch geeignete Oxydation; aus Dibrommalonsäure, $\text{CBr}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, durch Barytwasser oder Silberoxyd:



ferner aus Alloxan (S. 291) durch Kochen mit Barytwasser. Bildet zerfliessliche Prismen (+ H_2O).

Als Keton vereinigt sie sich mit Natriumbisulfit, reagirt mit Hydroxylamin (S. 151) und wird durch nascirenden Wasserstoff zur zugehörigen secundären Alkoholsäure, der Tartronsäure, reducirt: $\text{CO}(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2 = \text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$.

Da die Säure und ihre Salze noch über 100° ein Molecül Wasser enthalten, so dürfte dies chemisch gebunden sein, wie im Chloralhydrat, entsprechend der Formel $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$: „Dioxyalonsäure“. Vom Aethylester sind in der That zwei Modificationen bekannt: $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{CO}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

2. **Oxalessigsäure**, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$ (Butanondisäure),

entsteht als Aethylester durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Oxalester und Essigester, auch durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Acetylendicarbonsäureester. Der Ester, ein farbloses Oel, dessen alkoholische Lösung von Eisenchlorid intensiv dunkelroth gefärbt wird, dient gleich dem Acetessigester zu manchen Synthesen (*W. Wislicenus*) und hat wahrscheinlich die „Enol“-formel eines Oxymalein(fumar?)esters, $\text{CO}_2\text{R}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{R}$.

3. **Acetondicarbonsäure**, $\text{CO}=(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})_2$ (Pentanondisäure), entsteht aus Citronensäure durch concentrirte Schwefelsäure. Zerfällt leicht in Aceton und Kohlensäure (s. A. 261, 151).

4. **Dioxyweinsäure**, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$, oder wohl $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{C}(\text{OH})_2-\text{CO}_2\text{H}$ (*Kekulé*, A. 221, 230). Entsteht aus Brenzcatechin (s. d.) durch salpetrige Säure, und aus Nitroweinsäure (S. 254) durch allmälige Zersetzung. Krystalle, Sm.-P. 98° . Leicht zersetzlich. Das charakteristische, schwer lösliche Natronsalz zerfällt leicht in Kohlensäure und tartronsaures Natron. Reagirt mit 2 Mol. Hydroxylamin. Mit Phenylhydrazinsulfosäure entsteht ein gelber Farbstoff, das **Tartrazin**. Natriumbisulfit führt in Glyoxal über.

5. **Acetondiessigsäure**, *Hydrochelidonsäure*, $\text{CO}[\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}]_2$, vergl. A. 253, 206; 267, 48.

6. **Diacetbernsteinsäure**, $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3-\text{CO}\cdot\overset{|}{\text{C}}\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{array}$, s. S. 238. Ihr

Ester steht in naher Beziehung zum Acetylaceton, das daraus leicht durch Natronlauge darstellbar ist (Ketonspaltung; vgl. B. 22, 2100).

7. Diacetylglutarsäure, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}-\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}(\text{CO}-\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, Methylen-bisacetessigsäure, bezw. ihr Ester (Darstellung: S. 237) führt leicht unter Ringschliessung einerseits zu Tetrahydrobenzolderivaten, andererseits bei Gegenwart von Ammoniak zu Pyridinabkömmlingen (*Knövenagel*, A. 281, 94).

XI. Drei- bis sechs basische Säuren.

Dreibasische organische Säuren sind solche, welche wie die Phosphorsäure drei Reihen von Salzen (neutrale, einfach saure, doppelt saure) zu bilden im Stande sind. Sie enthalten der Theorie nach drei Carboxylgruppen. Es giebt sowohl dreiwertige dreibasische Säuren, von reinem Säurecharakter: Aethan-, Propan- etc. -tricarbonsäure, als auch vierwertige, fünfwertige und sechswertige dreibasische Säuren: Alkoholsäuren. Ferner können sie sich wieder von gesättigten oder von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten.

A. Dreiwertige dreibasische Säuren.

1. Aethantricarbonsäure, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$,
2. Propantricarbonsäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$,
3. Tricarallylsäure, $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$.

Die Säuren 1 und 2 sind durch Malonestersynthesen dargestellt worden; man kennt sie vorwiegend als Ester; in freier Form zerfallen sie beim Erhitzen leicht in Kohlensäure und zweibasische Säuren.

Tricarallylsäure (Pentandisäure-3-carbonsäure), *sym.* (s. u.)

Propantricarbonsäure (Säure 2 ist unsymmetrisch constituirt).

Vorkommen: In unreifen Runkelrüben. Rhombische Prismen, in Wasser etc. leicht löslich; Sm.-P. 166°. *Entsteht* a) aus Aconitssäure (s. u.) durch Addition von Wasserstoff, b) aus Citronensäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, c) synthetisch aus Glycerin durch Ueberführung in Tribromhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, Behandeln desselben mit Cyankalium und Verseifung des gebildeten Cyanids, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CN})_3$. Da im Glycerin die drei Hydroxyle auf die drei Kohlenstoffatome vertheilt sind, so ist ein Gleiches bezüglich der eintretenden Carboxyle in der Säure der Fall; sie hat daher die symmetrische Constitution:

