

7. Diacetylglutarsäure,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}-\text{CH}_3) \\ \text{CH}(\text{CO}-\text{CH}_3) \end{matrix} - \text{CO}_2\text{H}$ , 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 sechsbasische 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 vierwerthige, fünfwerthige und sechswerthige dreibasische Säuren: Alkoholsäuren. Ferner können sie sich wieder von gesättigten oder von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten.

### A. Dreiwertige dreibasische Säuren.

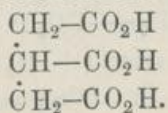
1. Aethantricarbonsäure,  $\text{C}_2\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$ ,
2. Propantricarbonsäure,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$ ,
3. Tricarallylsäure,  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$ .

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).

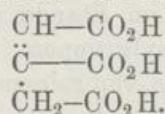
*Vorkommen:* In unreifen Runkelrüben. Rhombische Prismen, in Wasser etc. leicht löslich; Sm.-P. 166°. *Entsteht* a) aus Aconitssäure (s. u.) durch Addition von Wasserstoff, b) aus Citronensäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, c) synthetisch aus Glycerin durch Ueberführung in Tribromhydrin,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$ , 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:





## Eine ungesättigte dreibasische Säure

ist die Aconitsäure,  $C_3H_3(CO_2H)_3$ , welche zwei Wasserstoffatome weniger als Tricarballylsäure enthält. Sie findet sich in der Natur in Aconitum Napellus, in Schachtelhalmen, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe u. s. f. Entsteht beim Erhitzen der Citronensäure,  $C_6H_8O_7$ , unter Abspaltung von Wasser. In Wasser leicht lösliche, krystallisirbare, starke Säure, Sm.-P. 191°. Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in Tricarballylsäure; daher ist sie eine ungesättigte Säure von der Constitution:



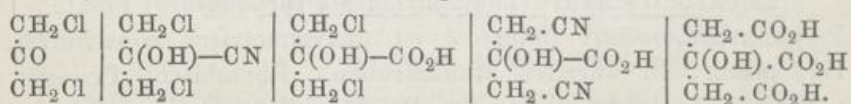
Eine Synthese der Aconitsäure aus Essig- und Oxalsäure, welche ihrer Bildung in den Pflanzen vielleicht nahe kommt, s. B. 24, 120.

## B. Vierwerthige dreibasische Säuren.

Citronensäure, *Acidum citricum*,  $C_6H_8O_7 =$ 

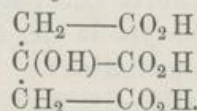
$C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$  (Scheele 1784; als dreibasisch erkannt von Liebig 1838). Findet sich im freien Zustande in den Citronen, Orangen, Preiselbeeren, gemischt mit Aepfelsäure in den Stachelbeeren u. s. f.; als Kalksalz im Waid, in Runkelrüben etc.

Synthesen: a) aus Acetondicarbonsäure und Blausäure: A. 261, 151; b) aus  $\beta$ -Dichloraceton, wie folgt:



Darstellung: aus dem Citronensaft vermittelt des Kalksalzes; auch aus Traubenzucker durch einen gährungsartigen Vorgang mittelst gewisser Schimmelpilze (Wehmer, B. 27, R. 78).

Die Constitution der Citronensäure ergibt sich aus ihrer Beziehung zu Aconitsäure (welche aus ihr entsteht, wie Aethylen aus Alkohol) und aus den Synthesen zu:



Grosse rhombische Prismen (+  $H_2O$ ), in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether sehr schwer löslich. Wird



bei 130° wasserfrei, schmilzt dann bei 153° und zerfällt bei höherer Temperatur in Aconitsäure, ferner Kohlensäure, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid, auch Aceton. Oxydationsmittel führen tiefgreifende Zersetzung herbei.

Der **citronensaure Kalk** fällt beim Kochen einer Mischung von Chlorcalcium und citronensaurem Alkali als weisses sandiges Pulver nieder. Die drei Reihen von Salzen sind wohl charakterisirt; die Alkalisalze sind wasserlöslich, die anderen meist unlöslich. Weitere Derivate sind z. B.: **Citronensäure-mono-, di- und tri-äthylester**; sodann **Acetylcitronensäureester**,  $C_3H_4(O \cdot C_2H_3O)(CO_2C_2H_5)_3$ , welcher unzersetzt siedet und den Alkoholcharakter der Citronensäure documentirt; **Amide** der Citronensäure u. s. f. Die letzteren gehen durch concentrirte Schwefelsäure über in Citrazinsäure,  $C_6H_5NO_4$ , ein Pyridinderivat (B. 17, 2681).

**Anhang. C. Fünfwerthige dreibasische Säuren** sind **Desoxal-säure**,  $C_5H_6O_8$ , gleich  $C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$ , und **Oxycitronensäure**,  $C_6H_8O_8$  (letztere im Rübensaft vorhanden).

**D. Vier- und höher-basische Säuren** kommen in der Natur nicht vor, sind aber in grösserer Zahl durch Acetessig- oder Malonestersynthesen künstlich dargestellt worden, z. B. Aethantetracarbonsäure, Propanpentacarbonsäure, Butanhexacarbonsäure. Sie sind als Ester erhalten worden, manche in freier Form sehr unbeständig oder nicht existenzfähig. Bei einigen treten Stereoisomerien auf; s. B. 15, 1109; 17, 2781; 27, 1114; A. 214, 31. Durch Synthese ist man bis zu vierzehn-basischen Säuren gelangt (B. 21, 2111).

## XII. Cyanverbindungen.

(Siehe die Tabelle auf S. 260 und 261.)

Unter dem Namen Cyanverbindungen fasst man eine Gruppe von Körpern zusammen, welche sich vom Cyan,  $C_2N_2$ , ableiten lassen. Das Cyan ist ein gasförmiger Körper von ausserordentlich giftigen Eigenschaften, welcher sich in mancher Hinsicht wie ein Halogen verhält; so ist seine Wasserstoffverbindung, der Cyanwasserstoff,  $NCH$ , eine Säure, welche dem Chlorwasserstoff in vielen Beziehungen sehr ähnlich ist. In vielen Cyanverbindungen spielt die einwerthige Gruppe (CN) die Rolle eines Elementes; das Cyan selbst ist als das isolirte Radical CN (oft als Cy bezeichnet) zu betrachten, welches aber die verdoppelte Formel  $C_2N_2$  besitzt, wie ja auch ein Molecül Chlor ( $Cl_2$ ) aus zwei Atomen besteht. — Die Cyangruppe vermag mit