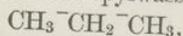


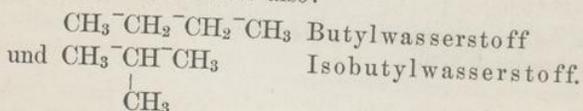
C₄ Gruppe.

Butylverbindungen.

In der Butylreihe sind naturgemäss die Isomeriefälle zahlreicher und mannigfaltiger als in den vorhergehenden Reihen. Schon die von uns angenommene Grundverbindung, die des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, C₄H₁₀, repräsentirt nicht mehr einen Körper, sondern tritt in zwei Modificationen auf, je nachdem im Propylwasserstoff:



von welchem der Butylwasserstoff sich ableiten lässt, ein Wasserstoffatom des CH₃ oder des CH₂ durch Methyl CH₃ vertreten ist. Wir haben also:



Ferner leuchtet ein, dass durch Substituierung irgend eines Elements oder eines Atomcomplexes für ein H der beiden Butylwasserstoffe je zwei Körper entstehen können, je nachdem diese Substituierung im normalen Butylwasserstoff im CH₃ oder im CH₂, im Isobutylwasserstoff im CH₃ oder im CH statthat. So gelangen wir also schon bei der Substituierung eines Atoms zu vier Isomeren, und selbstverständlich wächst diese Zahl noch bei weiterer Substituierung.

Aber weder sind alle denkbaren Substitutionsfälle ausgeführt worden, noch werden wir alle schon ausgeführten hier erwähnen, wir müssen uns damit begnügen, die wichtigsten nur hervorzuheben.

1) Normales Butylchlorid, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂Cl, aus dem entsprechenden Alkohol mit gasförmiger Salzsäure dargestellt, siedet bei 78°.

2) Pseudobutylchlorid oder secundäres Butylchlorid, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_3$, siedet bei circa 66°.

3) Isobutylchlorid, $\text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{cases}$, siedet bei 69°.

4) Tertiäres Butylchlorid, $\text{CCl} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$, siedet bei 50–51°.

Alle vier sind angenehm riechende, farblose Flüssigkeiten.

1) Normales Butyljodid, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{J}$. Wie das Chlorid erhalten. Siedep. 130°.

2) Secundäres Butyljodid, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHJ-CH}_3$. Siedep. ca. 118°.

3) Isobutyljodid, $\text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{J} \end{cases}$, Siedep. 121°.

4) Tertiäres Butyljodid, $\text{CJ} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$, Siedep. 99°.

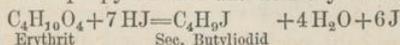
1) Normaler Butylalkohol, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, ist aus der normalen Buttersäure nach dem beim Propylalkohol beschriebenen Verfahren dargestellt worden.

Buttersaurer Kalk wurde mit ameisensaurem Kalk gemischt der trockenen Destillation unterworfen, aus dem Destillationsproduct der Butyraldehyd abgeschieden und durch nascirenden Wasserstoff in den Butylalkohol übergeführt.

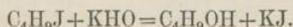
Er kann aber auch durch eine eigenthümliche Gährung aus dem Glycerin dargestellt werden.

Er ist eine theils nach Alkohol, theils nach Fuselöl riechende, farblose Flüssigkeit, die in Wasser löslich, aber nicht in allen Verhältnissen damit mischbar ist, und siedet bei 116°. Seine Eigenschaften sind analog denen der früher erwähnten Alkohole. Durch Oxydation geht er in Butyraldehyd und in normale Buttersäure über.

2) Secundärer Butylalkohol; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$, entsteht aus dem Erythrit mittelst Jodwasserstoffsäure in analoger Reaction wie der Isopropylalkohol aus dem Glycerin (vergl. S. 113).



Erythrit Sec. Butyljodid



Der secundäre Butylalkohol ist eine angenehm riechende, in Wasser lösliche, aber nicht damit mischbare Flüssigkeit, welche bei 98° siedet. Er spaltet leicht Wasser ab und verwandelt sich in Isobutylen $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$. Durch Oxydation geht er zuerst in ein Keton über: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, Methyl-Aethylketon,

dann aber zerfällt er bei weiterer Oxydation in zwei Molecüle Essigsäure.

3. **Isobutylalkohol**, $\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ bildet sich in geringer

Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers und kommt daher im Rohspiritus vor.

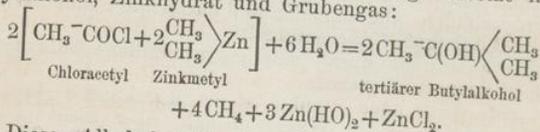
Bei der Rectification des Rohspiritus geht er, nachdem der Aethylalkohol abdestillirt ist, mit dem sogenannten Fuselöl über und wird daraus gewonnen.

Er ist eine in Wasser lösliche, nicht aber in allen Verhältnissen damit mischbare, zugleich nach Alkohol und nach Fuselöl riechende Flüssigkeit, die bei 107° siedet. Durch Oxydation geht er zuerst in Isobutyraldehyd und dann in Isobuttersäure über.

4. Tertiärer Butylalkohol, $\text{C}(\text{OH}) \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ Trimethylcar-

binol. Er ist aus Chloracetyl und Zinkmethyl dargestellt worden.

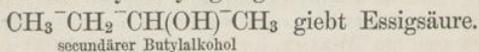
Lässt man die Mischung beider einige Zeit in gelinder Wärme stehen, so scheidet sich eine Verbindung von einem Molecül Acetylchlorid und 2 Molecülen Zinkmethyl in Krystallen aus. Durch Wasserzusatz wird diese Doppelverbindung zersetzt in tertiären Butylalkohol, Zinkhydrat und Grubengas:



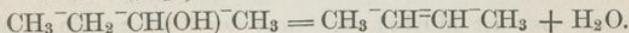
Dieser Alkohol stellt eine ölige, bei gewöhnlicher Temperatur zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit von charakteristischem, campherartigem Geruch dar, die bei 82° siedet. Er zerfällt leicht in Pseudobutylen $\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ und Wasser. Bei der Oxydation giebt er hauptsächlich Essigsäure und Propionsäure neben Kohlensäure, d. h. oxydirter Ameisensäure.

Wir haben jetzt drei Arten von Alkoholen kennen gelernt. Die einen, die eigentlichen oder primären Alkohole, geben beim Oxydiren einen Aldehyd und eine Säure, ihr Hydroxyl ersetzt das H eines CH₃, so dass noch zwei H oxydirt werden können. Zu dieser Klasse gehören alle normalen Alkohole, ferner der Isobutylalkohol.

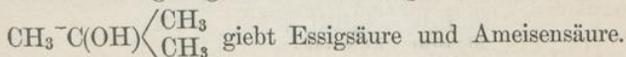
Die zweite Gattung von Alkoholen umfasst diejenigen, welche ihr Hydroxyl an der Stelle eines H in einem CH_2 besitzen, sie haben nur noch ein oxydirbares H, sie geben also bei der Oxydation keinen Aldehyd und keine Säure, sondern im ersten Stadium ein Keton, und zerfallen bei fortschreitender Oxydation in Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalt; ihr Molecül zerbricht und zwar an dem Kohlenstoff, an welchem das Hydroxyl gelagert ist:



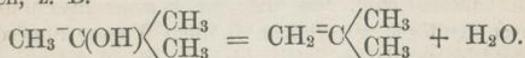
Sie heissen secundäre Alkohole. Zu ihnen gehört der Isopropylalkohol und der secundäre Butylalkohol. Sie spalten leicht Wasser ab und geben einen Kohlenwasserstoff der Formel C_nH_{2n} , z. B.



Die dritte Klasse von Alkoholen endlich, die tertiären Alkohole, begreift in sich alle diejenigen Alkohole, deren Hydroxyl den Wasserstoff eines CH vertritt, sie besitzen an dem hydroxylierten Kohlenstoff keinen oxydirbaren Wasserstoff mehr, zerfallen also schon im ersten Stadium der Oxydation in Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalte:



Auch die tertiären Alkohole zeigen das Bestreben, Wasser abzuspalten und Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} zu erzeugen, z. B.



Es versteht sich von selbst, dass bei den secundären und tertiären Alkoholen alle anderen Affinitäten des hydroxylierten Kohlenstoffs durch Kohlenwasserstoffreste gesättigt sein müssen:

CH(OH) bindet zwei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität;

C(OH) bindet drei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität.

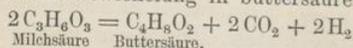
Die isomeren Alkohole können in einander übergeführt werden, und zwar primäre in secundäre, diese in tertiäre, ja sogar zuweilen ein primärer in einen anderen mit ihm gleich zusammengesetzten primären Alkohol.

Unter den vier beschriebenen Butylalkoholen sind nur zwei, von denen sich Aldehyde herleiten, und zwar der normale Butylalkohol,

von welchem der normale Butyraldehyd, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$ (eine aldehydartig riechende, bei 75° siedende Flüssigkeit), und der Isobutylalkohol, von welchem der Isobutyraldehyd, $\text{CH}_3\text{-CH}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}\right.$ (ähnlich dem anderen Aldehyd, siedet bei 61°), erhalten werden kann. Vom secundären Butylalkohol leitet sich ein Keton her, Methyl-Aethylketon, $\text{CO}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}\right.$ (ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 81° siedet), während vom tertiären Alkohol kein Oxydationsproduct mit 4 Kohlenstoffatomen möglich ist. Die beiden Aldehyde geben dann bei weiterer Oxydation zwei isomere einbasische Säuren, die Buttersäure und die Isobuttersäure.

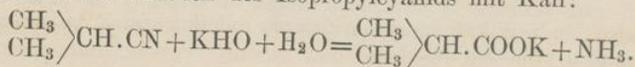
Buttersäure, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ oder $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Die Buttersäure kommt neben anderen Säuren als Glycerinäther (Butyrin) in der Butter vor. Sie kommt ferner vor im Schweiß, in der Flüssigkeit der Muskeln und im Johannisbrot. Sie entsteht bei der Milchsäuregärung des Zuckers, findet sich daher im Sauerkraut, in den sauren Gurken etc. Ferner entsteht sie bei der Oxydation des normalen Butylalkohols.

Sie wird durch Gährenlassen des Zuckers dargestellt. Zucker wird mit Kreide, faulem Käse und Wasser angerührt mehrere Wochen bei 30–35° stehen gelassen. Anfangs bildet sich milchsaurer Kalk, der aber bei fortschreitender Gärung unter Wasserstoff- und Kohlensäureentwicklung in buttersauren Kalk übergeht:



Die Buttersäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, der Essigsäure ähnlich riechend und bei 163.5° siedend. Wenn sie eine Spur Ammoniak enthält, so wird ihr Geruch widerlich schweissartig. Sie ist mit Wasser mischbar, wird aber durch Auflösen von Salzen in dem Wasser abgeschieden. Ihre Salze krystallisiren. Sie bildet mit essigsauren Salzen Doppelverbindungen, in denen 1 Molecül buttersaures Salz mit 1 Molecül essigsauren Salzes vereinigt ist.

Isobuttersäure, $\text{CH}_3\left\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right.\text{CH.CO}_2\text{H}$ oder $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Die Isobuttersäure entsteht durch Oxydation des Isobutylalkohols, ferner durch Kochen des Isopropyleyanids mit Kali:



In ihren Eigenschaften ist sie der Buttersäure ähnlich, siedet aber schon bei 154°. Ihr Kalksalz und ihr Bleisalz

unterscheiden sich namentlich von denen der Buttersäure. Buttersaurer Kalk ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, isobuttersaurer Kalk in heissem leichter als in kaltem; buttersaures Blei krystallisirt, isobuttersaures Blei erstarrt zu einer harzähnlichen amorphen Masse.

Aus den beiden Butylwasserstoffen lassen sich theoretisch 6 Glycole herleiten:

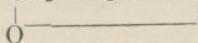
- 1) $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$; 2) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$;
 3) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$; 4) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$;
 5) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$; 6) $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH}) \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$.

Von diesen sechs sind bekannt der zweite (Sdp. 204°) der dritte (Sdp. 192°), der vierte (Sdp. 184°) und der sechste (Sdp. 178°).

Von den 5 theoretisch möglichen Butylglycolsäuren oder Oxybuttersäuren sind vier bekannt. Die α -Oxybuttersäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die β -Oxybuttersäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und die γ -Oxybuttersäure $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, endlich die Oxyisobuttersäure $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

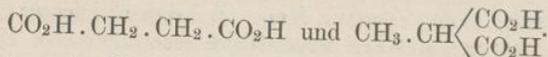
Die eben erwähnte Bezeichnung α -, β -, γ - etc. benutzt man allgemein, um die gegenseitige Stellung zweier Radicale in einer complicirteren Verbindung kenntlich zu machen. Befinden sich dieselben an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, so sind sie in der α -Stellung (wie es bei der α -Oxybuttersäure der Fall ist), sind die mit den Radicalen verbundenen Kohlenstoffatome durch ein Kohlenstoffatom getrennt, so bezeichnet man die Verbindung als β -Verbindung, sind dieselben durch zwei Kohlenstoffatome getrennt, so wird die Verbindung als γ -Verbindung bezeichnet etc.

Bei allen Oxysäuren, in welchen das Hydroxyl zur Carboxylgruppe in der γ -Stellung sich befindet, also z. B. bei der γ -Oxybuttersäure, findet sehr leicht Wasserabspaltung statt, und es entsteht eine neutrale Verbindung, ein Lacton. So liefert die γ -Oxybuttersäure $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ das Butyrolacton $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$. Durch



Kochen mit Alkalien gehen die Lactone unter Wasseraufnahme in die entsprechenden Oxysäuren über, andererseits verwandeln sich die Oxysäuren beim Erwärmen mit Säuren in ihre Lactone.

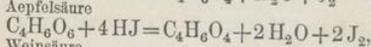
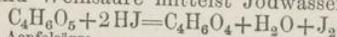
Ferner sind beide möglichen Dicarbonsäuren in der C₄-Reihe bekannt:



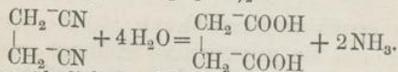
Der ersten Formel entspricht die Bernsteinsäure, der zweiten die Isobernsteinsäure oder Aethylidenbernsteinsäure.

Bernsteinsäure, Succinylsäure, *Acidum succinicum*, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ oder C₄H₆O₄, findet sich fertig gebildet im Bernstein, in manchen Pflanzen und im thierischen Organismus.

Sie entsteht in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers, ferner durch Reduction der gleich zu erwähnenden Aepfelsäure und Weinsäure mittelst Jodwasserstoffsäure:



endlich aus Aethylencyanid C₂H₄(CN)₂:



Sie wird gewöhnlich durch Destillation des Bernsteins dargestellt.

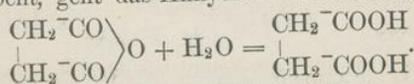
Die Bernsteinsäure krystallisirt in monosymmetrischen Prismen, schmilzt bei 180°, siedet unter theilweiser Anhydridbildung bei 235° und ist in Wasser und heissem Alkohol löslich. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Sie ist eine zweibasische Säure, welche mit Basen zwei Reihen von Salzen, von denen die der Alkalien in Wasser leicht, die der anderen Metalle schwer oder gar nicht löslich sind, bildet.

Mit Phosphorpentachlorid liefert sie Succinylchlorid $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{COCl} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{COCl} \end{array}$, eine ölige, bei 190° siedende, durch Wasser zersetzbare, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche mit Ammoniak Succinamid, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CONH}_2 \end{array}$, erzeugt.

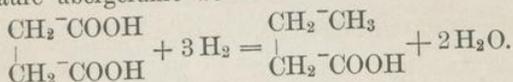
Das Succinamid krystallisirt in weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, spaltet beim Erhitzen Ammoniak ab und giebt Succinimid $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \end{array} \rangle \text{NH}$, welches gleichfalls in farblosen Nadeln mit 1 Mol. H₂O krystallisirt, bei 125° schmilzt und bei 287° siedet.

Brom wirkt auf Bernsteinsäure ein, indem es Wasserstoff austauscht. So ist eine Monobrombernsteinsäure: $C_2H_3Br(CO_2H)_2$, eine warzenförmig krystallisirende Substanz, und eine Dibrombernsteinsäure, $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, ebenfalls ein krystallinischer Körper, auf diesem Wege dargestellt worden.

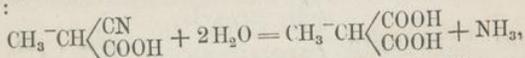
Durch wiederholte Destillation geht die Bernsteinsäure in Bernsteinsäureanhydrid über: $\left. \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array} \right\} O$, farblose Krystalle, die bei 120° schmelzen und bei 250° sieden. Mit Wasser gekocht, geht das Anhydrid wieder in die Säure über:



Durch Reduction kann die Bernsteinsäure in normale Buttersäure übergeführt werden:



Isobernsteinsäure, Aethylidenbernsteinsäure, $CH_3-CH \begin{array}{l} \langle COOH \\ \langle COOH \end{array}$ oder $C_4H_6O_4$, ist aus Cyanpropionsäure dargestellt worden:



bildet bei 130° schmelzende Krystalle und ist in Wasser löslicher als die gewöhnliche Bernsteinsäure. Bei 150° zerfällt sie in Propionsäure und Kohlensäure.

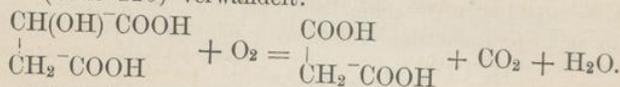
In den beiden CH_2 der gewöhnlichen Bernsteinsäure können die Wasserstoffe noch durch Hydroxyle ersetzt werden, und man erhält so eine Reihe von Dicarbonsäuren mit höherem Sauerstoffgehalt als die Bernsteinsäure besitzt.

Aepfelsäure, *Acidum malicum*, $\begin{array}{l} CH(OH)-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$ oder

$C_4H_6O_5$. Die Aepfelsäure kommt in vielen sauren Früchten (sauren Aepfeln, Stachelbeeren, Vogelbeeren) vor und kann aus der Bernsteinsäure durch Kochen der Brombernsteinsäure mit Silberoxyd, und aus der Weinsäure durch Erhitzen derselben mit Jodwasserstoffsäure dargestellt werden.

Sie wird gewöhnlich aus dem Saft der Vogelbeeren dargestellt.

Sie bildet eine schwierig krystallisirende feste Masse, die an der Luft zerfließt, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, bei 100° schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt. Sie ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen. Zur Bernsteinsäure steht sie in derselben Beziehung, wie die Glycolsäure zur Essigsäure, und wird durch Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure übergeführt. Mit chromsaurem Kalium digerirt wird sie unter Kohlensäureabspaltung in Malonsäure (Seite 120) verwandelt:

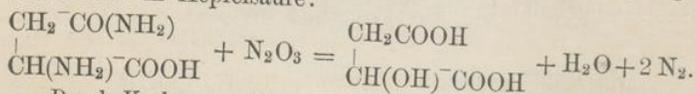


Mit Hefe zusammengebracht erleidet sie eine eigenthümliche Gährung und liefert Bernsteinsäure, Essigsäure und Buttersäure.

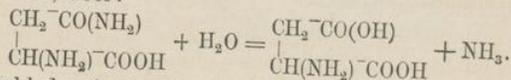
Die natürlich vorkommende Aepfelsäure dreht die Polarisations-ebene nach links. Die künstlich aus Bernsteinsäure dargestellte ist optisch unwirksam, kann aber in optisch active Säure übergeführt werden. Wir werden diesen physikalischen Unterschied bei chemischer Identität in schärferer Weise bei der Weinsäure kennen lernen.

Eine Amidverbindung der Aepfelsäure ist erwähnenswerth: das Asparagin, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO(NH}_2\text{)} \\ | \\ \text{CH(NH}_2\text{)-COOH} \end{array}$ oder C₄H₈N₂O₃.

Es kommt in den Spargeln, dem Süssholz und in den Keimen vieler Pflanzen vor, krystallisirt mit 1 H₂O in wasserhellen Prismen, ist löslich in Wasser und verbindet sich sowohl mit Säuren wie mit Basen. In Berührung mit faulenden Körpern geht es in Bernsteinsäure über, durch salpetrige Säure aber in Aepfelsäure:



Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien tauscht es ein Amid gegen Hydroxyl aus und geht in Asparaginsäure, Amidobernsteinsäure, über:



Sowohl das Asparagin wie die Asparaginsäure drehen, wenn sie gelöst sind, die Polarisations-ebene.

Aus der gebromten Isobernsteinsäure ist mittelst Silberoxyd die Isoäpfelsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \begin{matrix} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ dargestellt worden.

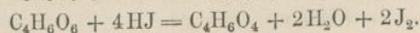
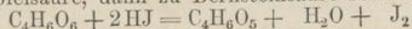
Weinsäure, *Acidum tartaricum*, $\begin{matrix} \text{CH}(\text{OH})^- \text{COOH} \\ \text{CH}(\text{OH})^- \text{COOH} \end{matrix}$ oder $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Die Weinsäure kommt in verschiedenen Früchten, namentlich in den Trauben vor. Sie entsteht durch Oxydation des Milchzuckers, ferner aus der Bibrombernsteinsäure beim Kochen derselben mit Silberoxyd.

Beim Lagern junger Weine setzt sich an die Wände der Fässer eine dicke Kruste an, welche das saure Kaliumsalz der Weinsäure und das Kalksalz derselben ist. Im Most waren beide gelöst, aber durch die fortschreitende Gärung des Mostes wird der Wein alkoholreicher, und beide Salze werden dadurch aus dem Wein gefällt. Dieser Absatz des Weines heisst roher Weinstein und liefert das Material zur Darstellung der Weinsäure.

Die Weinsäure krystallisirt in monosymmetrischen Prismen, ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich, ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen. Sie schmeckt stark sauer. An der Luft erhitzt verbreitet sie den Geruch nach verbranntem Zucker. In wässriger Lösung besitzt sie (und ihre Salze) die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts zu drehen.

Bei 135° schmilzt sie, ist aber nach dem Erkalten eine gummiartige Masse (Metaweinsäure), deren Salze beim Kochen mit Wasser sich wieder in gewöhnliche weinsäure Salze umwandeln. Beim Erhitzen auf 150° spaltet sie Wasser ab und verwandelt sich in Diweinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_{11}$, eine amorphe, zerfliessliche Masse. Beim weiteren Erhitzen auf 180° spaltet sie noch mehr Wasser ab und liefert sog. Weinsäureanhydrid oder Tartrelsäure, $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_{10}$. Trocken der Destillation unterworfen, zersetzt sie sich und liefert eine grosse Anzahl von Producten, unter denen wir hier die Brenzweinsäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, und Brenztraubensäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ hervorheben. Mit conc. Salpetersäure liefert sie den Salpetersäureäther, Nitroweinsäure genannt $\begin{matrix} \text{CH}(\text{ONO}_2)^- \text{COOH} \\ \text{CH}(\text{ONO}_2)^- \text{COOH} \end{matrix}$, die beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung in Kohlensäure, Salpetersäureanhydrid und Tartronsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$, (s. S. 123) zerfällt.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Weinsäure zuerst zu Äpfelsäure, dann zu Bernsteinsäure reducirt:



Von den Salzen sind hervorzuheben:

Saures weinsaures Kalium, auch **Weinstein** genannt, *Tartarus*, $C_4H_5KO_6$, ein in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, das deshalb für die Weinsäure charakteristisch ist.

Saures weinsaures Ammonium, $C_4H_5(NH_4)O_6$, ebenfalls ein in Wasser schwer lösliches Salz. Das neutrale Salz ist leicht löslich.

Neutrales weinsaures Kalium, *Kali tartaricum*, $C_4H_4K_2O_6$, in Wasser leicht lösliche Krystalle bildend. Durch Säuren wird dieses Salz in das saure Salz verwandelt.

Weinsaures Kalium-Natrium, $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$, Seignettesalz, *Tartarus natronatus*, durch Sättigen von Weinstein mit kohlensaurem Natrium darzustellen, bildet grosse, wasserhelle, rhombische Säulen, die in Wasser leicht löslich sind.

Weinsaurer Kalk, $C_4H_4CaO_4 + 4H_2O$, eine in kaltem Wasser fast unlösliche Verbindung, die in kalter Kalilauge löslich ist, durch Kochen aber wieder abgeschieden wird. Dieses Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für Weinsäure und dient als Erkennungsmittel derselben.

Weinsaures Antimonyl-Kalium, $C_4H_4K(SbO)O_6 + \frac{1}{2}H_2O$, Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*, wird durch Kochen von Weinstein mit Antimonoxyd dargestellt, bildet farblose, rhombische Octaëder und Tetraëder, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind, und wirkt brechen-erregend. Bei 200° spaltet es ein Molecül Wasser ab und liefert die Verbindung $C_4H_2KSbO_6$.

Im Brechweinstein sind die beiden Carboxyl-Wasserstoffatome ersetzt, das eine durch K, das andere durch die Gruppe SbO, Antimonyl.

Physicalisch lassen sich vier Modificationen der Weinsäure unterscheiden, die jedoch in ihren chemischen Eigenschaften wenig verschieden sind:

1) Die inactive Weinsäure. Sie wirkt nicht auf polarisirtes Licht.

(Die aus Dibrombernsteinsäure dargestellte Weinsäure ist inactive Weinsäure.) Sie entsteht ferner bei der Oxydation von Sorbin und ausserdem neben Traubensäure beim Erhitzen der gewöhnlichen Weinsäure mit Wasser auf 165°. Andererseits geht sie beim Erhitzen mit Wasser auf 175° zum Theil in Traubensäure

über. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, und auch ihr saures Kaliumsalz ist leicht löslich.

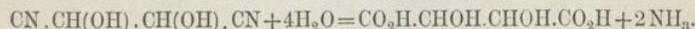
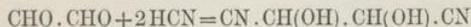
2) Die Traubensäure. Diese wirkt zwar auch nicht auf polarisirtes Licht, kann aber in optisch wirksame Weinsäure übergeführt werden. Lässt man nämlich das Natrium-Ammoniumsalz derselben, $C_4H_4Na(NH_4)O_6$, krystallisiren, so entstehen zwei Gattungen sonst gleicher Krystalle, die sich von einander so unterscheiden, dass die eine Gattung genau das Spiegelbild der andern ist, namentlich dass eine hemiädrische Fläche bei den einen rechts, bei den anderen in gleicher Stellung links sich befindet. Trennt man jede Gattung durch Auslesen der Krystalle und stellt aus ihnen dann die freie Säure dar, so geben die einen

3) Die Rechtsweinsäure, welche die Polarisations-ebene nach rechts dreht, und die anderen

4) Die Linksweinsäure, welche die Polarisations-ebene um gleich viele Grade nach links dreht.

Die gewöhnliche Weinsäure ist Rechtsweinsäure, zuweilen ist neben ihr (als saures Kalium- und als Calciumsalz) die Traubensäure im Weinstein enthalten.

Die Traubensäure entsteht bei der Oxydation von Mannit, Dulcitol und Schleimsäure, ferner bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxal, wobei zuerst das Additionsproduct des Glyoxals mit der Blausäure sich bildet und dieses durch die Salzsäure zerlegt wird:



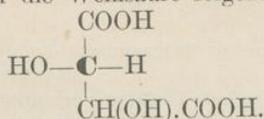
Sie entsteht endlich neben inactiver Weinsäure beim Erhitzen von Rechtsweinsäure mit Wasser auf 165° und krystallisirt mit $1H_2O$ in rhombischen, langsam verwitternden Prismen. Ihre Salze gleichen im Allgemeinen denen der Rechtsweinsäure.

Wie früher bei der Fleischmilchsäure (S. 120), bei der Aepfelsäure, beim Asparagin und bei der Asparaginsäure, lernen wir bei der Weinsäure die eigenthümliche Fähigkeit kennen, in flüssigem Zustande, also in irgend einer Flüssigkeit gelöst, auf polarisirtes Licht eine bestimmte Wirkung auszuüben, die Ebene desselben um eine gewisse Grösse entweder nach rechts oder nach links zu drehen. Die Grösse der Drehung ist abhängig von der Temperatur und der Concentration der Lösung. Wir werden später eine sehr grosse

Zahl organischer Verbindungen zu besprechen Gelegenheit haben, welche diese Fähigkeit besitzen, optisch activ sind. Aber es verdient erwähnt zu werden, dass alle Verbindungen welche in der Natur vorkommend optisch activ sind, oder welche aus activen Stoffen auf chemischem Wege dargestellt Drehungsvermögen besitzen, diese charakteristische Eigenschaft nicht zeigen, sobald sie aus optisch indifferenten Substanzen hergestellt werden. Allein wir haben soeben bei der „inactiven“ Weinsäure erfahren, dass es zuweilen durch chemische Operationen gelingt, derartige inactive Verbindungen in active überzuführen. Es ist nämlich in hohem Grade wahrscheinlich, dass einer jeden Substanz, welche die Polarisationsebene nach rechts zu drehen im Stande ist, eine chemisch gleiche entspricht, welche genau um ebenso viele Grade nach links dreht, und dass die synthetisch dargestellten und deshalb optisch inactiven Verbindungen aus gleichen Mengen rechts- und linksdrehender Verbindung bestehen, so dass die Wirkung der einen Hälfte auf das polarisirte Licht durch die gleich grosse nach entgegengesetzter Richtung wirkende Kraft der anderen Hälfte aufgehoben wird. In sehr vielen Fällen lässt sich mit Aufopferung eines Theils der Substanz aus derartigen „inactiven“ Verbindungen ein „activer“ Theil direct isoliren, wenn man nämlich die Verbindung unter geeigneten Bedingungen theilweise vergähren lässt. Es wird nämlich hierbei hauptsächlich entweder der rechtsdrehende, oder der linksdrehende Antheil zerstört und der noch intakt gebliebene Rest zeigt Drehungsvermögen.

Aber man hat noch eine weitere interessante Thatsache aufgefunden, welche alle optisch activen Substanzen gemeinsam haben, dass in ihnen nämlich wenigstens ein Kohlenstoffatom vorhanden ist, dessen vier Affinitäten durch vier verschiedene Radicale gesättigt sind. In der Fleischmilchsäure z. B. $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ ist das mittlere Kohlenstoffatom verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit CH_3 ; 4) mit CO_2H . In der Aepfelsäure z. B. $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ ist das dritte Kohlenstoffatom verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit CO_2H ; 4) mit $\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ also wiederum mit vier unter einander verschiedenen Radicalen. In der Weinsäure endlich $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ sind die beiden mittleren Kohlenstoffatome jedes mit vier verschiedenen Ra-

dicalen verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit CO₂H; 4) mit CH(OH).CO₂H. Noch klarer tritt dieser Umstand hervor, wenn wir die Weinsäure folgendermassen schreiben:



Ein derartiges Kohlenstoffatom, welches mit vier verschiedenen Radicalen verbunden ist, nennt man asymmetrischen Kohlenstoff. Alle optisch activen Verbindungen enthalten wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Sobald in einer optisch activen Verbindung durch irgend eine chemische Reaction die Asymmetrie des Kohlenstoffs vernichtet wird, ist die neu entstehende Verbindung optisch inactiv. Wenn z. B. in der Aepfelsäure CO₂H.CH₂.CH(OH)CO₂H das CH(OH) in CH₂ verwandelt wird, ist die Asymmetrie des Kohlenstoffs nicht mehr vorhanden, denn es sind mit ihm zwei H, zwei mit einander identische Atome vereinigt. Die entstehende Verbindung CO₂H.CH₂.CH₂.CO₂H muss optisch inactiv sein.

Ein dreierwerthiger Alkohol der Butylreihe, das Butylglycerin, CH₃.CH(OH).CH(OH).CH₂OH, welches dem gewöhnlichen Glycerin sehr ähnlich ist, kann hier übergangen werden, wichtiger ist der sauerstoffreichste Alkohol dieser

Reihe, der Erythrit, $\begin{array}{c} \text{CH(OH)} \\ | \\ \text{CH(OH)-CH}_2\text{(OH)} \end{array}$ oder C₄H₁₀O₄. Er

kommt in der Natur vor, wird aus Erythrin, einem Bestandtheile einiger Flechtenstoffe, dargestellt und bildet grosse, wasserhelle, süss schmeckende Krystalle, die bei 120° schmelzen und in Wasser leicht löslich sind. Durch Salpetersäure wird ein dem Nitroglycerin analoger, heftig explodirender Körper gebildet, der Nithroerythrit, in welchem die vier Hydroxylwasserstoffe durch Salpetersäurereste ausgetauscht sind: C₄H₆(ONO₂)₄.

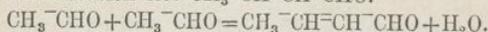
Durch Jodwasserstoffsäure wird Erythrit in secundäres Butyljodid übergeführt (wie Glycerin in Isopropyljodid), ferner kann er zu Erythritsäure, CH₂OH.CHOH.CHOH.CO₂H oxydirt werden.

Die Weinsäure könnte, obwohl sie noch nicht aus ihm dargestellt worden ist, als seine Dicarbonsäure betrachtet werden und hätte dann zu ihm dieselbe Beziehung, wie die Oxalsäure zum Glycol.

Noch sind einige sauerstoffhaltige Verbindungen der C₄-Reihe zu erwähnen, welche ungesättigte Verbindungen sind, und zu den entsprechenden Butylverbindungen in derselben Beziehung stehen, wie die Allylverbindungen zu den Propylkörpern: Crotonaldehyd und Crotonsäure:

Der Crotonaldehyd, C₄H₆O, ist vorzüglich aus dem gewöhnlichen Aldehyd C₂H₄O durch Condensation erhalten worden.

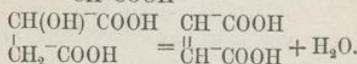
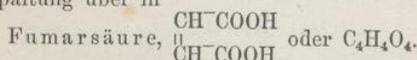
Seine Constitution ist: CH₃-CH=CH-CHO.



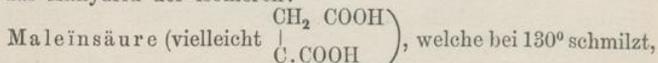
Er ist eine stechend riechende, bei 105° siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation erhält man daraus die Crotonsäure, CH₃-CH=CH-COOH oder C₄H₆O₂, eine bei 72° schmelzende, bei 184° siedende einbasische Säure, welche auch aus Cyanallyl C₃H₅CN und Kali erhalten werden kann.

Ausser dieser festen Crotonsäure sind noch bekannt: die Isocrotonsäure, wahrscheinlich ebenfalls CH₃.CH=CH.CO₂H, eine bei 172° destillirende Flüssigkeit, die schon bei der Destillation theilweise in feste Crotonsäure übergeht, ferner eine bei 182° siedende, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure CH₂=CH.CH₂.CO₂H und die Methacrylsäure CH₂=C.(CH₃).CO₂H, welche bei 160° siedet und bei 16° erstarrt.

Erhitzt man Aepfelsäure auf 150°, so geht sie unter Wasserabspaltung über in



Die Fumarsäure kommt in manchen Pflanzen vor (im isländischen Moos, im *fumaria officinalis*). Sie ist eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Bei 200° ist sie flüchtig, geht aber dabei über in das Anhydrid der isomeren:



leicht löslich in Wasser ist und längere Zeit auf 130° erhitzt, sich wieder in Fumarsäure zurückverwandelt. Beide Säuren gehen durch Reduction in Bernsteinsäure über. Diese beiden Säuren

zeichnen sich also gleichfalls durch ihren Mindergehalt an Wasserstoff aus.

Von anderen Verbindungen in dieser Gruppe wollen wir nur noch anführen

das Butylamin, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\text{NH}_2)$ oder $\text{C}_4\text{H}_9(\text{NH}_2)$, das bei 75° siedet, und

das Isobutylamin, $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ oder $\text{C}_4\text{H}_9(\text{NH}_2)$,

das bei 70° siedet.

Beide Flüssigkeiten haben ammoniakalischen Geruch und basische Eigenschaften, sie bilden mit Säuren krystallisierende Salze.