

Dritter Abschnitt.

Mehratomige Säureradiale ohne nachgewiesene correspondirende Alkoholradiale.

A. Zweiatomige Radiale.

Nach ihrem Kohlenstoffgehalte geordnet, handeln wir in dieser Unterabtheilung die Verbindungen nachstehender Radiale ab:

Mesoxalyl	$C_6^{II} O_6$
Mellithyl	$C_8^{II} O_4$
Malyl	$C_8 \overset{II}{H}_4 O_6$
Fumaryl	$C_8 \overset{II}{H}_2 O_4$
Tartryl	$C_8 \overset{II}{H}_4 O_8$
Krokonyl	$C_{10}^{II} O_6$
Mucyl	$C_{12} \overset{II}{H}_8 O_{12}$
Salicyl	$C_{14} \overset{II}{H}_4 O_2$
Chinyl	$C_{14} \overset{II}{H}_{10} O_8$

Die Säuren dieser Radiale sind folgende:

Mesoxalsäure	$C_6 H_2 O_{10}$
Mellithsäure	$C_8 H_2 O_8$
Aepfelsäure	$C_8 H_6 O_{10}$
Fumarsäure	$C_8 H_4 O_8$
Weinsäure	$C_8 H_6 O_{12}$
Krokonsäure	$C_{10} H_2 O_{10}$
Schleimsäure	$C_{12} H_{10} O_{16}$
Salicylsäure	$C_{14} H_6 O_6$
Chinasäure	$C_{14} H_{12} O_{14}$

M e s o x a l y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



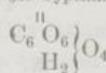
Dieses Radical ist in der Mesoxalsäure enthalten, man nimmt es aber ausserdem auch wohl noch im Alloxan, Alloxantin, der Alloxan- und Purpursäure an, Verbindungen, die so wie die Mesoxalsäure selbst Oxydationsproducte der später abzuhandelnden Harnsäure darstellen. Wir werden diese Verbindungen der Uebersichtlichkeit halber mit der Harnsäure, aus der sie stammen, zusammenstellen. Die

Mesoxalsäure.

Nach der Radicaltheorie:



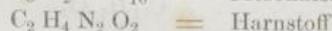
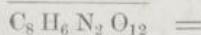
Nach der Typentheorie:

Mesoxal-
säure.

Ist krystallisirbar, in Wasser leicht löslich, reagirt in Lösung stark sauer, und bildet mit den Basen Salze, von denen übrigens nur die neutralen dargestellt sind.

Der mesoxalsaure Baryt $C_6^{\text{II}} O_6 \} O_4 + 2 aq.$ entsteht beim Kochen des alloxansauren Baryts und stellt krystallinische Krusten dar.

Man erhält die Mesoxalsäure durch Kochen alloxansaurer Salze in concentrirten Lösungen, wobei gleichzeitig Harnstoff gebildet wird.



M e l l i t h y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Von den Verbindungen dieses Radicals führen wir folgende an:

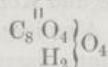
Mellithsäure.

Syn. Honigsteinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Weisse feine seidenglänzende, sehr sauer schmeckende Nadeln, die in höherer Temperatur schmelzen, und der trockenen Destillation unterworfen in Pyromellithsäure übergehen. Die Mellithsäure ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, und wird weder von Salpetersäure noch von Schwefelsäure zersetzt.

Mellithsäure.

Mit den Basen bildet sie neutrale und saure Salze.

Das neutrale mellithsaure Ammoniumoxyd $C_8^H O_4 \left. \begin{array}{l} \\ (NH_4)_2 \end{array} \right\} O_4 + 6 aq.$ erhält man aus dem Honigstein durch Behandlung desselben mit kohlen-saurem Ammoniak. Es zeigt bei dem Krystallisiren zwei verschiedene, dem rhombischen System angehörende Formen, die sich auch dadurch von einander unterscheiden, dass die Krystalle der einen Form, so wie man sie aus der Mutterlauge herausnimmt, ihr Krystallwasser verlieren und dadurch undurchsichtig werden, während die der anderen ihr Krystallwasser nur sehr allmählich verlieren.

Mellithsaures Ammoniak.

Mellithsaure Thonerde findet sich in der Natur in einem in Braunkohlenlagern, namentlich in Thüringen, vorkommenden Minerale: dem Honigstein. Der Honigstein stellt durchscheinende honiggelbe wohlausgebildete Krystalle dar, die beim Reiben elektrisch werden. Der Honigstein wird durch Alkalien unter Abscheidung von Thonerde zersetzt.

Mellithsaure Thonerde bildet das Mineral Honigstein.

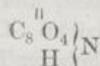
Man erhält die Mellithsäure durch Kochen des Honigsteins mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammoniak, wobei sich unter Abscheidung von Thonerde mellithsaures Ammoniak bildet. Man dampft dieses unter Zusatz von Ammoniak zur Krystallisation ein, fällt mit salpeter-saurem Silberoxyd die Lösung des Ammoniaksalzes, und zersetzt das Silbersalz durch Salzsäure.

Von sonstigen Verbindungen der Mellithsäure ist eine

Aethylmellithsäure $H. C_4^H_5 \left. \begin{array}{l} C_8^H O_4 \\ \\ \end{array} \right\} O_4$ dargestellt.

Mellithimid.

Syn. Mellimid, Paramid.



Bildet sich beim Erhitzen des neutralen mellithsauren Ammoniaks

Mellithimid.

neben dem Ammoniaksalz einer eigenthümlichen Säure: der Euchronsäure.

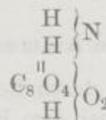
Weisse, geruch- und geschmacklose Masse, die in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und Königswasser unlöslich ist, sich aber in heisser Schwefelsäure und Alkalien ohne Veränderung löst, sonach eine sehr beständige Verbindung darstellt.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht das Mellithimid in saures mellithsaures Ammoniumoxyd über.

Die bei dem Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks neben dem Mellithimid sich bildende

Euchron-
säure.

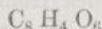
Euchronsäure wäre nach einigen Chemikern die Aminsäure des Mellithyls, und hätte demnach die Formel:



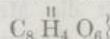
Sie stellt kleine, sauer reagirende, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen dar. Bringt man die Lösung der Euchronsäure mit metallischem Zink zusammen, so setzt sich darauf eine Substanz von schönblauer Farbe ab, die bei der geringsten Erwärmung weiss wird, indem sie sich wieder in Euchronsäure verwandelt. Diese blaue Substanz bildet mit Kali und Ammoniak purpurfarbene, an der Luft sich entfärbende Lösungen.

M a l y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

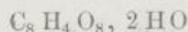


Die Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

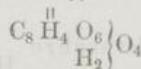
M a l y l s ä u r e.

Syn. Aepfelsäure.

Nach der Radicaltheorie:



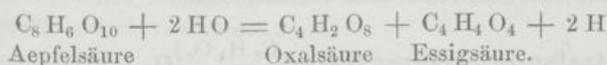
Nach der Typentheorie:



Aepfel-
säure.

Die Aepfelsäure krystallisirt nur schwierig in blumenkohlartig gruppirten Nadeln, die an der Luft alsbald wieder zerfliessen. Daher erscheint sie gewöhnlich als eine syrupartige, halbdurchsichtige sehr saure schmeckende Masse, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, und aus der Luft begierig Wasser anzieht. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 83° C., und zersetzt sich in höherer Temperatur; die Aepfelsäure ist demnach nicht flüchtig. Die wässrige Lösung lenkt die Polarisation-

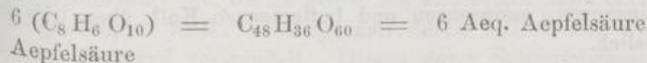
ebene nach links ab. Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure, Kalihydrat in Oxalsäure und Essigsäure, unter Freiwerden von Wasserstoffgas:



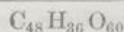
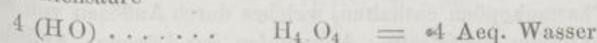
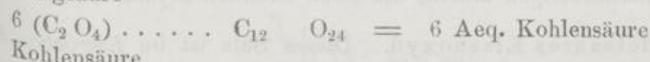
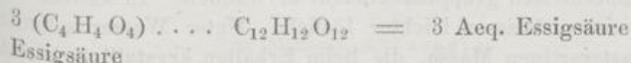
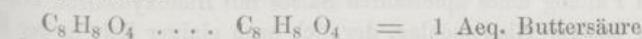
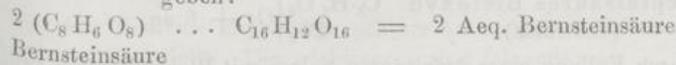
Fermente verwandeln sie in Bernsteinsäure, Buttersäure und Essigsäure, unter Entwicklung von Kohlensäuregas.

Gährung der Aepfelsäure.

Die Zersetzung könnte möglicher Weise in folgender Weise vor sich gehen:



geben:



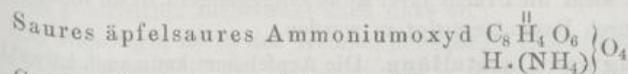
Dieses Verhalten der Aepfelsäure (des äpfelsauren Kalks) benutzt man zu einer vortheilhaften Darstellungsweise der Bernsteinsäure.

Durch Erhitzen der Aepfelsäure über 150° C. geht sie unter Verlust von Wasser in Fumarsäure über.

Saures chromsaures Kali erzeugt daraus neben anderen Producten Malonsäure (s. S. 388).

Mit Basen bildet die Aepfelsäure zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure, von welchen namentlich die ersteren leicht darstellbar sind. Beim Erhitzen über 200° C. verlieren die äpfelsauren Salze Wasser und gehen in fumarsaure Salze über.

Aepfelsaure Salze.



Saures äpfelsaures Ammoniak.

Grosse, schwere, wasserhelle, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche monoklinometrische Prismen. Ihre Lösung dreht die Polarisationsene nach links.

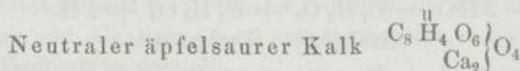


Saurer äpfelsaurer Kalk.

Rhombische, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen, unlöslich in Alkohol. Man erhält dieses Salz durch Auflösen des neu-

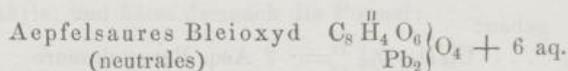
tralen Kalksalzes in Salpetersäure. Die aus Wasser sich ausscheidenden Krystalle zeigen niemals hemiëdrische Flächen, wohl aber die aus der Salpetersäure beim Erkalten sich ausscheidenden.

Neutraler
Äpfelsauer
Kalk.



Krystallisirt mit 4 Aeq. Krystallwasser in glänzenden grossen Schuppen, mit 2 Aeq. Krystallwasser in weissen körnig-warzigen Massen. Mit Bierhefe und Wasser versetzt, geht dieses Salz bei mittlerer Temperatur in bernsteinsäuren, essigsäuren und buttersäuren Kalk über. Es ist in Wasser löslich.

Äpfel-
saurer
Bleioxyd.



Durch Fällung eines äpfelsäuren Salzes mit Bleioxydsalzen erhalten ein weisser käsiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit in concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt. In kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich. Unter Wasser schmilzt er zu einer pflasterartigen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Äpfel-
saurer
Eisen-
oxyd.

Äpfelsaures Eisenoxyd. Dieses Salz ist im *Extractum Ferri pomatum* der Pharmakopöen enthalten, welches durch Auflösen von reiner Eisenfeile in unreifem Äpfelsafts, Abdampfen der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser, und abermaliges Verdunsten bis zur Extractconsistenz dargestellt wird.

Auch einige Methyl- und Aethyläther und Aethersäuren der Äpfelsäure sind dargestellt.

Vorkom-
men.

Vorkommen. Die Äpfelsäure gehört zu den verbreitetsten Säuren des Pflanzenreiches. Von anderen Pflanzensäuren begleitet, findet sie sich in vielen fleischigen Früchten, den Äpfeln, den Vogelbeeren, dem Saft der Schlehen, des Sauerdorns, des Hollunders; sie ist im Hauslauch, in den Zwetschen, Kirschen, Johannis-, Stachel- und Himbeeren und noch in vielen anderen Pflanzen in grösserer oder geringerer Menge enthalten. Ueberall ist sie als meist saures Kali- oder Kalksalz enthalten, je mehr die Frucht ihrer Reife entgegengeht, desto mehr scheidet die Säure durch Basen gesättigt zu werden.

Bildung
und Dar-
stellung.

Bildung und Darstellung. Die Äpfelsäure kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar aus ihrem natürlich vorkommenden Amide dem Asparagin (s. unten) durch Behandlung desselben mit salpetriger Säure. Die so künstlich erhaltene Äpfelsäure weicht aber in ihren Eigenschaften von der durch den Lebensprocess erzeugten in mehreren Punkten ab. Die natürlich vorkommende Äpfelsäure lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, ist laevogyr, wie man dies auch wohl auszudrücken pflegt, die künstlich dargestellte ist optisch unwirksam, d. h. sie lenkt nicht ab. Auch Krystallform und Schmelzpunkt

Die Äpfel-
säure ist
aus Aspa-
ragin
künstlich
darstell-
bar.

Die künst-
lich darge-
stellte
Säure und
ihre Salze
sind optisch
un-
wirksam.

der künst-
lichen Sä-
ren
sind eben

Am
aus aucup-
tigt densel-
äpfelsäure
dünnere Sä-
sauren äpf-
äpfelsäure
legt, liefe
Von
oxydderiv

Glän-
zloslich in
Aether.

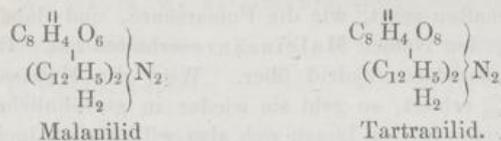
Basen un-
Mit
laminensäure
Durch
Äpfelsäure

Fern-
lenkt den

Das
in der Äpfel-
in den Blät-
Letzteren
und durch
dampft.

Das
künstliche
diese Kry-
nach links

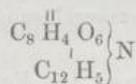
durch Aufnahme von 2 Aeq. O in das Radical der Weinsäure: Tartryl $C_8H_4O_8$, über:



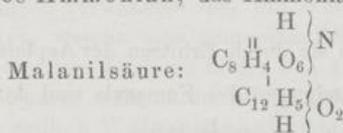
Man erhält das Malanilid durch Erhitzen der Aepfelsäure mit Phenylamin neben

Malylphenylimid.

Syn. Malanil.



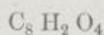
Bei 170° C. schmelzende, sublimirbare, in Wasser lösliche Krystall-Malanil.
nadeln. Durch Kochen mit wässrigem Ammoniak verwandelt es sich
in malanilsaures Ammoniak, das Ammoniaksalz der



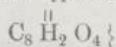
Malaminsäure oder Asparaginsäure, in der 1 Aeq. H durch Phenyl substituirt ist.

F u m a r y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

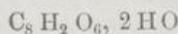


Dieses Radical steht zum Malyl in einer einfachen Beziehung: es enthält 2 Aeq. HO, d. h. H und O weniger, und in der That entsteht seine wichtigste Verbindung, die Fumarsäure, aus der Aepfelsäure durch Wasserverlust beim Erhitzen.

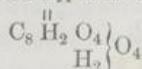
Fumarsäure.

Syn. Flechtensäure, Boletsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Breite gestreifte, sehr sauer schmeckende Prismen, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, beim Erhitzen auf 200° C. Fumar-säure

verwandelt sich beim Erhitzen in die isomere Maleinsäure, und diese kann wieder in Fumarsäure übergeführt werden.

Fumarsäure Salze.

verflüchtigt sich die Fumarsäure, ohne vorher zu schmelzen, und verwandelt sich dabei in eine Säure, die zwar gleiche Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften zeigt, wie die Fumarsäure, und daher auch einen andern Namen, den Namen Maleinsäure erhalten hat. Diese geht bei 160° C. in Fumarsäureanhydrid über. Wird die Maleinsäure längere Zeit auf 130° C. erhitzt, so geht sie wieder in gewöhnliche Fumarsäure über. Diese beiden Säuren lassen sich also willkürlich ineinander überführen. Die Fumarsäure ist optisch unwirksam. Durch Fermente wird sie in Bernsteinsäure verwandelt.

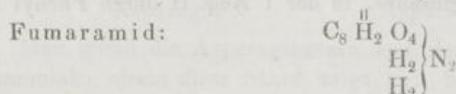
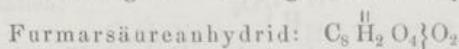
Die Fumarsäure bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Das in Wasser unlösliche neutrale Silbersalz explodiert beim Erhitzen wie Schießpulver. Wegen der Unlöslichkeit dieses Salzes entsteht auch noch in sehr verdünnten Fumarsäurelösungen durch Silbersalze ein Niederschlag.

Vorkommen und Bildung. Die Fumarsäure ist eine im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Säure. Sie ist nachgewiesen in *Fumaria officinalis* und anderen Fumariaarten, in *Corydalis bulbosa*, in vielen Flechten (daher der Name Flechtensäure) und Pilzen, namentlich den Champignons.

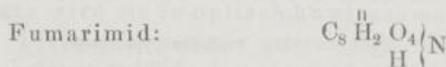
Künstlich erhält man sie durch Erhitzen der Aepfelsäure auf 150° C.

Künstlich erhält man sie durch Erhitzen der Aepfelsäure auf 150° C.

Von sonstigen Verbindungen des Fumaryls sind dargestellt:



und



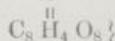
Sie bieten kein weiteres Interesse dar.

Tartryl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

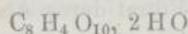


Diese Atomgruppe nimmt man als Radical in einer der praktisch wichtigsten organischen Säuren: der Weinsäure, und in mehreren Derivaten derselben an.

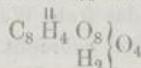
Tartrylsäure.

Syn. Weinsäure, Weinsteinssäure, *Acidum tartaricum* (off.).

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Grosse farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinometrischen Systems, zuweilen mit hemiädrischen Flächen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Beim Erwärmen werden die Krystalle der Weinsäure elektrisch, und zwar findet sich an den entgegengesetzten Flächen entgegengesetzte Elektrizität.

Wein-
säure.

Die wässrige Lösung der Weinsäure schmeckt angenehm sauer, und zersetzt sich an der Luft allmählich unter Schimmelbildung. Den polarisirten Lichtstrahl lenkt sie nach rechts ab.

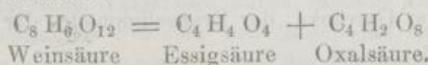
Ihre wässe-
rige Lö-
sung zer-
setzt sich
an der
Luft unter
Schimmel-
bildung.

Zwischen 170° und 180°C. schmilzt die Weinsäure, und erleidet bei weiterem Erhitzen eine Reihe von Veränderungen. An der Luft rasch erhitzt, verbrennt sie unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker.

Verände-
rungen
der Wein-
säure in
der Hitze:
Meta-
weinsäure,
Isowein-
säure,
Wein-
säurean-
hydrid,
Pyrowein-
und Trau-
bensäure.

Beim Erhitzen verwandelt sich die Weinsäure erst in die isomere Metaweinsäure, welche eine gummiähnliche zerfliessliche Masse darstellt, bei fortgesetztem Erhitzen bildet sich Isoweinsäure, deren neutrale Salze den sauren weinsäuren Salzen isomer sind, aber nicht krystallisiren, und endlich Weinsäureanhydrid. Bei noch höherer Hitze zersetzt sich auch das Letztere und es entstehen Pyroweinsäure und Pyrotraubensäure. Mit Ausnahme dieser Endproducte werden alle vorhergehenden Säuren beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wieder in Weinsäure zurückverwandelt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Weinsäure geradeauf in Essigsäure und Oxalsäure:



Weinsäure Essigsäure Oxalsäure.

Die Weinsäure ist eine der stärksten organischen Säuren.

Vorkommen. Die Weinsäure gehört zu den im Pflanzenreiche verbreiteteren organischen Säuren, und zwar findet sie sich theils im freien Zustande, theils in der Form saurer weinsäurer Salze, namentlich des Kali- und Kalksalzes im Traubensaft, reichlicher im unreifen als im reifen, in den unreifen Vogelbeeren, den Tamarinden, den Ananas, Gurken, manchen Knollen und Wurzeln u. a. m.

Vorkom-
men in der
Natur.

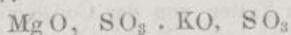
Sie wird immer aus dem Wein, in dem sie natürlich auch enthalten ist, dargestellt, wenn es sich um eine vortheilhafte Gewinnung derselben handelt, und zwar aus dem Weinstein, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Darstellung. Der Weinstein, saures weinsäures Kali wird mit kohlensaurem Kalk gekocht, wobei sich unlöslicher weinsäurer Kalk und neutrales weinsäures Kali bilden. Die Lösung des letzteren versetzt man

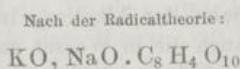
Darstel-
lung.

schen Wasseräquivalente durch zwei verschiedene Metalloxyde vertreten sind. Nach der Typentheorie sind in dem Molekül der Weinsäure in den Doppelsalzen die beiden typischen Wasserstoffäquivalente durch zwei verschiedene Metalle vertreten. Beispiele werden den Unterschied zwischen anorganischen Doppelsalzen wie sie gewöhnlich geschrieben werden, und zwischen den Doppelsalzen der Weinsäure nach der Radical- oder Typentheorie geschrieben, klar machen.

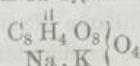
Die schwefelsaure Kali-Magnesia wird als eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurer Bittererde betrachtet, und demgemäss geschrieben:



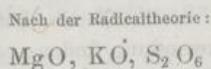
Das weinsaure Natron-Kali dagegen ist:



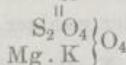
Nach der Typentheorie:



Verdoppelt man freilich die Formel der Schwefelsäure und schreibt sie $S_2 O_6$, dann fällt der Unterschied weg, denn dann ist das schwefelsaure Bittererde-Kali:



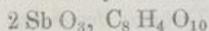
Nach der Typentheorie:



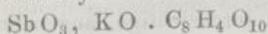
Eine eigenthümliche Schwierigkeit macht die Deutung der Salze der Weinsäure und organischer Säuren überhaupt mit Basen, welche mehr wie ein Aequivalent Sauerstoff enthalten, nach typischer Anschauung.

Nach der typischen Anschauung im Allgemeinen sind Salze Säuren, in welchen der typische Wasserstoff durch Metalle vertreten ist. Die typische Schreibweise der Formeln von Salzen mit Sesquioxyden und ähnlichen verlangt aber anzunehmen, dass der Wasserstoff unter Umständen nicht nur durch Metalle, sondern auch durch Oxyde vertreten werden kann. Beispiele werden dies anschaulich machen:

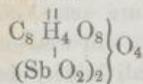
Das weinsaure Antimonoxyd schreibt die Radicaltheorie:



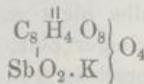
Das weinsaure Antimonoxyd-Kali oder den Brechweinstein:



Die Typentheorie muss aber die Existenz eines Radicals: des Antimonyls $Sb O_2$ annehmen, um diese Verbindungen in typischen Formeln auszudrücken:



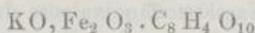
Weinsaures Antimonoxyd



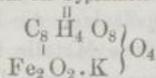
Weinsaures Antimonoxyd-Kali.

Das weinsaure Eisenoxyd- Kali schreiben Radical- und Typentheorie:

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Diese Erörterungen haben einerseits den Zweck, den Weg zum Verständniss der unten gebrauchten Formeln zu ebnen, die unvermittelt gegeben, den Anfänger verwirrend erscheinen müssten, und anderseits sollen sie zeigen, dass bei allen ihren sonstigen Vorzügen die Typentheorie gegenwärtig, mehr um die Consequenz im Ganzen einigermaassen zu retten, in gewissen Fällen von der Consequenz im Einzelnen abzugehen genöthigt ist.

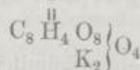
Die weinsauren Salze sind zum grossen Theil krystallisirbar. Leicht löslich in Wasser sind nur die neutralen Salze der Alkalien; in Natron- oder Kalilauge lösen sich meistens auch die in Wasser unlöslichen auf. Ihre verdünnten wässerigen Lösungen sind zum Schimmeln geneigt. Wie die freie Weinsäure, so lenken auch die wässerigen Lösungen der weinsauren Salze die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts ab. Bei der trockenen Destillation geben die weinsauren Salze ähnliche Producte wie die freie Weinsäure.

Von den weinsauren Salzen heben wir nachstehende hervor, die mehr oder weniger ausgedehnte ärztliche Anwendung finden:

Neutrales
weinsaures
Kali.

Neutrales weinsaures Kali.

Kali tartaricum. Tartarus tartarisatus.



Krystallisirt in wasserhellen Säulen des monoklinometrischen Systems, die hemiëdrisch ausgebildet sind; dieselben schmecken bitterlich-salzig, lösen sich in Wasser leicht, in Weingeist schwieriger auf. Alle Säuren, und namentlich Weinsäure, scheiden aus der Lösung des Salzes saures weinsaures Kali ab, daher man das Salz zweckmässig zur Entsäuerung der Weine anwendet.

Auch als Arzneimittel wird es gebraucht.

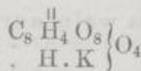
Man erhält dieses Salz durch Neutralisation des sauren weinsauren Kali's mit kohlen-saurem Kali.

Saures
weinsaures
Kali
(Weinstein).

Saures weinsaures Kali. Weinstein.

Kali bitartaricum. Tartarus depuratus.

Cremor Tartari.



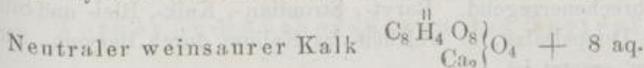
Harte, weisse, halbdurchsichtige, angenehm säuerlich schmeckende, monoklinometrische Krystalle; nur schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Auf der Schwerlöslichkeit dieses Salzes beruht es, dass wenn man zur Auflösung eines Kalisalzes, wenn dieselbe nicht zu verdünnt ist, Weinsäure setzt, sich sogleich, oder nach einiger Zeit, rascher beim Schütteln, ein weisser krystallinischer Niederschlag von saurem weinsaurem Kali bildet, dessen Entstehung für Kalisalze charakteristisch ist, und in der analytischen Chemie

zur Erkennung der Kalisalze dient. Beim Erhitzen verbrennt der Weinstein mit dem Geruche nach verbranntem Zucker und Hinterlassung einer Kohle, aus der Wasser reines kohlen-saures Kali auszieht. Hierauf beruht eine Darstellung reinen kohlen-sauren Kali's (*Kali carbonicum e Tartaro*). Der schwarze Fluss, ein Reductionsmittel der Metallurgen, ist verkohlter Weinstein: ein Gemenge von Kohle und kohlen-saurem Kali. Der weisse Fluss, ebenfalls ein Reductionsmittel, wird durch Verbrennung des Weinstein's unter Zusatz von Salpeter erhalten, und ist im Wesentlichen kohlen-saures Kali. Der Weinstein findet auch als Arzneimittel Anwendung.

Schwarzer und weisser Fluss.

Vorkommen und Darstellung. Das saure weinsaure Kali ist ein Bestandtheil vieler säuerlichen Früchte und Pflanzensäfte, insbesondere aber des Traubensaftes, aus welchem es in den Wein übergeht, und hier sich in dem Maasse, als beim Lagern desselben der Alkoholgehalt zunimmt, in Gestalt brauner Krusten an der Innenseite der Weinläs-ser absetzt. Dies ist der rohe Weinstein, der als solcher in den Handel gebracht, und in den Gewerben vielfach verwendet wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird daraus der reine Weinstein gewonnen.

Vorkommen und Darstellung des Weinstein's.

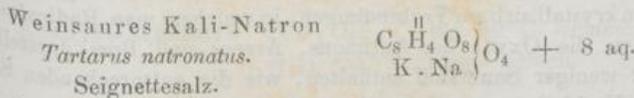


Neutraler weinsaure Kalk.

Weinsäure gibt mit Chlorcalcium und Kalkwasser einen krystallinischen Niederschlag von neutralem weinsaurem Kalk, der in Wasser kaum, in Säuren aber leicht löslich ist. Auch in Salmiak ist er löslich, nach einigem Stehen der Lösung scheidet er sich wieder zum Theil aus. In kalter Kalilauge ist der weinsaure Kalk ebenfalls leicht löslich, kocht man aber die Lösung, so scheidet sich der weinsaure Kalk als eine gallertige Masse aus. Dieses Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für die Weinsäure, und dient zur Unterscheidung derselben von anderen organischen Säuren.

Weinsaure Doppelsalze.

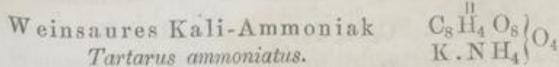
Weinsaure Doppelsalze.



Weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz).

Grosse, schöne, wasserhelle, wohlausgebildete, rhombische hemiëdrisch ausgebildete Säulen von bitterlich-salzigem Geschmack und sehr leicht in Wasser löslich.

Wird durch Neutralisation des Weinstein's mit kohlen-saurem Natron erhalten, und findet in der Medicin Anwendung.

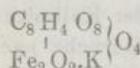


Weinsaures Kali-Ammoniak.

Grosse monoklinometrische, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren.

Weinsau-
res Eisen-
oxyd-
Kali.

Weinsaures Eisenoxyd-Kali

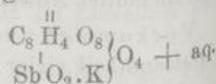


Glänzende schwarzbraune, bei durchfallendem Lichte rubinrothe Schuppen. Die Lösung des Salzes zersetzt sich beim Kochen. Wird durch Digestion von Eisenoxydhydrat mit Weinstein und Wasser dargestellt.

Das unter dem Namen: *Ferro-Kali tartaricum*, *Globuli martiales*, *Tartarus ferratus* oder *chalybeatus* bekannte pharmaceutische Präparat enthält als wesentlichen Bestandtheil diese Verbindung.

Weinsau-
res Anti-
monoxyd-
Kali
(Brech-
weinstein).

Weinsaures Antimonoxyd-Kali

Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*,
Tartarus emeticus.

Farblose, glänzende, zuweilen (fabrikmässig dargestellt) sehr grosse rhombische Octaëder, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser verlieren, undurchsichtig werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Die Krystalle lösen sich in 15 Thln. kaltem und in 2 Thln. kochendem Wasser. Die Lösung besitzt einen metallisch-ekelhaften Geschmack und wirkt brechenregend. Baryt-, Strontian-, Kalk-, Blei- und Silber-salze fällen Doppelsalze, in welchen das Kalium durch Baryum, Strontium u. s. w. ersetzt ist.

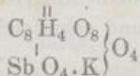
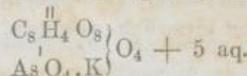
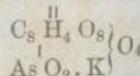
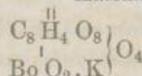
Bei 100° C. verlieren die Krystalle des Brechweinsteins 1 Aeq. Wasser, bei 200° C. aber noch weitere 2 Aequivalente, wobei demnach eine Zersetzung des Salzes selbst stattfindet. Bei dem Auflösen in Wasser erhält man aber wieder unveränderten Brechweinstein.

In grösseren Gaben ist der Brechweinstein ein heftiges Gift; in kleineren stellt er ein sehr häufig angewandtes Arzneimittel (je nach der Dosis *Emeticum* oder *Diaphoreticum*) dar.

Der Brechweinstein wird durch Kochen des gereinigten Weinstein mit Antimonoxyd dargestellt.

Verbin-
dungen
des Wein-
steins mit
Antimon-
säure,
Arsen-
säure,
arseniger
Säure und
Borsäure.

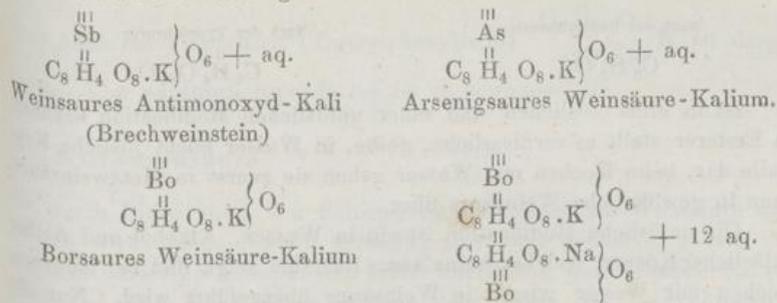
Wenn man Antimonsäure, Arsensäure, Arsenige Säure und Borsäure auf Weinstein einwirken lässt, so erhält man unter geeigneten Bedingungen krystallisirbare Verbindungen, in welchen man Radicale annehmen muss, die Oxyde des Antimons, Arsens und Bors darstellen, welche aber weniger Sauerstoff enthalten, wie die entsprechenden Säuren. Diese Verbindungen würden dann geschrieben:

Antimonsaures
Weinsäure-KaliumArsensaures Weinsäure-
KaliumArsenigaures
Weinsäure-Kalium

Borsaures Weinsäure-Kalium.

Nach einer anderen Ansicht wären diese merkwürdigen Verbindun-

gen vom Typus Wasser tertiäre Form abzuleiten und würden dann inclusive des Brechweinsteins geschrieben:

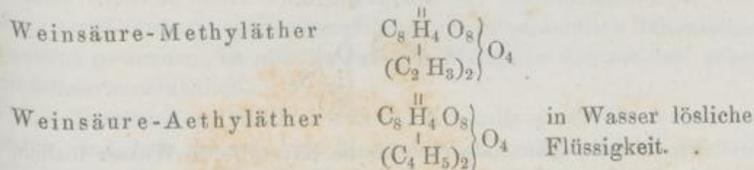


Die beiden letzteren Verbindungen sind je nach seiner Bereitung im Boraxweinstein, *Tartarus boraxatus*, *Cremor Tartari solubilis*, enthalten, einem pharmaceutischen Präparat, welches man durch Eindampfen der gemischten Lösungen von Borax und Weinstein erhält.

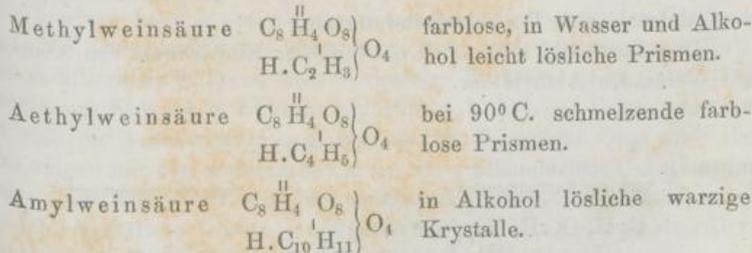
Aether und Aethersäuren des Tartryls.

Aether und Aethersäuren der Weinsäure.

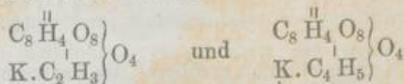
Es sind dargestellt:



Ferner von Aethersäuren:



Man kennt endlich noch die Verbindungen:

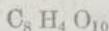


Weinsäure-Methylkalium Weinsäure-Aethylkalium.

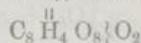
Alle diese Körper sind im Allgemeinen wenig studirt, und haben kein besonderes praktisches Interesse.

Weinsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

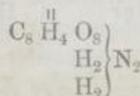
Wein-
säure-
anhydrid.

Ist in einer löslichen und einer unlöslichen Modification bekannt. In Ersterer stellt es zerfliessliche, gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle dar, beim Kochen mit Wasser gehen sie zuerst in Metaweinsäure, dann in gewöhnliche Weinsäure über.

Die unlösliche Modification ist ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Körper, welcher keine saure Reaction zeigt, und bei längerem Kochen mit Wasser wieder in Weinsäure übergeführt wird. Nur die letztere Modification, die sich beim raschen Erhitzen der Weinsäure zuerst über freiem Feuer, und dann bis zu 150° C. im Oelbade bildet, kann als wirkliches Anhydrid gelten; denn die lösliche Modification hat den Charakter einer Säure und bildet mit Basen Salze. Sie bildet sich bei der trockenen Destillation der Weinsäure bei starker Hitze und wurde auch wohl Tartrylsäure genannt.

Andere Verbindungen des Tartryls sind:

Tartramid.



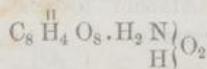
Tartramid.

Prachtvolle glänzende rhombische Krystalle, in Wasser löslich, und aus einer mit etwas Ammoniak versetzten Lösung in Krystallen anschliessend, die hemiedrische Flächen zeigen. Das Tartramid geht mit dem Malamid eine Doppelverbindung ein.

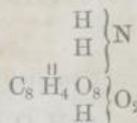
Das Tartramid bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäure-Aethyläther.

Tartraminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Tartra-
minsäure.

Aus dem Kalksalz abgeschieden erscheint die Tartraminsäure in sehr schönen rhombischen Krystallen mit hemiedrischen Flächen.

Man erhält das Ammoniaksalz der Säure, indem man Ammoniakgas über Weinsäureanhydrid leitet, das mit Alkohol befeuchtet ist. Aus

dem Ammoniaksalz werden durch Doppelzersetzung die übrigen Salze dargestellt.

Auch ein Tartranil (Tartrylphenylimid) $\left. \begin{array}{l} C_8 H_4 O_8 \\ C_{12} H_5 \end{array} \right\} N$ ist dargestellt. Tartraul.

stellt. Von Substitutionsproducten ist zu erwähnen die

Nitroweinsäure $C_8 H_2 \cdot \overset{||}{(NO_4)_2} O_8 \left\{ \begin{array}{l} O_4 \\ H_2 \end{array} \right.$

die durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Weinsäure dargestellt wird, lange Nadeln darstellt, aber sehr unbeständig ist, und schon in wässriger Lösung, sich selbst überlassen, unter Freiwerden von Stickoxyd und Kohlensäure in eine neue Säure die Tartronsäure $C_6 H_4 O_{10}$ übergeht, die grosse Krystalle bildet, und mit Basen Salze bildet. Beim Erhitzen auf $180^\circ C.$ verwandelt sie sich in Glycol-säureanhydrid oder Glycolid. Nitro-wein-säure.
Tartron-säure.

Traubensäure.

Syn. Paraweinsäure, *Acidum paratartricum*, *Acidum wicium*, Vogesensäure.

Diese mit der Weinsäure isomere und auch sonst zu ihr in sehr naher Beziehung stehende Säure wurde einigemal bei der fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure aus gewissen Sorten rohen namentlich italienischen Weinstens gewonnen, ist aber in geringer Menge in den meisten rohen Weinstensorten enthalten. Trauben-säure.

Die Traubensäure bildet rhombische Krystalle des triklinometrischen Systems, und hält dann 2 Aeq. Krystallwasser, die sie beim Erhitzen auf $100^\circ C.$ verliert. Von der Weinsäure unterscheidet sie sich vorzugsweise durch eine geringere Löslichkeit in kaltem Wasser, dadurch, dass ihre wässrige Lösung optisch unwirksam ist, sonach kein Drehungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl besitzt, und dass sie durch Kalksalze gefällt wird, während freie Weinsäure Kalksalze nicht fällt. Der traubensaure Kalk ist in Salmiak unlöslich. In höherer Temperatur verhält sich die Traubensäure ganz ähnlich der Weinsäure, und auch ihre Salze zeigen mit den weinsäuren Salzen die vollkommenste Uebereinstimmung. Sie lassen sich von den weinsäuren Salzen nur dadurch unterscheiden, dass ihre Lösungen optisch unwirksam sind, und ihre Krystalle nie hemiëdrisch ausgebildete Flächen zeigen. Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass sie in Wasser schwieriger löslich, optisch unwirksam ist, und dass sie Kalksalze fällt.

Das Studium der optischen Eigenschaften organischer Körper und der krystallonomischen Verhältnisse hat bei der Traubensäure zu sehr merkwürdigen Entdeckungen geführt, die nicht nur auf die Natur der Traubensäure selbst helles Licht werfen, sondern denen ein allgemeines Gesetz des polaren Zustandes, oder besser der polaren Ausgleichung der Körper zu Grunde zu liegen scheint, welches zwar noch verschleiert ist, aber vielleicht auch in den allotropischen Zuständen der Elemente seinen Ausdruck findet.

Zerlegung
der Traubensäure
in Weinsäure und
Antiweinsäure.

Die Traubensäure lässt sich nämlich in gewöhnliche Weinsäure und in eine Säure zerlegen, welche nicht nur allein dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Weinsäure und Traubensäure, sondern sich von der Weinsäure auch durch die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung ihrer Salze, durch ihre Löslichkeit, ihr specifisches Gewicht, ihr Verhalten in der Hitze und gegen andere Reagentien nicht im geringsten unterscheidet.

Merkwürdige
Gegensätze
der Weinsäure und
Antiweinsäure.

Die Weinsäure und diese andere Säure, ihre Zwillingschwester, die wir Antiweinsäure nennen, zeigen nachstehende Differenzen: Beide Säuren und ihre Salze krystallisiren in denselben Krystallformen mit hemiëdrisch ausgebildeten Endflächen, und zwar in der Art, dass bei der Weinsäure gerade diejenigen Flächen fehlen, welche bei der Antiweinsäure ausgebildet sind, und umgekehrt, so dass die einen Krystalle genau das Spiegelbild der anderen sind. Die wässrige Lösung der Weinsäure dreht die Polarisationssebene des Lichtes, wie oben erwähnt wurde, nach rechts, die Lösung der Antiweinsäure dreht sie nach links, und zwar genau ebenso stark nach links, wie die Weinsäure nach rechts.

Bringen wir endlich Weinsäure und Antiweinsäure, oder ihre Salze in wässriger Lösung zusammen, so verwandeln sie sich wieder zu Traubensäure oder traubensauren Salzen.

Man kann demnach dieses Verhältniss so auffassen, dass man die Traubensäure als eine Verbindung bezeichnet, in der die polaren Eigenschaften der Weinsäure und Antiweinsäure ausgeglichen sind. Man kann sagen, die Weinsäure sei positive, die Antiweinsäure negative, und die Traubensäure inactive Weinsäure, entstanden aus der Vereinigung der beiden entgegengesetzt activen Modalitäten.

Diese merkwürdigen Beziehungen der Traubensäure hat man zunächst bei der Untersuchung des traubensauren Ammoniak-Natrons erkannt. Dieses Salz zerfällt nämlich beim Abdampfen in die Salze der Weinsäure und Antiweinsäure, und demnach in zwei Arten von Krystallen, von denen die einen genau das Spiegelbild der anderen sind, von denen die einen gewöhnliche Weinsäure, die anderen dagegen Antiweinsäure enthalten, und die anderen endlich die einen die Polarisationssebene nach rechts, und die anderen nach links ablenken.

Die Traubensäure kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar aus dem weinsauren Cinchonin. Wird dieses Salz nämlich bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so verwandelt sich ein Theil der Weinsäure in Antiweinsäure, so dass man aus dem erhitzten Salz Traubensäure gewinnen kann. Auch beim Erwärmen des Weinsäureäthers geht eine ähnliche Veränderung vor sich.

Pyrotraubensäure.

Bei der trockenen Destillation der Traubensäure oder der Weinsäure bildet sich unter anderen Producten Pyrotraubensäure $C_6H_4O_6$, eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich aber bei weiterem Erhitzen theilweise weiter zersetzt. Sie zerfällt nämlich dabei in Pyro-

weinsäure und Kohlensäure. Die Säure ist einbasisch und bildet Salze, die ohne Anwendung von Wärme dargestellt, krystallisirt erhalten werden, beim Abdampfen in der Wärme dagegen als amorphe gummiartige Massen zurückbleiben.

K r o k o n y l.

Nach der Radicaltheorie:



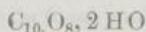
Nach der Typentheorie:



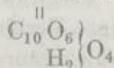
Ist das hypothetische Radical der

Krokonsäure

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



einer bei der Bereitung des Kaliums aus kohlenurem Kali und Kohle sich bildenden Säure, die aus dem schwarzen Rückstande von der Kaliumbereitung, der die Kalisalze noch zweier anderer organischer Säuren, der Rhodizonsäure und Oxalsäure, enthält, dargestellt wird, und rothgelbe in Wasser und Alkohol lösliche Prismen darstellt. Krokonsäure.

Die Krokonsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure. Dieselben sind krystallisirbar und von ausgezeichneter gelber oder hyacinthrother Farbe.

Das neutrale krokonsaure Kupfer stellt im reflectirten Lichte blaue, im durchfallenden braungelbe rhombische Prismen dar.

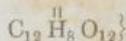
Sonstige Verbindungen des Radicals sind nicht bekannt.

M u c y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

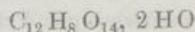


Das Radical der

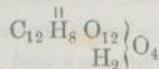
Schleimsäure.

Syn. Mucinsäure.

Nach der Radicaltheorie:

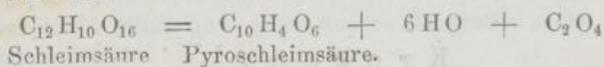


Nach der Typentheorie:



Weisse, sich sandig anfühlende mikroskopische Krystalle, schwer Schleimsäure.

löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, unlöslich in Alkohol. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Kohlensäure und Oxalsäure, schmelzendes Kalihydrat in Essigsäure und Oxalsäure, der trockenen Destillation unterworfen, geht sie in Pyroschleimsäure $C_{10}H_4O_6$ und Kohlensäure über.



Die bis nun dargestellten schleimsauren Salze sind meist neutrale, sie lösen sich nicht oder nur schwierig in Wasser.

Auch eirige Aether und Aethersäuren der Schleimsäure hat man dargestellt. Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

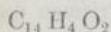
Die Schleimsäure ist in der Natur fertig gebildet nicht nachgewiesen, sie bildet sich beim Kochen des Milchzuckers, Gummi's und Pflanzenschleims (daher der Name) mit Salpetersäure, wobei nebenbei Weinsäure gebildet wird. Vergl. S. 434.

Zucker-
säure.

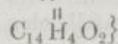
Von sonstigen Verbindungen des Mucyls ist nur das Amid dargestellt. Mit der Schleimsäure isomer ist die durch Oxydation des Zuckers und Mannits mit verdünnter Salpetersäure sich bildende Zuckersäure, eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche zerfliessliche Masse, die mit Basen zwei Reihen von Salzen bildet, neutrale und saure, und daher zweibasisch ist. Gegen schmelzendes Kalihydrat und andere Oxydationsmittel verhält sie sich wie die Schleimsäure.

S a l i c y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

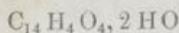


Dieses zweibasische Radical nimmt man gegenwärtig so ziemlich allgemein in der früher für einbasisch gehaltenen Salicylsäure und ihren Derivaten an. Wir werden weiter unten die Gründe erörtern, die für die zweibasische Natur der Salicylsäure und für das Radical $C_{14}H_4O_2$ sprechen, gegenüber der älteren Annahme des Radicals $C_{14}H_5O_4$, in der einbasisch gehaltenen Säure.

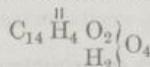
Salicylsäure.

Syn. Spirsäure.

Nach der Radicaltheorie:



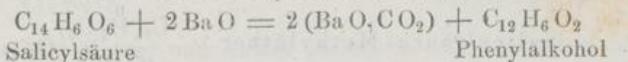
Nach der Typentheorie:

Salicyl-
säure

Die Salicylsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, die bei 158° C. schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leicht in heissem Wasser, Alkohol und

Aether. Die Lösungen reagiren sauer, und treiben die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus.

Bei der trockenen Destillation mit überschüssigem Kalk oder Baryt wird sie in Kohlensäure und Phenylalkohol zerlegt:



Mit Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäureanhydrid liefert sie mehrere Derivate.

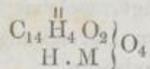
Im Organismus verwandelt sie sich unter Aufnahme der Elemente des Glycocolls in Salicylursäure, verhält sich demnach hierin der Benzoëssäure analog.

Vorkommen. Die Salicylsäure ist in den Blüten der *Spiraea ulmaria* enthalten; als natürlich vorkommende Aethersäure, nämlich als Methylsalicylsäure, ein Hauptbestandtheil eines ätherischen Oeles: des Wintergrünöls (*winter-green-oil*) oder Gaultheriaöls, von dem weiter unten die Rede sein wird. Die Salicylsäure lässt sich aber ausserdem auf mehrfache Weise künstlich erzeugen, durch Oxydation des Salicins und der salicyligen Säure, durch Schmelzen von Cumarin und Indigo mit Kalihydrat, durch Erhitzen des benzoësauren Kupferoxyds u. dgl. m.

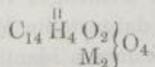
Darstellung. Die bequemste Art der Darstellung der Salicylsäure besteht darin, Gaultheriaöl mit starker Kalilauge zu destilliren. Es geht Methylalkohol über, und salicylsaures Kali bleibt im Rückstaude, woraus durch Salzsäure die Salicylsäure ausgeschieden und dann durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Salicylsaure Salze.

Die Salicylsäure bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure. Die sauren Salze, welche man früher allein kannte und für neutrale hielt, betrachtet man nun nach der allgemeinen Formel:



zusammengesetzt, während die Formel der wirklich neutralen nun dargestellt:



Die sauren salicylsauren Salze erhält man, indem man Salicylsäure mit den betreffenden kohlensauren Metalloxyden kocht. Sie sind krystallisirbar und meist leicht löslich. Die neutralen Salze der alkalischen Erden erhält man, indem man die Lösungen der sauren Salze mit den freien Basen sättigt. Sie reagiren alkalisch, sind meist schwer löslich, und werden durch Kohlensäure in saure Salze verwandelt.

geht im Organismus in Salicylursäure über.

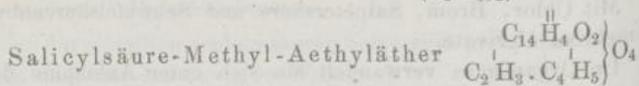
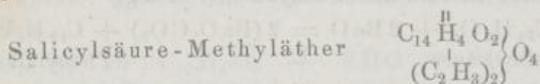
Vorkommen und Bildung.

Salicylsaure Salze.

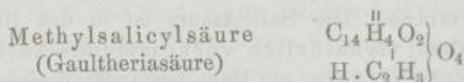
Die Lösungen der salicylsauren Salze und die Salicylsäure selbst geben mit Eisenoxydsalzen eine tief violette Färbung.

Auch von Aether und Aethersäuren des Salicyls sind mehrere dargestellt, so der

Aether
und
Aether-
säuren
des Sal-
icyls.



und andere Aether und Aethersäuren mehr. Besonderes Interesse gewährt aber die natürlich vorkommende



Methylsalicylsäure.

Gaultheriaöl.

Dieselbe ist nämlich der Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles einer auf New-Jersey vorkommenden Pflanze aus der Familie der Ericaceen, der *Gaultheria procumbens*, deren sämtliche Organe, namentlich aber die Blüten, dieses Oel enthalten, welches neben einer geringen Menge eines sauerstofffreien Körpers: des Gaultherilens $C_{20} H_{16}$, aus Methylsalicylsäure besteht. Auch durch Destillation des Krautes und der Blüten von *Monotropa hypopitys* mit Wasser kann dieses Oel gewonnen werden, ebenso aus der Rinde von *Betula lenta*, worin es aber nicht fertig gebildet zu sein, sondern erst durch eine Art Gärung erzeugt zu werden scheint. Das von dem sauerstofffreien Oele befreite Gaultheriaöl (Wintergrünöl, *winter-green-oil*), oder die Methylsalicylsäure hat folgende Eigenschaften: Oeliges, ausserordentlich lieblich riechendes Liquidum, von 1,18 specif. Gew. und 232° C. Siedepunkt, wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenoxydsalzen die den salicylsauren Salzen eigenthümlich tief violette Färbung. Mit kaustischem Kali erhitzt, wird es in überdestillirenden Methylalkohol und in salicylsaures Kali zerlegt, welches im Rückstande bleibt. Es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols einerseits, und anderseits der Salicylsäure.

Das Gaultheriaöl kann auch künstlich dargestellt werden

Die Methylsalicylsäure kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar durch Destillation eines Gemenges von Salicylsäure, Methylalkohol und Schwefelsäure. Die so dargestellte Methylsalicylsäure ist mit dem gereinigten Gaultheriaöl vollkommen identisch.

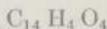
Der freie typische Wasserstoff in der Methylsalicylsäure kann durch Metalle und Alkoholradiale substituirt werden. Die Salze sind krystallisirbar.

und findet in der Parfümerie Anwendung.

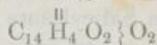
Das Gaultheriaöl findet in der Parfümerie Anwendung, und kommt unter diesem Namen, oder als *winter-green-oil* in den Handel.

Salicylsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Weisses, in Wasser und Aether unlösliches, in kochendem Alkohol wenig lösliches Pulver. Von kochendem Ammoniak und von Kalilauge wird es rasch in Salicylsäure verwandelt, die sich mit der angewandten Base verbindet.

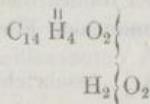
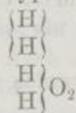
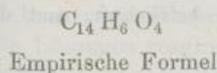
Salicyl-
säurean-
hydrid.

Man erhält das Salicylsäureanhydrid durch Behandlung von salicylsaurem Natron mit Phosphoroxchlorid, und Kochen des erhaltenen Productes mit Alkohol, wobei das Anhydrid zurückbleibt.

Salicylige Säure.

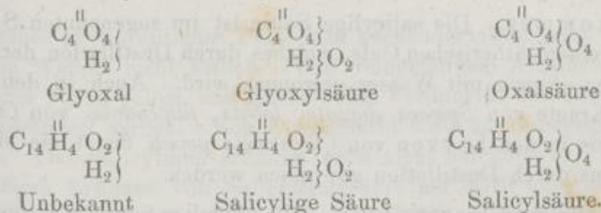
Syn. Salicylaldehyd, Spirige Säure, Halbaldehyd der Salicylsäure, Spiraeaöl.

Typus



Typische Formel.

Nach dieser Formel steht die salicylige Säure zur Salicylsäure in einem ähnlichen Verhältniss, wie die Glyoxylsäure zur Oxalsäure; wie Erstere als das Halbaldehyd der Oxalsäure zu betrachten ist, und zwischen dem eigenthümlichen Aldehyd, dem Glyoxal und der Oxalsäure steht, so steht die salicylige Säure zwischen dem noch unbekanntem eigentlichen Aldehyd des Salicyls und der Salicylsäure:

Salicylige
Säure.

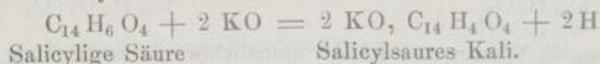
Mit den Charakteren eines Halbaldehyds, d. h. einer Verbindung, die halb Aldehyd und halb Säure ist, stimmen auch die Eigenschaften der salicyligen Säure überein.

Eigen-
schaften.

Die salicylige Säure ist ein farbloses, an der Luft sehr bald sich röthlich färbendes, öliges Liquidum von angenehm aromatischem Geruch, der einigermassen an den des Bittermandelöls erinnert. Ihr Geschmack ist brennend, bei $-20^\circ C$. wird sie fest, und bei $196,5^\circ C$. siedet sie. Bei $13,5^\circ C$. wurde ihr specifisches Gewicht = 1,173 gefunden. In Wasser ist die salicylige Säure ziemlich schwer löslich, in Alkohol und

Aether dagegen löst sie sich in allen Verhältnissen. Ihre Lösungen röthen Lackmus anfänglich, bleichen aber alsbald den Farbstoff.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat geht sie unter Entwicklung von Wasserstoff in Salicylsäure über:



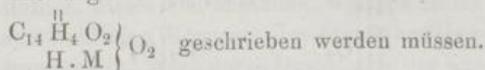
Mit Aetzbaryt erhitzt liefert sie Anisol-Phenylmethyläther.

Mit Chlor, Brom und Salpetersäure gibt sie mehrere Substitutionsproducte.

Verbindet sich gleich den Aldehyden mit zweifach schwefligsauren Alkalien und mit Basen zu den salicylignsauren Salzen.

Gleich den Aldehyden vereinigt sich die salicylige Säure mit zweifach schwefligsauren Alkalien zu krystallisirten Verbindungen, von denen besonders die mit saurem schwefligsauren Kali durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in eine Auflösung von salicylsaurem Kali leicht zu erhalten ist.

Gleich den Säuren aber verbindet sich die salicylige Säure auch mit den Basen zu den salicylignsauren Salzen, deren allgemeine Formel nach der Radicaltheorie $\text{MO}, \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$ wäre, die aber nach der von uns angenommenen Formel als saure Salze betrachtet, und demnach



Sehr charakteristisch ist das Kupfersalz: $\text{C}_{14}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H.Cu}}{\text{H}_4}}\overset{\text{O}_2}{\text{O}_2} \text{ } \left. \vphantom{\text{C}_{14}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H.Cu}}{\text{H}_4}}\overset{\text{O}_2}{\text{O}_2}} \right\} \text{O}_2$, welches

sich beim Vermischen verdünnter Lösungen von salicyliger Säure und essigsäurem Kupferoxyd in Alkohol in glänzenden grünen Krystallen ausscheidet.

Die salicylignsauren Salze sind an der Luft leicht veränderlich und färben Eisenoxydsalze violettroth.

Vorkommen.

Vorkommen. Die salicylige Säure ist im sogenannten Spiräaöl enthalten, einem ätherischen Oele, welches durch Destillation der Blüthen von *Spiraea ulmaria* mit Wasser gewonnen wird. Auch in den Blüthen und dem Kraute von *Spiraea digitata*, *lobata*, *filipendula*, von *Crepis foetida*, so wie in den Larven von *Chrysomela populi* findet sie sich, und kann daraus durch Destillation gewonnen werden.

Bildung und Darstellung.

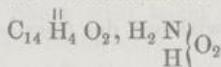
Bildung und Darstellung. Die salicylige Säure, wie aus Obigem hervorgeht, ein Product des Lebensprocesses, kann auf mehrfache Weise künstlich dargestellt werden, und zwar durch Oxydation des Salicins, Saligenins und Populins, durch Gährung des Salicins und Helicins, und bei der Zersetzung dieser letzteren Stoffe mit Säuren und Alkalien.

Die einfachste Methode sie darzustellen, besteht darin, Salicin mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen; die im Destillate sich abscheidende salicylige Säure wird durch Schütteln mit Aether in Letzterem gelöst und durch Abdampfen daraus rein erhalten.

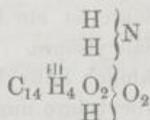
Ammoniak- und Ammoniumderivate des Salicyls.

Salicylaminsäure.

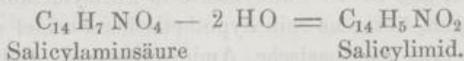
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie



Farblose glänzende Blättchen, bei $102^{\circ}C$. schmelzend, bei etwas höherer Temperatur sublimirend, bei $270^{\circ}C$. siedend, sich aber dabei unter partieller Zersetzung und Entweichen von Wasser, Phenylalkohol und kohlenurem Ammoniak in Salicylimid verwandelnd:



Salicylaminsäure

Salicylimid.

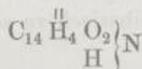
Salicylaminsäure.

In kochendem Wasser und Weingeist ist die Salicylaminsäure löslich, die Lösungen reagiren sauer. Auch in kohlenurem Alkalien und Ammoniak ist sie ohne Zersetzung löslich.

Mit Basen bildet sie wohlcharakterisirte Salze.

Die Salicylaminsäure wird durch Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak auf Gaultheriaöl dargestellt.

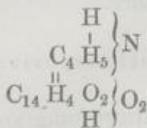
Salicylimid.



Gelbes krystallinisches Pulver, in kochendem Weingeist und Aether kaum, in Wasser nicht löslich. Von weingeistigem Ammoniak wird es mit gelber Farbe gelöst, und bleibt beim Verdunsten der Lösung scheinbar unverändert zurück. Von Eisenchlorid wird das Salicylimid purpurn gefärbt. Das Salicylimid schmilzt noch nicht bei $200^{\circ}C$. Wird durch vorsichtiges Erhitzen von Salicylaminsäure auf $270^{\circ}C$. erhalten. Der Rückstand: Salicylimid, wird mit kaltem Alkohol gewaschen, um noch unzersetzte Salicylaminsäure zu entfernen.

Salicylimid.

Auch eine Aethylsalicylaminsäure

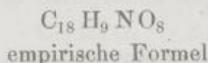


ist dargestellt.

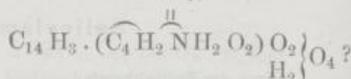
Aethylsalicylaminsäure.

Salicylursäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Salicylur-
säure.

Diese Säure ist ein Product der Einwirkung des thierischen Organismus auf Salicylsäure.

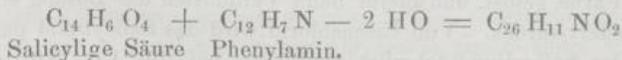
Wird nämlich Salicylsäure eingenommen, so findet sich im Harn ein Theil der Salicylsäure unzersetzt wieder, ein anderer Theil aber ist in diese Säure verwandelt, die nicht ein Homologon, aber ein Analogon der Hippursäure, Cuminursäure und Tolursäure ist. So wie sich die Benzoesäure im Organismus unter Aufnahme der Elemente der Acetamidosaure in Hippursäure verwandelt, so die Cuminsäure in Cuminur-, die Toluylsäure in Tolursäure, und so die Salicylsäure in Salicylursäure.

Nach der obigen, übrigens rein hypothetischen Formel erschiene die Salicylursäure als eine zweibasische Amidosäure, als Salicylsäure, in welcher 1 Aeq. H des Radicals durch das Radical Amidoacetyl substituirt wäre.

Die Salicylursäure krystallisirt in concentrisch gruppirten, dünnen glänzenden Nadeln von bitterem Geschmack und stark saurer Reaction. In siedendem Wasser und in Alkohol ist sie leicht löslich, ziemlich in Aether, schwierig in kaltem Wasser. Ihre Lösungen färben Eisenoxydsalze violett. Bei 160° C. schmilzt sie, und bei höherer Temperatur zersetzt sie sich.

Sie bildet mit Basen gut krystallisirbare, aber noch nicht näher studirte Salze, und scheint zweibasisch zu sein, wie auch die von uns gegebene Formel voraussetzt.

Wenn man gleiche Volumina Phenylamin und salicylige Säure erhitzt, so erhält man eine Verbindung von der Formel: $C_{26}H_{11}NO_2$, die demnach durch Austritt von zwei Aequivalenten Wasser entsteht:

Anilid der
salicyligen
Säure.

Man hat sie Anilid der salicyligen Säure genannt.

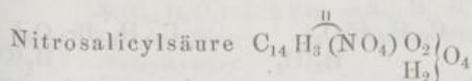
Sie stellt schön hellgelbe, in Alkohol leicht lösliche Krystalle dar. Bei der Behandlung mit Säuren oder mit Alkalien liefert sie Phenylamin und salicylige Säure.

Substitu-
tionsderi-
vate der
Salicyl-
verbin-
dungen.

Substitutionsderivate der Salicylverbindungen.

Durch die Einwirkung von Salpetersäure, Chlor, Brom und wasserfreier Schwefelsäure auf die verschiedenen Salicylverbindungen hat man zahlreiche Substitutionsderivate derselben dargestellt. Wir werden sie des theoretischen Interesses wegen aufzählen, aber nicht näher beschreiben.

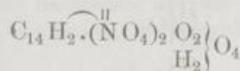
Substitutionsderivate der Salicylsäure.

Nitrosali-
cylsäure.

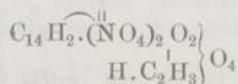
Diese Säure wird leicht durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Salicylsäure erhalten. Zuerst aber erhielt man sie bei der Behandlung von Indigo mit Salpetersäure, und nannte sie Indigosäure oder Anilsäure.

Farblose, sublimirbare, in Alkohol, Aether und Wasser lösliche Nadeln. Färbt Eisenoxydsalze blutroth, und wird durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure in Trinitrophenylsäure verwandelt.

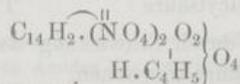
Es sind ferner dargestellt:



Binitrosalicylsäure

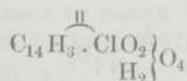


Methylbinitrosalicylsäure

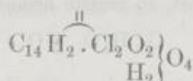


Aethylbinitrosalicylsäure.

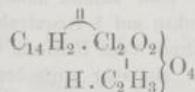
Ferner die gechlorten und gebromten Säuren:



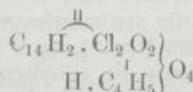
Chlorsalicylsäure



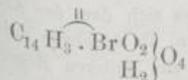
Bichlorsalicylsäure



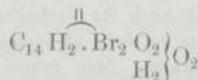
Methylbichlorsalicylsäure



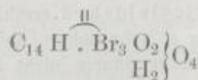
Aethylbichlorsalicylsäure

Nitrirte,
gechlorte
und ge-
bromte
Salicyl-
säuren.

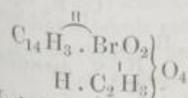
Bromsalicylsäure



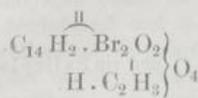
Bibromsalicylsäure



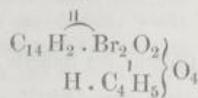
Tribromsalicylsäure



Methylbromsalicylsäure

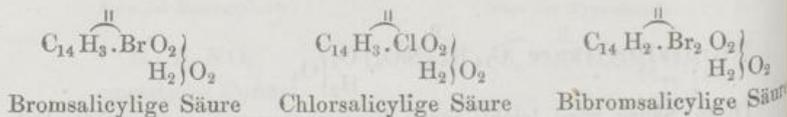


Methylbibromsalicylsäure

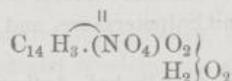
Aethylbibromsalicyl-
säure.

Substitutionsderivate der salicyligen Säure.

Substitutionsderivate der salicyligen Säure.

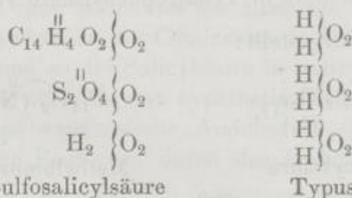


endlich:



Nitrosalicylige Säure

und:

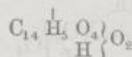
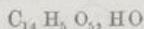


Sulfosalicylsäure.

Letztere Säure wird durch Einwirkung der Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf Salicylsäure gewonnen.

Theoretische Betrachtungen.

Theoretische Betrachtungen. Wie bereits S. 321 und 444 erwähnt ist wurde die Salicylsäure früher für einbasisch gehalten. Da ihre empirische Formel $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6$ ist, so musste demnach die Säure

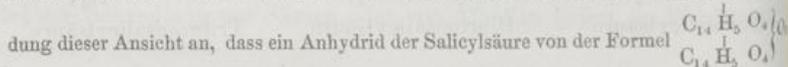


geschrieben werden, und es war dann das Radical $\text{C}_{14}\overset{\text{H}}{\text{H}_5\text{O}_4}$ anzunehmen.

Diese Ansicht hatte mehrere gewichtige Stützen. Man kannte nämlich früher nur eine Reihe von salicylsauren Salzen, solche, in welchen auf 1 Aequivalent Säure 1 Aequivalent Metall kam; es war ferner bei der Annahme eines Radicals $\text{C}_{14}\overset{\text{H}}{\text{H}_5\text{O}_4}$ das Verhältniss der salicyligen Säure zur Salicylsäure ein sehr einfaches, indem

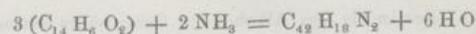
nämlich die salicylige Säure $\text{C}_{14}\overset{\text{H}}{\text{H}_5\text{O}_4}$ als Hydrür des Salicyls $\text{C}_{14}\overset{\text{H}}{\text{H}_5\text{O}_4} \Big\} \text{H}$ ab

Salicylaldehyd erschien, wofür auch ihr Verhalten, welches sich dem der Aldehyde so sehr nähert, und zwar um so mehr zu sprechen schien, als Aldehyde mehr basischer Säuren nicht bekannt waren. Man führte endlich zur weiteren Begründung dieser Ansicht an, dass ein Anhydrid der Salicylsäure von der Formel



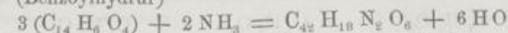
ein Chlorür des Salicyls $\text{C}_{14}\overset{\text{H}}{\text{H}_5\text{O}_4} \Big\} \text{Cl}$ und ein Salicylamid $\text{C}_{14}\overset{\text{H}}{\text{H}_5\text{O}_4} \Big\} \text{N}$ darstellbar

seien, dass auch in ihrem Verhalten im Organismus (Salicylursäure) und durch die Existenz eines dem Hydrobenzamid analogen Hydrosalicylamids: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ die Salicylsäure die grösste Uebereinstimmung mit der Benzoësäure, einer einbasischen Säure, zeige, wie dies in der That aus den Bildungsweisen des Hydrobenzamids und Hydrosalicylamids hervorgeht:



Bittermandelöl Hydrobenzamid

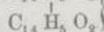
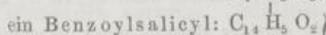
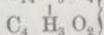
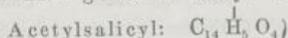
(Benzoylhydrür)



Salicylige Säure Hydrosalicylamid

(Salicylhydrür)

und man glaubte endlich auch gemischte Salicyle dargestellt zu haben, so ein

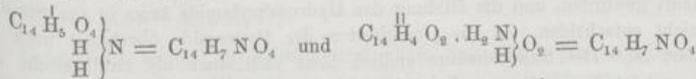


und andere mehr.

Trotzdem aber können bei dem gegenwärtigen Standpunkte unserer Kenntnisse über die Salicylverbindungen diese Gründe nicht mehr volle Beweiskraft beanspruchen, da ihnen gewichtigere entgegengestellt werden können, die entschieden für eine zweibasische Salicylsäure und das Radical $C_{14}H_4O_2$ sprechen. Diese Gründe, die uns auch bestimmten, die Salicylsäure als zweibasische Säure abzuhandeln, sind folgende:

1. Die Salicylsäure bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure; sie bildet ferner neutrale Aether und Aethersäuren, eine Eigenschaft, die nur mehrbasischen Säuren zukommt.

2. Das Salicyl bildet mehrere Amide, während einbasische Säuren nur ein Amid geben können. Von den Amidn der Salicylsäure ist die Salicylaminsäure und das Salicylimid dargestellt. Was man früher für Salicylamid hielt, ist Salicylaminsäure, wie aus dem Verhalten dieser Verbindung gegen Basen hervorgeht, während allerdings nach der Zusammensetzung die Verbindung ebenso wohl als Amid des Salicyls $C_{14}H_5O_4$, wie als Aminsäure des Salicyls $C_{14}H_4O_2$ gedeutet werden kann, denn

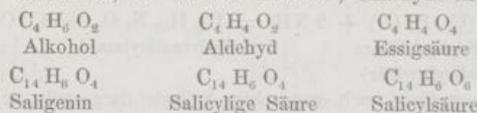


3. Das Anhydrid der Salicylsäure von der Formel $C_{14}H_5O_4 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} O_2$ ist nicht rein dargestellt; wenigstens gehen diesem Körper alle Garantien einer reinen chemischen Verbindung ab, und ebenso dem Salicylchlorür, welches man dargestellt hat, während andererseits bei der Darstellung des Anhydrids ein Körper erhalten wird: $C_{14}H_4O_4$, der die Zusammensetzung des Anhydrids des Salicyls $C_{14}H_4O_2$ besitzt, sich in Salicylsäure zurückverwandeln lässt, und durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel besser charakterisirt ist, und der daher mindestens mit ebenso grossem Rechte als das eigentliche Anhydrid betrachtet werden kann.

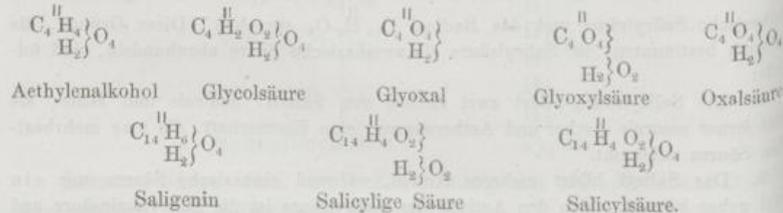
4. Das Verhältniss der salicyligen Säure zur Salicylsäure lässt sich als das eines Halbaldehyds vollständig befriedigend und in einer Weise deuten, wofür wir in dem Verhältniss der Glyoxylsäure zur Oxalsäure ein schlagendes Analogon besitzen. Sind die Eigenschaften der salicyligen Säure vielfach die eines Aldehyds, so sind sie auch wieder die einer Säure, und gerade dieses Verhältniss drückt die

Formel: $C_{14}H_4O_2 \left. \begin{array}{l} H \\ H \\ H \\ H \end{array} \right\} O_2$ prägnant aus. Man hat schon früher das unten erst
Typus

zu beschreibende Saligenin als den Alkohol der Salicylsäure betrachtet, deren Aldehyd die salicylige Säure wäre. In der That stehen die Formeln dieser drei Körper in demselben Verhältniss, wie die des Alkohols, Aldehyds und der Essigsäure



allein wollte man diese Analogie festhalten, so müsste das Saligenin als Alkohol ein sauerstoffhaltiges Radical $C_{14} H_7 O_2$ enthalten, denn $C_{14} H_{10} O_4 = C_{14} H_7 O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right.$ oder $C_{14} H_7 O_2, O, HO$, während kein einziges Beispiel eines sauerstoffhaltigen Alkoholoradicals vorliegt. Das Verhältniss des Saligenins zur salicyligen Säure und zur Salicylsäure lässt sich aber mit grösserer Wahrscheinlichkeit und unterstützt durch die Theorie der mehratomigen Alkohole als das eines mehratomigen Alkohols auffassen und wird dadurch in Analogie mit dem Aethylenalkohol und seinen Derivaten gebracht wie untenstehende Formeln erläutern:



Die Salicylsäure entspräche demgemäss der Glycolsäure, stände aber zur salicyligen Säure in dem Verhältniss wie die Oxalsäure zur Glyoxylsäure.

Die Verhältnisse des Saligenins sind aber nicht derart, um es als Alkohol mit Sicherheit anzusprechen.

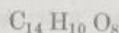
5. Die Existenz gemischter Salicyle ist durch neuere Untersuchungen wieder zweifelhaft geworden, und die Bildung des Hydrosalicylamids kann in der Streitfrage auch nicht entscheiden, da die Constitution der Hydramide überhaupt noch nicht aufgeklärt ist. Die Salicylsäure endlich lässt sich auch als zweibasische Säure deuten, und ist diese Säure noch wenig studirt.

6. Es spricht endlich für die zweiatomige Natur des Salicyls, dass es zum Benzoyl in dem Verhältniss steht, wie das Aethyl zum Aethylen, nämlich 1 H weniger enthält, und dass einatomige Radiale unter Verlust von 1 H häufig in zweiatomige übergehen.

Trotz alledem aber darf nicht verschwiegen werden, dass die Salicylverbindungen noch manches Räthselhafte darbieten, und dass die Frage über ihre Constitution als eine vollkommen abgeschlossene nicht zu betrachten ist, wie das unter anderem auch aus ihrer nahen, aber nicht genügend aufgeklärten Beziehung zu den Phenylverbindungen hervorgeht.

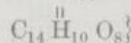
C h i n y l.

Nach der Radicaltheorie:



Das Radical der

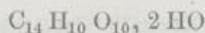
Nach der Typentheorie:



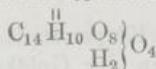
F
schmel
ratur v
Alkoho
M
die sau
V
und or
wird d
organis
sauren
sauren
chinass
D
essant
liefert.
B
Braun
Krysta
D
schmel
gegen
des C
B
mitteln
und ve
D
gleich
D
leicht
zersetz

Chinasäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, glänzende, schiefe rhombische Prismen, bei $155^{\circ}C$. schmelzend, und beim Erkalten amorph erstarrend. In höherer Temperatur wird die Chinasäure zersetzt. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether.

Chinasäure.

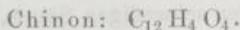
Mit Brom bildet sie zwei Reihen von Salzen, von denen namentlich die sauren leicht darstellbar sind. Sie sind in Wasser meist löslich.

Vorkommen und Darstellung. Die Chinasäure kommt an Kalk und organische Basen gebunden, in verschiedenen Chinarinden vor, und wird daraus gewonnen, indem man die Rinde mit Wasser auszieht, die organischen Basen durch Kalk ausfällt, und das Filtrat, welches chinasäuren Kalk gelöst enthält, zur Krystallisation abdampft. Den chinasäuren Kalk verwandelt man durch basisch-essigsaures Bleioxyd in chinasäures Bleioxyd, und zerlegt dieses durch Schwefelwasserstoff.

Vorkommen und Darstellung.

Zersetzungsproducte der Chinasäure.

Die Chinasäure ist besonders durch ihre Zersetzungsproducte interessant, die sie bei Behandlung mit verschiedenen chemischen Agentien liefert. Wir werden die wichtigeren davon kurz beschreiben:

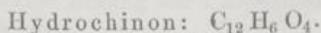


Chinon.

Behandelt man Chinasäure und ihre Salze mit Schwefelsäure und Braunstein, so gehen Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu gelben Krystallnadeln verdichten. Diese Krystallnadeln sind das Chinon.

Das Chinon bildet goldgelbe glänzende Nadeln, die bei $100^{\circ}C$. schmelzen, bei höherer Temperatur sublimiren und in Wasser kaum, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die ätherische Lösung des Chinons zersetzt sich aber sehr rasch. Es ist indifferent.

Behandelt man Chinon bei Gegenwart von Wasser mit Reductionsmitteln, z. B. mit schwefliger Säure, so nimmt es 2 Aeq. Wasserstoff auf und verwandelt sich in:



Hydrochinon.

Die Bildung dieses Körpers veranschaulicht nachstehende Formelgleichung:



Das Hydrochinon stellt farblose, glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen dar. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt.

Behandelt man das Hydrochinon mit verdünnter Salpetersäure oder mit Eisenchlorid, so geht es in eine Verbindung über, die man grünes Hydrochinon genannt hat, und die die empirische Formel $C_{24}H_{10}O_8$ hat.

Grünes
Hydrochi-
non.

Dieser Körper stellt grüne glänzende Krystalle dar, die einen den Flügeldecken der Goldkäfer ähnlichen Schimmer zeigen, und durch Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon zerfallen.

Sulfohy-
drochi-
none.

Chinon und Hydrochinon geben bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine braune und eine gelbe schwefelhaltige Verbindung: braunes Sulfohydrochinon: $C_{12}H_6S_2O_4$, und gelbes Sulfohydrochinon: $C_{24}H_{12}S_2O_8$.

Durch Behandlung des Chinons mit Chlor erhält man aus dem Chinon chlorhaltige Substitutionsproducte:

Chlorchi-
none.

Chlorchinon: $C_{12}H_3ClO_4$, lange gelbe Nadeln, bei $100^\circ C.$ schmelzend.

Bichlorchinon: $C_{12}H_2Cl_2O_4$, ähnliche Krystalle.

Trichlorchinon: $C_{12}HCl_3O_4$, ebenso.

Perchlorchinon: $C_{12}Cl_4O_4$, blassgelbe, metallisch glänzende Blättchen, ohne

Schmelzung sublimirbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dieser Körper kann auch aus Salicylverbindungen und aus Indigo durch Behandlung derselben mit chloresurem Kali und Salzsäure erhalten werden.

So wie das Chinon nehmen auch die Chlorchinone bei der Einwirkung reducirender Agentien, namentlich der schwefligen Säure, Wasserstoff auf und verwandeln sich in Chlorhydrochinone.

Die eigentliche Constitution dieser Körper ist noch unbekannt.

Meh
Win
Cit
Acc
Me
Ch
Vor
geren si
Nach
 $C_{12}H_5O$
Gr
Erhitzen
schmeck
in Aeth
Die wäs
dann Es
Bei
deren m
sich Acc
säure:

Mehratomige Säureradiale ohne nachgewiesene correspondirende Alkoholradiale.

B. Dreiatomige Radiale.

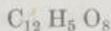
Wir zählen hieher nachstehende Radiale:

Säuren:

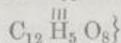
Citryl	$C_{12}H_5O_8$	Citronensäure	$C_{12}H_8O_{14}$
Aconityl	$C_{12}H_3O_6$	Aconitsäure	$C_{12}H_6O_{12}$
Meconyl	$C_{14}H_4O_8$	Meconsäure	$C_{14}H_4O_{14}$
Chelidonyl	$C_{14}H_4O_6$	Chelidonsäure	$C_{14}H_4O_{12}$

C i t r y l

Nach der Radicaltheorie:



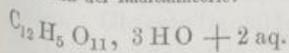
Nach der Typentheorie:



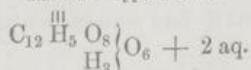
Von diesem Radical sind mehrere Derivate bekannt. Die wichtigeren sind folgende:

Citronensäure.

Nach der Radicaltheorie:

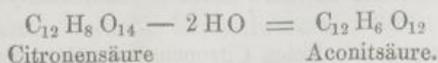


Nach der Typentheorie:



Grosse rhombische Krystalle, die an der Luft verwitern, und beim Erhitzen auf $100^{\circ}C$. ihr Krystallwasser verlieren. Die Citronensäure schmeckt und reagirt stark sauer, löst sich in Wasser, Alkohol, nicht in Aether, und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauen Salzen aus. Die wässrige Lösung der Citronensäure schimmelt leicht, und enthält dann Essigsäure.

Beim Erhitzen erleidet sie eine Reihe von Veränderungen, in Folge deren mehrere Säuren entstehen, beim Erhitzen bis auf $175^{\circ}C$. entwickelt sich Aceton und Kohlenoxyd, und der Rückstand besteht aus Aconitsäure:



Citronensäure.

Zer-setzungen der Citronensäure in Aconitsäure

Alkalien werden in der Kälte durch Kalksalze nicht gefällt; beim Kochen aber entsteht ein Niederschlag von citronensaurem Kalk, der unlöslich in Kali, und schwer löslich in Ammoniaksalzen ist.

Das neutrale citronensaure Kali $C_{12}H_5O_8\left\{ \begin{matrix} III \\ K_3 \end{matrix} \right\} O_6 + 2 \text{ aq.}$

Neutrales citronensaures Kali.

bildet wasserhelle, an der Luft zerfliessliche Nadeln, die in Alkohol unlöslich sind; es wird durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten.

Das neutrale citronensaure Natron $C_{12}H_5O_8\left\{ \begin{matrix} III \\ Na_3 \end{matrix} \right\} O_6 + 11 \text{ aq.}$

Neutrales citronensaures Natron.

Grosse rhombische an der Luft verwitternde Prismen. Wird wie das Kalisalz dargestellt.

Neutraler citronensaurer Kalk $C_{12}H_5O_8\left\{ \begin{matrix} III \\ Ca_3 \end{matrix} \right\} O_6 + 4 \text{ aq.}$

Neutraler und saurer citronensaurer Kalk.

scheidet sich beim Vermischen der Lösungen citronensaurer Alkalien mit Chloreciumlösung und Kochen als feines weisses Krystallpulver aus, welches in kaltem Wasser löslicher wie in heissem ist, in Salzsäure und Essigsäure ist es löslich. Die Lösung des neutralen Salzes in Citronensäure gibt beim Abdampfen Blättchen

des sauren Salzes $C_{12}H_5O_8\left\{ \begin{matrix} II \\ H.Ca_2 \end{matrix} \right\} O_6 + 2 \text{ aq.}$

Von Aethern und Aethersäuren der Citronensäure sind folgende zu erwähnen:

Citronensäure-Aether und Aethersäure.

Citronensäure-Methyläther $C_{12}H_5O_8\left\{ \begin{matrix} III \\ (C_2H_3)_3 \end{matrix} \right\} O_6$

wird als allmählich Krystalle bildendes Liquidum durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Citronensäure in Methylalkohol erhalten. Gleichzeitig bilden sich Methylcitronensäure und Bimethylcitronensäure.

Citronensäure-Aethyläther $C_{12}H_5O_8\left\{ \begin{matrix} III \\ (C_4H_5)_3 \end{matrix} \right\} O_6$

Gelbliche, ölige, nach Olivenöl riechende Flüssigkeit, bei $280^\circ C.$ unter Zersetzung siedend, und leicht löslich in Alkohol und Aether. Gibt mit Ammoniak allmählich Citramid.

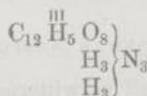
Amylcitronensäure $C_{12}H_5O_8\left\{ \begin{matrix} III \\ H_2.C_{10}H_{11} \end{matrix} \right\} O_6$

Bildet sich durch unmittelbare Einwirkung von Citronensäure auf Amylalkohol. Weiche, bei gelinder Wärme schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystallwarzen. Bildet mit Basen krystallisirbare Salze.

Auch eine Aethyl-Amyl-citronensäure $\text{H} \cdot \text{C}_4 \text{H}_5 \cdot \text{C}_{10} \text{H}_{11} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_8 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_6$ wurde dargestellt.

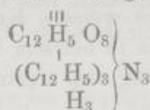
Ammoniakderivate des Citryls.

Citramid.

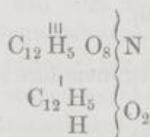
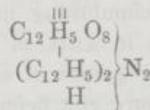


Citramid. Diese Verbindung bildet sich bei der Zersetzung des Citronensäure-Aethyläthers durch Ammoniak, und stellt in Wasser wenig lösliche Krystalle dar.

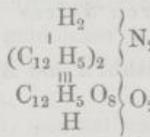
Es sind ferner dargestellt:



Citranilid

Phenylcitraminsäure
(Citranilsäure)

Citrobianil

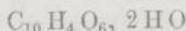
Diphenylcitraminsäure
(Citrobianilsäure)

Citranilide, Anile und Anilsäuren.

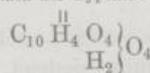
Säuren, welche aus der Citronensäure bei der trockenen Destillation derselben gebildet werden.

Citraconsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Citraconsäure.

Man erhält diese Säure durch Rectification des durch trockene Destillation der Citronensäure erhaltenen öligen Destillates.

Farblose, vierseitige, bei 80° C. schmelzende, in Wasser leicht lösliche Säulen. Beim Erhitzen geht sie in Citraconsäureanhydrid $\text{C}_{10} \text{H}_4 \text{O}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ über.

Die Säure ist zweibasisch und bildet daher zwei Reihen von Salzen. Auch mehrere Ammoniakderivate dieser Säure sind dargestellt.

Itaconsäure. Diese Säure ist der Citraconsäure isomer, wird neben dieser bei der trockenen Destillation der Citronensäure erhalten, und bildet sich auch aus der Citraconsäure, wenn dieselbe längere Zeit bis auf $100^{\circ}C$. erwärmt wird. Sie unterscheidet sich von der Citraconsäure durch ihre Krystallform (Rhombenoctäeder), und dadurch, dass sie in Wasser schwer löslich ist, wodurch sie von der Citraconsäure getrennt werden kann. In höherer Temperatur schmilzt sie zuerst, und geht dann in Citraconsäureanhydrid über.

Itacon-
säure

Auch diese Säure ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen.

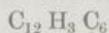
Mesaconsäure. Auch diese Säure ist der Itacon- und Citraconsäure isomer, und entsteht bei der Behandlung der Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure. Die Mesaconsäure krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Bei $208^{\circ}C$. schmelzen sie, und sublimiren in höherer Temperatur unzersetzt. Sie ist zweibasisch.

Mesacon-
säure.

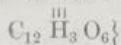
Die Constitution dieser Säuren und ihrer gegenseitigen Beziehungen ist gänzlich unaufgeklärt.

A c o n i t y l

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

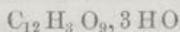


nennen wir das Radical der mit der Citronensäure in genetischem Zusammenhang stehenden

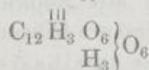
A c o n i t s ä u r e .

Syn. Equisetsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Aconitsäure krystallisirt in weissen warzenförmigen Krystallen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei $140^{\circ}C$. und wird bei $160^{\circ}C$. in Kohlensäure und Itaconsäure zerlegt (vergl. S. 458).

Aconit-
säure.

Die Aconitsäure ist dreibasisch und bildet mit Basen wie die Citronensäure drei Reihen von Salzen. Die sauren Salze sind leichter krystallisirbar wie die neutralen.

Der aconitsaure Kalk geht in wässriger Lösung und mit Fermenten versetzt durch Gährung in bernsteinsauren Kalk über.

Vorkommen. Die Aconitsäure findet sich in verschiedenen Aco-

Vorkom-
men.

nitumarten, so namentlich in *Aconitum napellus*, ferner in *Equisetum fluviatile*.

Bildung
und Dar-
stellung.

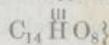
Bildung und Darstellung. Die Aconitsäure bildet sich beim Erhitzen der Citronensäure auf 175°C., wobei Kohlenoxyd und Aceton sich verflüchtigen und die Aconitsäure im Rückstande bleibt. Man löst letzteren in Wasser, dampft die Lösung ein, und zieht die Aconitsäure mit Aether aus. Aus dem Aconitsafte wird sie beim Concentriren desselben als aconitsaurer Kalk freiwillig ausgeschieden. Man löst das Kalksalz in verdünnter Salpetersäure, und fällt durch Bleizucker aconitsaures Bleioxyd, welches man durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird eingedampft, und aus dem Rückstande die Aconitsäure durch Aether ausgezogen.

M e c o n y l

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie



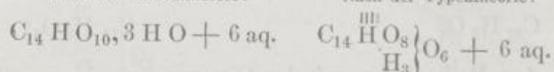
Das hypothetische Radical der

Meconsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

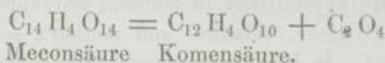


Mecon-
säure.

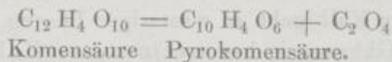
Die Meconsäure krystallisirt in weissen glimmerartigen Schuppen, die bei 100°C. ihr sämtliches Krystallwasser verlieren, und sich in eine weisse undurchsichtige Masse verwandeln. Die Meconsäure reagirt und schmeckt stark sauer, löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, und ist auch in Alkohol und Aether löslich.

Wird die Meconsäure längere Zeit mit Wasser gekocht, oder mit kochender Salzsäure behandelt, so geht sie unter Entwicklung von Kohlenensäure in eine zweibasische krystallisirbare Säure: die Komensäure über:

Komen-
säure und
Pyroko-
mensäure.



Auch beim Erhitzen der Meconsäure auf 200°C. wird Komensäure gebildet; erhitzt man aber stärker, so geht unter weiterem Austritt abermals eine Zersetzung vor sich, und es sublimirt die einbasische Pyrokomensäure: $C_{10}H_4O_6$.



Durch Salpetersäure wird die Meconsäure in Oxalsäure und Cyan-

wasserstoffsäure zersetzt, durch concentrirte Kalilauge in Kohlensäure und Oxalsäure.

Die Meconsäure ist dreibasisch und bildet daher drei Reihen von Salzen, von denen die mit 1 und 2 Aeq. Metall, sonach die sauren genauer gekannt sind. Sie sind in Wasser zum Theil schwierig löslich, unlöslich in Alkohol. Ihre Auflösungen, so wie die der freien Meconsäure werden durch Eisenoxysalze ganz charakteristisch blutroth gefärbt, und zwar ist diese Reaction so sehr empfindlich, dass sie auch bei der geringsten vorhandenen Spur von Meconsäure noch eintritt. Schwächere Säuren heben die Färbung nicht auf, wohl aber unterchlorigsäure Salze.

Mecon-
saure
Salze.

Goldchlorid, welches eine ähnliche durch Schwefelcyanmetalle in Eisenoxysalzen hervorgebrachte Färbung zerstört, bleibt auf die durch Meconsäure hervorgebrachte Färbung ohne Wirkung.

Man benutzt dieses Verhalten der Meconsäure zum Nachweise des Opiums, namentlich in gerichtlich-chemischen Fällen (bei Opiumvergiftungen).

Sauren meconsauren Kalk $C_{14}H^III O_8 \left\{ \begin{array}{l} O_6 \\ H_2 \cdot Ca \end{array} \right\} + 2 \text{ aq.}$ erhält man, indem man einen wässrigen Auszug des Opiums mit Ammoniak und Chlorcalcium fällt und mit Salzsäure genau neutralisirt.

Mecon-
saurer
Kalk.

Mit Silber gibt die Meconsäure ein neutrales $C_{14}H^III O_8 \left\{ \begin{array}{l} O_6 \\ Ag_3 \end{array} \right\}$ und ein einfach saures Salz $C_{14}H^III O_8 \left\{ \begin{array}{l} O_6 \\ H \cdot Ag_2 \end{array} \right\}$.

Mecon-
saurer
Silber-
oxyd.

Ersteres ist ein gelbes, sich in der Hitze mit schwacher Explosion zersetzendes Pulver; Letzteres, welches man beim Vermischen einer Meconsäurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd erhält, ein weisser pulveriger Niederschlag, geht beim Kochen mit Wasser in neutrales gelbes Salz über, und verwandelt sich durch Erwärmen mit Salpetersäure unter Aufbrausen in Cyansilber, beim Erkalten scheidet sich oxalsaures Silberoxyd aus. Dieses Verhalten ist für das meconsaure Silberoxyd charakteristisch, und dient neben der Reaction mit Eisenoxysalzen zur Erkennung der Meconsäure.

Vorkommen. Die Meconsäure ist ein Bestandtheil des Opiums, des eingedickten Milchsaftes der unreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum*, eines sehr wichtigen Arzneimittels und heftigen Giftes.

Vorkom-
men.

Darstellung. Man stellt die Meconsäure dar, indem man den wässrigen Auszug des Opiums mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt, und hierauf durch Zusatz von Chlorcalcium den meconsauren Kalk ausfällt; man zersetzt diesen durch Salzsäure und erhält so die freie Meconsäure.

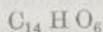
Darstel-
lung.

Von den Derivaten des Meconyls sind ferner noch Aethyl- und Diäthylmeconsäure dargestellt. Von der Komensäure auch eine Aminsäure. Sie bieten kein weiteres Interesse dar. Auch Chlor- und Bromsubstitutionsderivate sind bekannt.

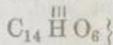
Derivate
der Me-
con- und
Komen-
säure.

Chelidonyl

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



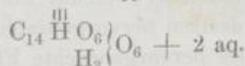
Das hypothetische Radical der

Chelidonsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Chelidon-
säure.

Farblose Nadeln, in Wasser und Weingeist löslich, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verwitternd, und bei 100° C. ihr Krystallwasser vollständig verlierend. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure in noch nicht studirte Producte. Die Chelidonsäure schmeckt und reagirt sauer, und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung auf.

Chelidon-
saure
Salze.

Die Chelidonsäure ist dreibasisch, und bildet daher drei Reihen von Salzen. Die sauren Salze sind farblos, wenn die Base ungefärbt ist, meist krystallisirbar und in Wasser löslich, die neutralen gelb, amorph oder krystallisirt, die löslichen färben das Wasser sehr intensiv.

Vorkom-
men und
Darstel-
lung.

Vorkommen und Darstellung. Die Chelidonsäure kommt in Verbindung mit Kalk und organischen Basen und neben Aepfelsäure in allen Organen von *Chelidonium majus* vor. Sie wird aus dem Saft der blühenden Pflanze gewonnen, indem man selben nach Abscheidung des Albumins mit einem Bleisalze ausfällt, das gefällte chelidonsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das saure Filtrat mit Krebssäure sättigt, die Lösung des chelidonsauren Kalks zur Krystallisation verdunstet und das Kalksalz durch Salpetersäure zerlegt.

Sonstige Derivate der Chelidonsäure sind nicht bekannt.

I
in sei
vollst
Chem
ersten
herv
verbin
Haloi
und J
einer
säuren
der S
verein
V
von d
Bedin
den,
denen
abweic
seiner
V
v. G o