

Mehratomige Säureradiale ohne nachgewiesene correspondirende Alkoholradiale.

B. Dreiatomige Radiale.

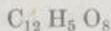
Wir zählen hieher nachstehende Radiale:

Säuren:

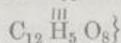
Citryl	$C_{12}H_5O_8$	Citronensäure	$C_{12}H_8O_{14}$
Aconityl	$C_{12}H_3O_6$	Aconitsäure	$C_{12}H_6O_{12}$
Meconyl	$C_{14}H_4O_8$	Meconsäure	$C_{14}H_4O_{14}$
Chelidonyl	$C_{14}H_4O_6$	Chelidonsäure	$C_{14}H_4O_{12}$

C i t r y l

Nach der Radicaltheorie:



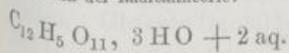
Nach der Typentheorie:



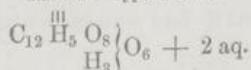
Von diesem Radical sind mehrere Derivate bekannt. Die wichtigeren sind folgende:

Citronensäure.

Nach der Radicaltheorie:

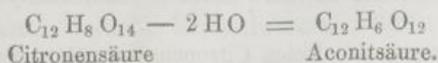


Nach der Typentheorie:



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 Chlorcalciumlösung 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.

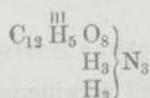
Amylcitronensäure $C_{12}H_5O_8\left\{ \begin{matrix} III \\ H_2.C_{10}H_{11} \end{matrix} \right\} O_6$

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.

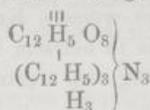
Ammoniakderivate des Citryls.

Citramid.

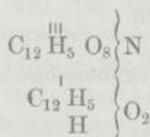
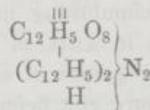


Citramid. Diese Verbindung bildet sich bei der Zersetzung des Citronensäure-Aethyläthers durch Ammoniak, und stellt in Wasser wenig lösliche Krystalle dar.

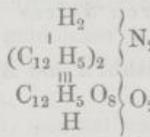
Es sind ferner dargestellt:



Citranilid

Phenylcitraminsäure
(Citranilsäure)

Citrobianil

Diphenylcitraminsäure
(Citrobianilsäure)

Citranilide, Anile und Amlsäuren.

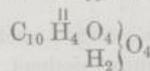
Säuren, welche aus der Citronensäure bei der trockenen Destillation derselben gebildet werden.

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.

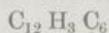
Mesaconsäure. Auch diese Säure ist der Itacon- und Citraconsäure isomer, und entsteht bei der Behandlung der Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure. Die Mesaconsäure krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Bei $208^{\circ}C$. schmelzen sie, und sublimiren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

Mesacon-
säure.

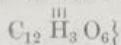
Die Constitution dieser Säuren und ihrer gegenseitigen Beziehungen ist gänzlich unaufgeklärt.

A c o n i t y l

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

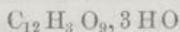


nennen wir das Radical der mit der Citronensäure in genetischem Zusammenhang stehenden

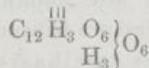
A c o n i t s ä u r e .

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.

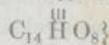
Bildung und Darstellung. Die Aconitsäure bildet sich beim Erhitzen der Citronensäure auf 175°C., wobei Kohlenoxyd und Aceton sich verflüchtigen und die Aconitsäure im Rückstande bleibt. Man löst letzteren in Wasser, dampft die Lösung ein, und zieht die Aconitsäure mit Aether aus. Aus dem Aconitsafte wird sie beim Concentriren derselben 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



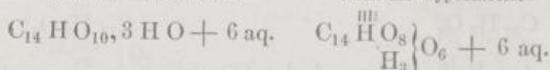
Das hypothetische Radical der

Meconsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

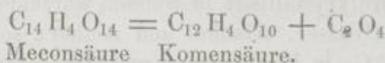


Mecon-
säure.

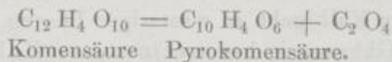
Die Meconsäure krystallisirt in weissen glimmerartigen Schuppen, die bei 100°C. ihr sämtliches Krystallwasser verlieren, und sich in eine weisse undurchsichtige Masse verwandeln. Die Meconsäure reagirt und schmeckt stark sauer, löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, und ist auch in Alkohol 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 unterchlorigsaure 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 $C_{14}H^III O_8 \left\{ \begin{matrix} O_6 \\ H_2 \cdot Ca \end{matrix} \right\} + 2 \text{ aq.}$

Mecon-
saurer
Kalk.

erhält man, indem man einen wässerigen Auszug des Opiums mit Ammoniak und Chlorcalcium fällt und mit Salzsäure genau neutralisirt.

Mit Silber gibt die Meconsäure ein neutrales $C_{14}H^III O_8 \left\{ \begin{matrix} O_6 \\ Ag_3 \end{matrix} \right\}$ und ein

Mecon-
saurer
Silber-
oxyd.

einfach saures Salz $C_{14}H^III O_8 \left\{ \begin{matrix} O_6 \\ H \cdot Ag_2 \end{matrix} \right\}$

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 wässerigen 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.

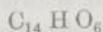
Darstel-
lung.

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.

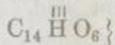
Derivate
der Me-
con- und
Komen-
säure.

Chelidonyl

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



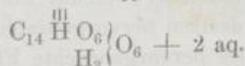
Das hypothetische Radical der

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 Krebssättigt, 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
hervor
verbin
Haloi
und J
einer
säuren
der S
verein
V
von d
Bedin
den,
denen
abweic
seiner
V
v. G o