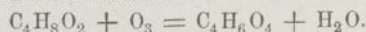


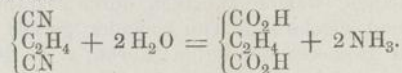
## Oxalsäurereihe.

Oxalsäure . . . . .	$C_2 H_2 O_4$
Malonsäure . . . . .	$C_3 H_4 O_4$
Bernsteinsäure . . . . .	$C_4 H_6 O_4$
Brenzweinsäure . . . . .	$C_5 H_8 O_4$
Adipinsäure . . . . .	$C_6 H_{10} O_4$
Pimelinsäure . . . . .	$C_7 H_{12} O_4$
Suberinsäure . . . . .	$C_8 H_{14} O_4$
Azelaänsäure . . . . .	$C_9 H_{16} O_4$
Sebacinsäure . . . . .	$C_{10} H_{18} O_4$
Brassylsäure . . . . .	$C_{11} H_{20} O_4$
Rocellsäure . . . . .	$C_{17} H_{32} O_4$

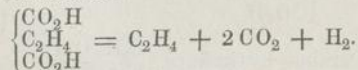
Diese Säuren enthalten die Carboxylgruppe zweimal und sind daher zweibasisch; sie entstehen bei der Oxidation der fetten Säuren. Kocht man z. B. Buttersäure mit Salpetersäure, so erhält man Bernsteinsäure:



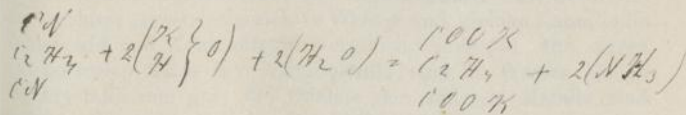
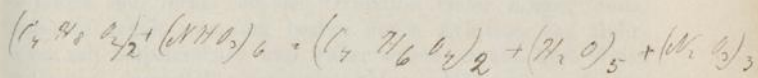
Mit Ausnahme der Oxalsäure lassen sich alle anderen Glieder der Reihe auffassen als Verbindungen der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe mit 2 Carboxyl, und hiermit stehen die Bildungsweisen und Zersetzungen dieser Körper in vollständigem Einklang. Gerade wie die fetten Säuren aus den Cyaniden der Alkoholradicale entstehen, indem das Cyan sich in Carboxyl verwandelt, so bilden sich die zweibasischen Säuren auf dieselbe Weise aus den Cyaniden der zweierthigen Radicale. Erhitzt man Aethylencyanid mit Kalilauge, so entsteht Bernsteinsäure:



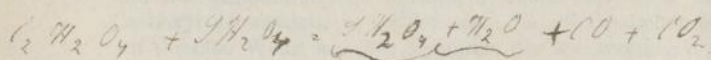
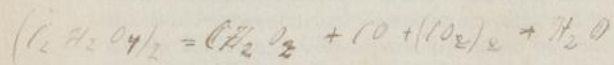
Zersetzt man das Kaliumsalz der Bernsteinsäure durch den galvanischen Strom, so zerfällt die Säure in Aethylen, Kohlendioxid und Wasserstoff:

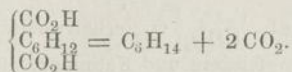


Mit Aetzbaryt erhitzt zerfallen diese Säuren in Kohlendioxid und einen Kohlenwasserstoff der Reihe  $C_n H_{2n+2}$ . So giebt Suberinsäure unter diesen Umständen Hexylwasserstoff:



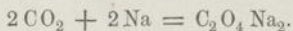




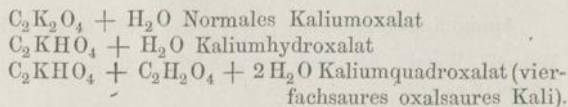


Da in diesen Säuren die Gruppe Carboxyl zweimal vorkommt, so kann keine derselben weniger als 2 Atome Kohlenstoff enthalten und das unterste Glied, die Oxalsäure, ist Dicarboxyl,  
 $\begin{cases} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$

Oxalsäure,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Die Oxalsäure findet sich im Pflanzenreiche sehr verbreitet und kommt gewöhnlich als Kalium oder Calciumsalz darin vor. Synthetisch erhält man sie bei Einwirkung von Kohlendioxid auf Natrium, das zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt ist:



Sie bildet sich ferner bei der Oxidation vieler Körper; reine Oxalsäure erhält man am besten durch Erhitzen von Rohrzucker mit Salpetersäure, und früher wurde sie auf diese Weise im Grossen dargestellt; gegenwärtig aber erhält man sie fabrikmässig durch Erhitzen von Sägespänen mit Aetzkali. Das rohe Kaliumoxalat wird sodann in das unlösliche Calciumoxalat verwandelt und dasselbe mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch man Gyps und eine wässrige Oxalsäurelösung erhält, aus welcher man durch Eindampfen die Säure in wasserhaltigen Krystallen,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , die dem monoklinischen Systeme angehören, erhält. Bei  $100^\circ$  oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, entweicht das Krystallwasser, und die Säure zerfällt in ein weisses Pulver. Erhitzt man Oxalsäure auf  $160^\circ$ , so sublimirt ein kleiner Theil; die grössere Menge aber zerfällt in Kohlenoxid, Kohlendioxid und Ameisensäure. Mit Schwefelsäure erhitzt zersetzt sie sich in Wasser und gleiche Raumtheile Kohlenoxid und Kohlendioxid (vergleiche Seite 70). Die sauren und normalen Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und krystallisiren gut; die Oxalate der anderen Metalle sind meist in Wasser unlöslich. Die Kaliumsalze sind:



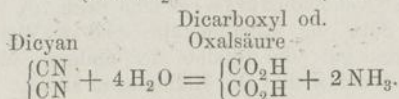
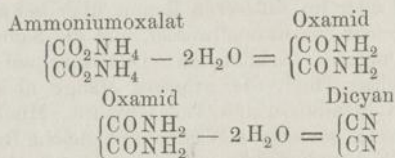
Das Calciumoxalat zeichnet sich durch seine grosse Unlöslichkeit aus, und man benutzt daher diese Verbindung für die quantitative Bestimmung dieses Metalles.



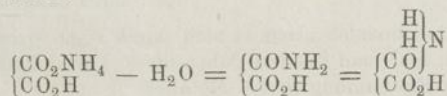
Methyloxalat,  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 \\ (\text{CH}_3)_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ , erhält man, wenn man rohen Holzgeist mit Schwefelsäure und Kaliumoxalat destillirt. Dieser Aether bildet grosse tafelförmige Krystalle, welche bei  $51^\circ$  schmelzen und bei  $162^\circ$  sieden. Mit Wasser erhitzt zerfällt diese Verbindung in Oxalsäure und Methylalkohol. Man benutzt sie, um reinen Methylalkohol aus rohem Holzgeist darzustellen.

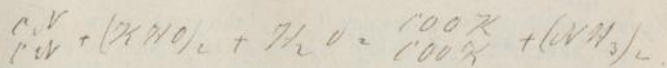
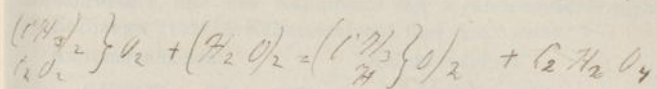
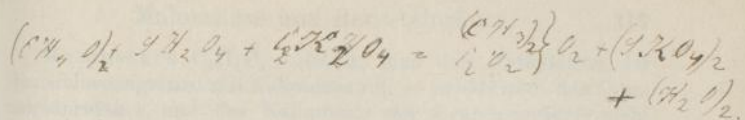
Auf dieselbe Weise erhält man aus Weingeist das Aethyl-oxalat, eine bei  $186^\circ$  siedende Flüssigkeit; zugleich entsteht dabei das Aethylhydrooxalat,  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ , eine ziemlich unbeständige, einbasische Säure, welche eine Reihe von ebenfalls unbeständigen Salzen bildet.

Amide der Oxalsäure. Erhitzt man das normale Ammoniumoxalat, so verliert es zwei Molecüle Wasser und verwandelt sich in Oxamid,  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}_2$ , ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver; mit Phosphorpentoxid erhitzt verliert es wieder 2 Molecüle Wasser, und es entsteht Cyangas, welches durch Aufnahme von 2 Molecülen Wasser wieder leicht in Oxalsäure übergeht, indem die Cyangruppe nach der schon erwähnten allgemeinen Reaction in die Carboxylgruppe sich verwandelt:

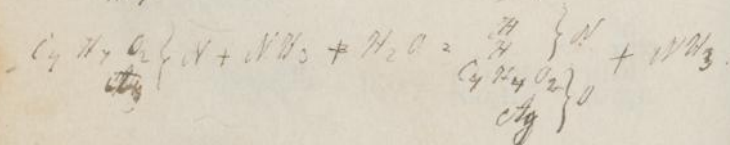
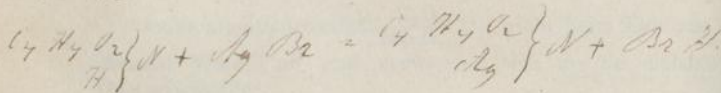
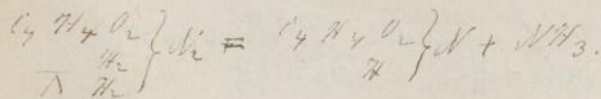
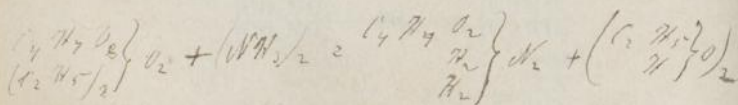
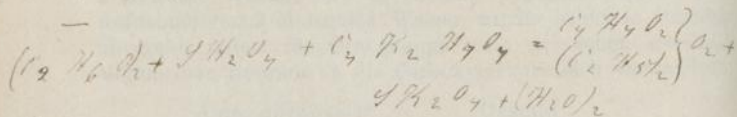
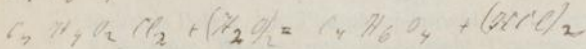
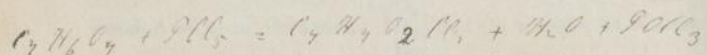
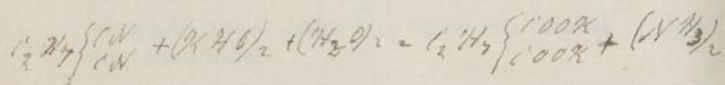
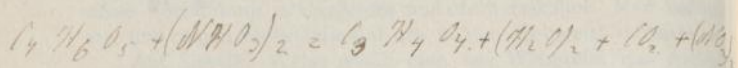


Ammoniumhydroxalat,  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{HNH}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ , giebt beim Erhitzen ein Molecül Wasser ab und verwandelt sich in die einbasische Oxaminsäure:





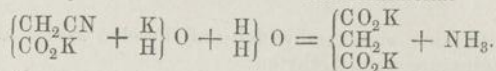




Malonsäure,  $C_3H_4O_4$ . Erhitzt man den Aethyläther der Monochloressigsäure mit Kaliumcyanid, so erhält man den Cyanessigsäureäther, und das Kaliumsalz der Cyanessigsäure giebt mit Kalilauge gekocht Kaliummalonat und Ammoniak:

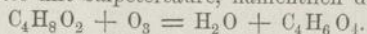
Kaliumcyanacetat

Kaliummalonat



Malonsäure bildet sich ferner, wenn Aepfelsäure mit Salpetersäure oxidirt wird.

Bernsteinsäure,  $C_4H_6O_4$ . Die Bernsteinsäure findet sich im Bernstein, in einigen Harzen, im Wermuth und in kleiner Menge im thierischen Organismus; sie bildet sich ferner bei der geistigen Gährung des Zuckers und der Oxidation verschiedener Fette mit Salpetersäure, namentlich der Buttersäure:



Ihre Bildung aus Aethylencyanid wurde schon oben erwähnt. Die Bernsteinsäure krystallisirt in wasserhellen Säulen; sie schmilzt bei  $180^\circ$  und kommt bei  $235^\circ$  ins Kochen, wobei der Dampf in Bernsteinsäureanhydrid,  $C_4H_4O_3$ , und Wasser zerfällt. Mit Phosphorpentachlorid erhitzt giebt sie Succinylchlorid,  $C_4H_4O_2Cl_2$ , eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser zu Bernsteinsäure und Salzsäure umsetzt. Die neutralen Aether der Bernsteinsäure sind denen der Oxalsäure ähnlich. Die Aethylbernsteinsäure ist eine sehr beständige Verbindung, welche ohne Zersetzung destillirt werden kann. Mit Brom erhitzt giebt die Bernsteinsäure Monobrombernsteinsäure,  $C_4H_5BrO_4$ , und Dibrombernsteinsäure,  $C_4H_4Br_2O_4$ .

Sie bildet verschiedene Amide; das Succinamid,  $\left. \begin{array}{c} C_4H_4O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$ ,

entsteht, wenn Ammoniak auf Bernsteinsäure-Aethyläther einwirkt; es ist eine feste, in weissen Nadeln krystallisirende Substanz, welche beim Erhitzen in Ammoniak und Succinimid,

$\left. \begin{array}{c} C_4H_4O_2 \\ H \end{array} \right\} N$ , zerfällt; der Wasserstoff in dieser Verbindung kann durch Silber ersetzt werden; kocht man diese Silberverbindung mit verdünntem Ammoniak, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in das Silbersalz der einbasischen Succinamin-

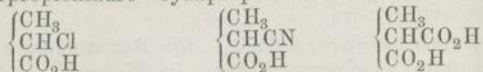
säure,  $\left. \begin{array}{c} H \\ H \\ H \end{array} \right\} N$   
 $\left. \begin{array}{c} C_4H_4O_2 \\ H \end{array} \right\} O$



Isobernsteinsäure. Wird in der Chlorpropionsäure das Chlor durch Cyan ersetzt, so erhält man Cyanpropionsäure, welche mit Alkalien gekocht eine der Bernsteinsäure isomere Verbindung giebt. Die Isobernsteinsäure schmilzt schon bei 130° und unterscheidet sich in ihren Reactionen scharf von der Bernsteinsäure.

Sie leitet sich vom Aethyliden auf dieselbe Weise ab, wie die Bernsteinsäure vom Aethylen:

Chlorpropionsäure    Cyanpropionsäure    Isobernsteinsäure



Die kohlenstoffreicheren Säuren dieser Reihe sind alle fest, schön krystallisirende Körper, welche bei der Oxidation verschiedener Fette mit Salpetersäure entstehen. Die Suberin- oder Korksäure bildet sich ausserdem, wenn Kork oder Papier mit Salpetersäure gekocht werden, und die Sebacylsäure wird neben dem secundären Octylalkohol erhalten, wenn man Ricinusöl mit Aetzkali erhitzt. Die Rocellsäure ist in der *Rocella tinctoria* enthalten, einer Flechte, welche zur Bereitung des Lackmus dient. In ihren chemischen Beziehungen verhalten sich diese Säuren der Bernsteinsäure sehr ähnlich.

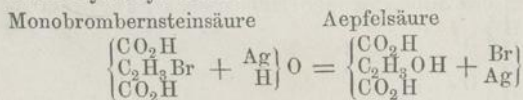
Zu der Bernsteinsäure in inniger Beziehung stehen zwei in dem Pflanzenreich sehr verbreitete Säuren, die Aepfelsäure und die Weinsäure.

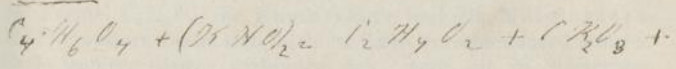
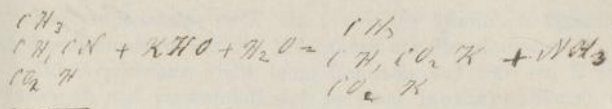
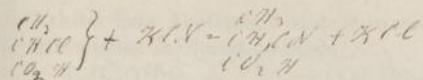
Aepfelsäure:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ .

Diese Säure findet sich im Saft der meisten sauren Früchte, und man erhält sie leicht aus unreifen Aepfeln oder Vogelbeeren, wenn man den Saft derselben mit Bleizucker fällt und das Bleisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt.

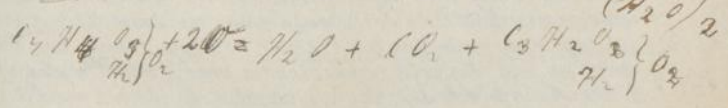
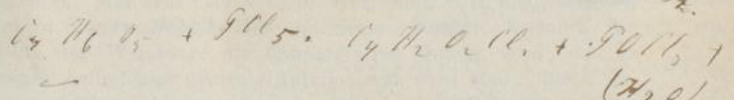
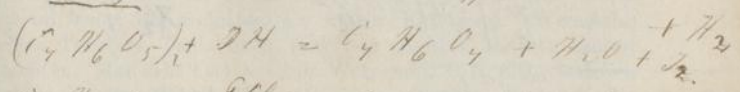
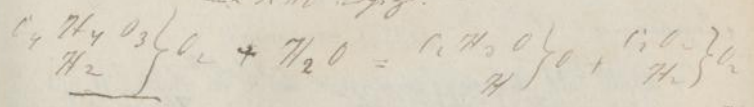
Die Aepfelsäure bildet weisse nadelförmige Krystalle; sie ist sehr löslich in Wasser und besitzt einen angenehmen sauren Geschmack.

Kocht man eine wässrige Lösung der Monobrombernsteinsäure mit Silberoxid, so entsteht Aepfelsäure, indem das Brom durch Hydroxyl ersetzt wird:





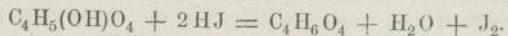
Alkane. *Ammonia* *Ammonia* *Ammonia*







Erhitzt man Aepfelsäure mit Jodwasserstoff, so verwandelt sie sich wieder in Bernsteinsäure:

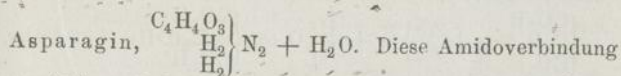


Die Aepfelsäure steht also in einer ähnlichen Beziehung zur Bernsteinsäure wie die Milchsäure zur Propionsäure.

Die Aepfelsäure giebt beim Erhitzen auf 180° ein Molecül Wasser ab und verwandelt sich in zwei isomere Säuren von der Formel  $C_4H_4O_4$ , die Fumarsäure und die Maleinsäure. Die Fumarsäure findet sich auch im Saft verschiedener Pflanzen. Beide isomere Säuren verbinden sich, wenn sie in wässriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht werden, mit Wasserstoff und gehen in Bernsteinsäure über.

Die Isomerie dieser zwei Säuren erklärt sich dadurch, dass in dem Aethylen der Bernsteinsäure zwei Wasserstoffatome an verschiedenen Stellen fehlen. Beide Säuren geben daher durch Aufnahme von Wasserstoff wieder Bernsteinsäure.

Auch mit Brom gehen sie directe Verbindung ein; aus der Fumarsäure entsteht dabei Bibrombernsteinsäure; während die Maleinsäure die isomere Isobrombernsteinsäure giebt.



der Aepfelsäure findet sich in den Spargeln, der Eibischwurzel, dem Süssholz und in den Keimen vieler Pflanzen; sie bildet wasserhelle Krystalle und hat einen kühlenden Geschmack.

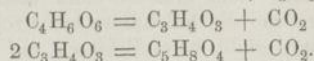
Leitet man salpetrige Säure in eine wässrige Asparaginlösung, so entsteht Aepfelsäure, und Stickstoff entweicht.

#### Weinsäure, $C_4H_6O_6$ .

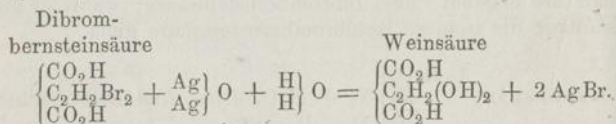
Die Weinsäure ist in der Natur sehr verbreitet und findet sich im freien Zustande und als saures Kaliumsalz (Weinstein) in den Trauben, Tamarinden und den meisten andern sauren Früchten. Man erhält sie aus dem Weinstein,  $C_4H_5KO_6$ , welchen man in heissem Wasser löst und Kreide zusetzt, wodurch die Hälfte der Weinsäure als Calciumtartrat gefällt wird; das in Lösung befindliche neutrale Kaliumtartrat wird dann durch Zusatz von Chlorcalciumlösung ebenfalls in Calciumtartrat verwandelt und dieses unlösliche Salz mit Schwefelsäure zersetzt. Die Weinsäure bildet grosse monoklinische Krystalle und ist leicht in Wasser löslich; sie schmilzt bei 180°; stärker erhitzt verliert



sie Wasser und zersetzt sich, wobei sie den Geruch von verbranntem Zucker verbreitet. Unter den Zersetzungsproducten finden sich neben anderen Körpern die Brenzweinsäure,  $C_5H_8O_4$ , und die Brenztraubensäure,  $C_3H_4O_3$ :



Die Brenzweinsäure gehört der Oxalsäurereihe an; die Brenztraubensäure ist eine ungesättigte Verbindung, die sich direct mit Wasser vereinigt und Milchsäure bildet. Mit oxidirenden Körpern behandelt giebt die Weinsäure Kohlendioxid, Ameisensäure und Essigsäure; und mit Aetzkali geschmolzen zersetzt sie sich in Essigsäure und Oxalsäure. Erhitzt man sie für mehrere Stunden mit Jodwasserstoffsäure, so verwandelt sie sich zuerst in Aepfelsäure und dann in Bernsteinsäure; umgekehrt erhält man Weinsäure, wenn man eine Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxid kocht, wobei das Brom durch Hydroxyl ersetzt wird:



Die wichtigsten Salze der Weinsäure sind das Kaliumtartrat,  $\left\{ \begin{array}{l} K \\ K \end{array} \right\} C_4H_4O_6$ ; das in Wasser schwer lösliche Kaliumhydrotartrat oder der Weinstein,  $\left\{ \begin{array}{l} H \\ K \end{array} \right\} C_4H_4O_6$ ; das Kaliumnatriumtartrat oder Seignettesalz,  $\left\{ \begin{array}{l} Na \\ K \end{array} \right\} C_4H_4O_6 + 4 H_2O$ , welches man durch Auflösen von Weinstein in Sodalösung darstellt, und das in grossen rhombischen Prismen krystallisirt. Kocht man eine Weinsteinlösung mit Antimontrioxid, so wird ein Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe  $SbO$  ersetzt, und man erhält das unter dem Namen Brechweinstein bekannte Salz  $2 \left\{ \begin{array}{l} SbO \\ K \end{array} \right\} C_4H_4O_6 + H_2O$ , welches in rhombischen Octaëdern krystallisirt.

Die Weinsäure tritt in mehreren isomeren Modificationen auf, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften, namentlich in ihrem optischen Verhalten, unterscheiden. Die gewöhnliche Weinsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes rechts ab und wird deshalb Rechtsweinsäure genannt; neben

1) Ding... auf...  
2) Ding... auf...

3) Ding... auf...  
4) Ding... auf...

5) Ding... auf...  
6) Ding... auf...

7) Ding... auf...  
8) Ding... auf...

9) Ding... auf...  
10) Ding... auf...

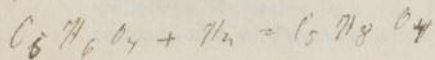
11) Ding... auf...  
12) Ding... auf...

13) Ding... auf...  
14) Ding... auf...

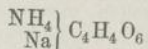
15) Ding... auf...  
16) Ding... auf...



$C_6 H_6 O_6$  durch  $H$  in *stater massen*  
 in *Essigsäure*  $S_2 H_2$   $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \\ 1000 \\ 1000 \end{array} \right.$   
 $(C_6 H_3 O_6) (Ba)_2$  *ist fester* *libby*  
 $(C_6 H_5 O_7) (Ba)_3$  *ist leicht* *libby*.  
*Dittronsäure + 5H (u.  $NH_4$ ) in dem Wasser*  
*libby Mesaconsäure*



dieser Säure findet sich in gewissen Sorten von Weinstein eine andere Säure, welche nicht auf den polarisirten Lichtstrahl einwirkt, und welche Traubensäure genannt wird; sättigt man dieselbe zur Hälfte mit Ammoniak und zur Hälfte mit Natronlauge, mischt diese zwei Lösungen und lässt krystallisiren, so erhält man zweierlei Krystalle, welche dieselbe Formel



haben und welche isomorph mit Seignettesalz sind; dieselben unterscheiden sich von einander dadurch, dass bei den einen gewisse kleine Flächen nur auf der rechten, bei den anderen nur auf der linken Seite auftreten, so dass die einen Krystalle sich genau wie das Spiegelbild der anderen verhalten. Trennt man dieselben von einander und stellt die Säuren daraus dar, so erhält man aus den einen Rechtsweinsäure, während die anderen eine ganz ähnliche Säure geben, welche aber das polarisirte Licht links dreht und deshalb Linksweinsäure genannt wird. Aus der gemischten Lösung von Rechts- und Linksweinsäure krystallisirt wieder die optisch unwirksame Traubensäure, welche demnach eine Verbindung der beiden ist. Die aus Bibrombernsteinsäure erhaltene Weinsäure ist ebenfalls optisch unwirksam, lässt sich aber nicht wie die Traubensäure in zwei optisch wirksame Modificationen spalten.

Citronensäure:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ .

Diese dreibasische Säure kommt im Citronensaft und vielen anderen sauren Früchten vor; sie krystallisirt in grossen wasserhellen rhombischen Prismen. Beim Erhitzen schmilzt sie und verwandelt sich unter Abgabe von Wasser in die dreibasische Aconitsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ , welche auch in verschiedenen Pflanzen, namentlich Aconitum- und Equisetumarten, vorkommt. Die Aconitsäure geht durch Verlust von Kohlendioxid leicht in die zweibasische Säure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$  über, von der man drei isomere Modificationen kennt, die Itaconsäure, Citraconsäure und die Mesaconsäure; diese drei Säuren sind ungesättigte Verbindungen, welche sich leicht mit Wasserstoff im Entstehungszustande verbinden und dabei in eine und dieselbe Säure, nämlich Brenzweinsäure, übergehen. Der Grund der Verschiedenheit der drei Säuren ist leicht einzusehen; die Brenzweinsäure



enthält den Kohlenwasserstoff,  $C_3H_6$ , das Propylen verbunden mit zweimal der Gruppe Carboxyl:



Je nachdem nun 2 Atome Wasserstoff im Propylen an verschiedenen Stellen fehlen, entstehen die obigen drei isomeren Säuren, welche sich durch ihren Schmelzpunkt, verschiedene Löslichkeit in Wasser u. s. w. von einander unterscheiden.

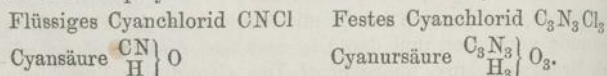
Auch mit Brom vereinigen sich diese drei Säuren direct und geben drei isomere gebromte Säuren; sie verhalten sich also der Fumarsäure und Maleinsäure ganz ähnlich.

Die Citronensäure bildet als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen und drei Reihen von Aethern. Ersetzt ein Alkoholradical ein Atom Wasserstoff, so entsteht eine zweibasische und, wenn zwei Atome ersetzt werden, eine einbasische Säure.

Die Citrate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; Calciumcitrat ist in kaltem Wasser etwas löslich, in kochendem fast unlöslich; übersättigt man daher eine Lösung von Citronensäure mit Kalkwasser, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, beim Kochen aber trübt sie sich und der entstandene Niederschlag löst sich beim Erkalten wieder zum grössten Theil auf. Die Citrate der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich.

### Cyanverbindungen.

Das Cyan, CN, ist eines der einfachsten organischen Radicale; dasselbe verwandelt sich sehr leicht in andere Radicale und steht in inniger Beziehung zu Carboxyl, weshalb die einfacheren Cyanverbindungen sich leicht in Verbindungen der Ameisensäure, Kohlensäure und Oxalsäure verwandeln lassen, d. h. die Anfangsglieder der drei Säurereihen, welche wir im Vorhergehenden betrachtet haben. Die Anzahl der Cyanverbindungen ist sehr gross und wird noch dadurch vermehrt, dass viele in polymeren Modificationen existiren, z. B.:



Die Bildung der Cyanverbindungen wurde schon im un-