

Aepfelsäureäthylester, $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, aus Aepfelsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff, liefert durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ den **Aepfelsäuretriäthylester**, $\begin{matrix} \text{CHOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, der unter 15 mm Druck bei 119° siedet.

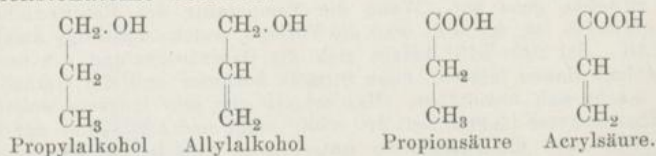
Der **d-Weinsäuremethylester** $(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOCH}_3)_2$, schmilzt bei 48° und siedet bei 280°, der **Methylester der l-Weinsäure** hat denselben Schmelz- und Siedepunkt. **Traubensäuredimethylester** schmilzt bei 85° und siedet bei 282°, der Methylester der inaktiven Weinsäure schmilzt bei 110°.

Citronensäuretrimethylester, $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{matrix}$, schmilzt bei 79° und siedet unter 16 mm Druck bei 176°. Bei partieller Verseifung liefert er den

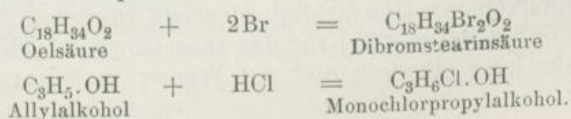
Citronensäuredimethylester, die **Citrodimethylestersäure**, $\begin{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3 \end{matrix}$, die bei 125—126° schmilzt.

N. Abkömmlinge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Wie die Fettkörper von den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, so leiten sich von den Olefinen Derivate ab, welche man als *Acrylverbindungen* bezeichnet. Die Acrylverbindungen unterscheiden sich von den Fettkörpern durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen, weil sie ein Paar doppeltgebundener Kohlenstoffatome besitzen:



Wegen dieser Doppelbindung vermögen die Acrylverbindungen wie die Olefine zwei Atome Halogen (Brom) oder ein Molekül Halogenwasserstoff zu addieren; dabei gehen sie in Halogensubstitutionsprodukte der entsprechenden Fettkörper über:



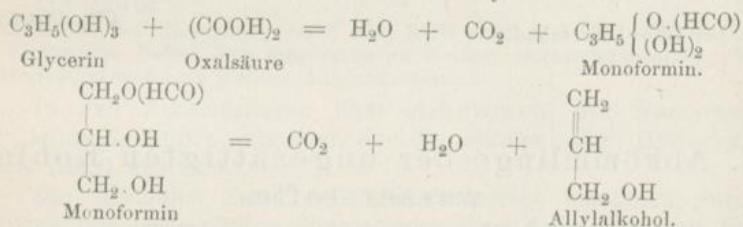
Wasserstoff im status nascens führt die Acrylverbindungen nicht in jedem Fall in die entsprechenden Fettkörper über, leichter tut dies Jodwasserstoff und amorpher Phosphor.

1. Alkohole.

Die einatomigen Alkohole der Acrylreihe kann man von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe ableiten, indem man darin ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt. Die entstehenden Alkohole können primäre, sekundäre oder tertiäre sein.

Vinylalkohol, Aethenol, $\text{CH}_2=\text{CH.OH}$, soll im käuflichen Aether vorkommen. Bei Reaktionen, wo man ihn erwartete, entsteht der isomere Acetaldehyd.

Allylkohol, Propenol, $\text{CH}_2=\text{CH.CH}_2\text{OH}$, findet sich im rohen Holzgeist, bildet sich durch Reduktion des Acroleins und wird dargestellt durch Destillation von Glycerin mit Oxalsäure:



In einer tubulierten Retorte von etwa $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt erhitzt man 200 gr käufliches Glycerin und 50 gr gepulverte Oxalsäure unter Zusatz von etwa $\frac{1}{4}$ gr Chlorammonium (um vorhandenes Alkalisalz in Chlorid überzuführen). Aus dem erhitzten Gemisch entwickelt sich zuerst lebhaft Kohlendioxyd, und das durch den Tubulus der Retorte in die Flüssigkeit tauchende Thermometer hält sich längere Zeit unterhalb 130° . Bei dem nun folgenden langsamen Steigen des Quecksilbers wird die Gasentwicklung schwächer und hört zuweilen ganz auf. Wenn die Temperatur des Retorteninhaltes auf 195° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage, welche wässrige Ameisensäure enthält. Bei $200-210^\circ$ belebt sich die Gasentwicklung von neuem; im Retortenhals rinnen farblose, ölige Streifen herunter und der Geruch des Acroleins macht sich bemerkbar. Man erhitzt nun sehr langsam weiter, so dass das Thermometer längere Zeit $220-230^\circ$ zeigt und erst später auf 240° kommt, worauf man die Destillation unterbricht. Das in der Retorte verbleibende Glycerin kann noch einmal mit 30 und dann mit 10 gr Oxalsäure destilliert werden, wobei man die Temperatur auf 260° steigen lässt. Aus den über 195° übergegangenen Destillaten wird der Allylkohol abfraktioniert, mit Kaliumcarbonat abgeschieden, mit Kalihydrat, geglähter Pottasche und zum dritten Mal mit wasserfreiem Baryt entwässert und fraktioniert.

Allylkohol ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei $96,6^\circ$ siedet und bei 15° das spez. Gewicht 0,8573 besitzt. Er ist sehr hygroskopisch und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Crotonalkohol, $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$, durch Reduktion von Crotonaldehyd erhalten, siedet bei $117-120^\circ$.

Tiglinalkohol, $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}_2\text{OH}$, entsteht durch Reduktion des Tiglinaldehyds. — Ueber Citronellol siehe daselbst.

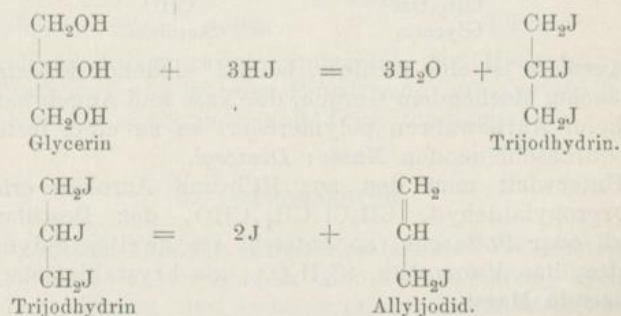
Ein ungesättigter Alkohol mit einem Paar dreifach gebundener Kohlenstoffatome ist der

Propargylalkohol, $\text{CH}\equiv\text{C}.\text{CH}_2\text{OH}$, eine bewegliche, angenehm riechende, bei 114° siedende Flüssigkeit, aus α -Bromallylalkohol und KOH erhalten. Ueber Geraniol und Linalool siehe daselbst.

2. Halogenderivate.

Allylfluorid, $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{F}$, siedet bei -10° . **Allylchlorid**, $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{Cl}$, Siedepunkt 46° , und **Allylbromid**, $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{Br}$, Siedepunkt 71° , entstehen aus Allylalkohol und Phosphortrichlorid bezüglich Phosphortribromid.

Allyljodid, $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{J}$, eine farblose, bei 101° siedende Flüssigkeit, welche bei 16° das spez. Gewicht 1,789 besitzt, wird am besten durch Zusatz von gelbem Phosphor zu einem Gemisch von Glycerin und Jod in einer Kohlensäureatmosphäre gewonnen, d. h. also durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin. Man kann annehmen, dass dabei zuerst Trijodhydrin entsteht, welches unter Abspaltung von Jod Allyljodid liefert:



3 T. gelben, gewöhnlichen Phosphors werden allmählich zu einem Gemische von 15 T. konzentriertem Glycerin und 10 T. Jod gefügt, welche sich in einer tubulierten, mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte, aus der zuvor die Luft durch CO_2 verdrängt ist, befinden. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, destilliert man das Allyljodid ab, wäscht es mit verdünnter Natronlauge, entwässert es durch Chlorcalcium und fängt schliesslich bei der Rektifikation den zwischen 99 und 103°C . übergelenden Anteil auf.

Propargylchlorid, $\text{CH}\equiv\text{C}.\text{CH}_2\text{Cl}$, aus Propargylalkohol und Phosphortrichlorid, siedet bei 65° .

3. Aether und Thioäther.

Vinyläther, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{O}$, entsteht aus Vinylsulfid und Silberoxyd und siedet bei 39° .

Allyläther, $(\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2)_2\text{O}$, findet sich in geringer Menge im Knoblauchöl und siedet bei 85° .

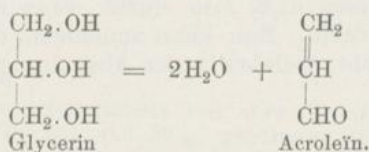
Vinylsulfid, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{S}$, der Hauptbestandteil des ätherischen Oels von *Allium ursinum*, siedet bei 101° .

Allylsulfid, $(\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2)_2\text{S}$, durch Erwärmen von Allyljodid mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung, ist ein farbloses, widerlich riechendes, bei 140° siedendes Oel.

Allyldisulfid, $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}_2$, findet sich neben verwandten Polysulfiden im ätherischen Knoblauchöl. Es siedet bei 16 mm Druck bei 117° .

4. Aldehyde und Ketone.

Acrolein, **Propenal**, **Acrylsäurealdehyd**, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$, entsteht bei der vorsichtigen Oxydation des Allylalkohols, bei der trocknen Destillation des Glycerins und der Fette und wird am bequemsten erhalten, wenn man 1 T. entwässertes Glycerin mit 2 T. Kaliumbisulfat der trocknen Destillation unterwirft:



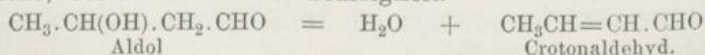
Acrolein ist eine farblose, bei 52° siedende Flüssigkeit von unangenehm stechendem Geruch, die Nase und Augen heftig reizt.

Beim Aufbewahren polymerisiert es zu einer festen, amorphen, durchscheinenden Masse: *Disacryl*.

Unterwirft man den aus HCl und Acrolein erhältlichen β -Chlorpropylaldehyd, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, der Destillation mit Aetzkali oder Pottasche, so entsteht ein zweites Polymeres des Acroleins, das *Metacrolein*, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_3$, als krystallinische, bei 45° schmelzende Masse.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Acrolein entsteht *Acroleinammoniak*, das bei der Destillation *Picolin* liefert (siehe daselbst).

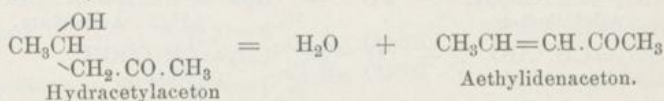
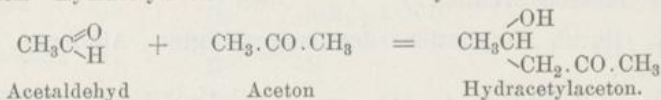
Crotonaldehyd, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$, entsteht durch Erhitzen von Aldol (S. 101) mit Salzsäure als stechend riechende, in Wasser lösliche, bei 104° siedende Flüssigkeit.



Tiglinaledehyd, Guajol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$, entsteht bei der trocknen Destillation des Guajakharzes und durch Kondensation von Aethyl- und Propylaldehyd. Er siedet bei 116° .

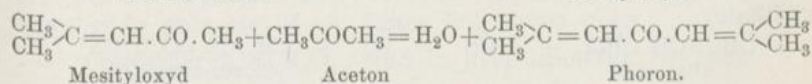
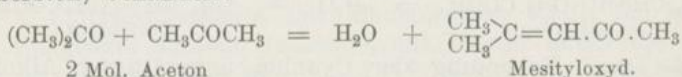
Ueber Citronellal, Rhodinal, Geranial (Cital) siehe daselbst.

Aethylidenacetone, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COCH}_3$, eine bei 122° siedende Flüssigkeit, entsteht durch Kochen von Hydracetylacetone mit Essigsäureanhydrid. Hydracetylacetone entsteht aus Aldehyd und Acetone:



Mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, eine pfeffermünzähnlich riechende, bei 130° siedende Flüssigkeit, und

Phoron, $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$, ein bei 28° schmelzender, bei 196° siedender Stoff, entstehen nebeneinander, wenn man Acetone mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit Chlorwasserstoff, behandelt:



Durch Einwirkung von Ammoniak auf Mesityloxyd und Phoron entstehen, wie bei der Einwirkung auf Acetone (S. 116), Diacetoneamin, Triacetoneamin und Triacetondiamin.

5. Carbonsäuren.

Die von den Olefinen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Carboxyl derivierenden Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ heißen auch Säuren der Oelsäurereihe. Durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff (mittels Jodwasserstoff), 1 Mol. Halogenwasserstoff oder 2 Atomen Halogen können sie in Säuren der Essigsäurereihe oder deren Halogensubstitutionsprodukte übergehen. Sie zeichnen sich ferner durch leichte Oxydation aus. Bei der Kalischmelze findet meist Spaltung an der Stelle der Doppelbindung statt, so dass diese Reaktion zur Ermittlung der Lage der Doppelbindung verwertet werden kann. Indessen findet dabei auch häufig eine Umlagerung — Wanderung der

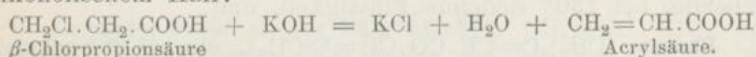
Doppelbindung zur Carboxylgruppe hin — statt. Durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat lassen sich an der Doppelbindung zwei Hydroxyle anlagern; so liefert die Oelsäure dabei Dioxystearinsäure.

Säuren der Oelsäurereihe finden sich in der Natur, namentlich als Glyceride in den Fetten. Synthetisch kann man sie folgendermassen erhalten:

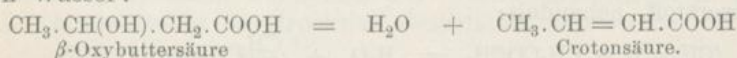
1. Durch Oxydation der ungesättigten Alkohole oder Aldehyde:



2. Aus den Monohalogenfettsäuren durch Erwärmen mit alkoholischem Kali:



3. Aus den Säuren der Milchsäurereihe durch Abspaltung von Wasser:



4. Durch Verseifung der Cyanide ungesättigter Alkoholradikale:



Die Bildung des Crotonsäurenitrils aus Allyljodid erfolgt unter Umlagerung.

Säuren der Oelsäurereihe, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Acrylsäure	$\text{CH}_2=\text{CH}.\text{COOH}$	10°	141°
α-Crotonsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$	72°	180°
Isocrotonsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \end{array}$	15°	75° (23 mm)
Methacrylsäure	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$	16°	160,5°
Angelicasäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \end{array}$	45°	185°
Tiglinsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$	64,5°	198°

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Brenzterebinsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	207°
Teracrylsäure	$\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	—	218°
Undecylensäure	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	24,5°	165° (15 mm)
Hypogaeasäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	33°	236° (15 mm)
Oelsäure	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	14°	223° (10 mm)
Elaïdinsäure	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	51°	225° (10 mm)
Isoölsäure	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	44-45°	—
Erucasäure	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	33-34°	254,5° (10 mm)
Brassidinsäure	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	66°	256° (10 mm)

Die Säuren der Oelsäurereihe sind stärkere Säuren, als die entsprechenden gesättigten Säuren, denn die Affinitätskonstante K beträgt z. B. für Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ 0,00134, für Acrylsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, 0,0056, für Buttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 0,00149, für Crotonsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, 0,00204.

Acrylsäure, Propensäure, $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{COOH}$, entsteht durch Oxydation von Allylkohol oder Acrolein, sowie durch Erhitzen von β -Chlorpropionsäure mit alkoholischem Kali. Sie ist eine der Essigsäure ähnlich riechende, mit Wasser mischbare Säure, die bei 10° schmilzt und bei 141° siedet. Bei längerer Aufbewahrung geht sie in ein festes Polymeres über.

Crotonsäuren, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, sind in drei Isomeren bekannt:

1. **Crotonsäure, α -Crotonsäure, gewöhnliche Crotonsäure,**

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$, schmilzt bei 72° und siedet bei 180°. Sie entsteht beispielsweise durch Oxydation des Crotonaldehyds und durch Destillation von β -Oxybuttersäure.

2. **Isocrotonsäure, β -Crotonsäure,** $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$, schmilzt bei 15° und siedet unter 23 mm bei 75°. Sie entsteht aus α - oder β -Chlorisocrotonsäure mit Natriumamalgam. Crotonsäure und Isocrotonsäure stehen zu einander in demselben Isomerieverhältnis wie Fumarsäure und Maleinsäure (S. 275).

3. **Methacrylsäure, $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$,** bildet leicht in Wasser lösliche, bei 16° schmelzende und bei 160,5° siedende Prismen. Sie kommt im Römischen Chamillenöl vor.

Angelicasäure, $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$, schmilzt bei 45° und siedet bei 185°. Sie findet sich im Röm. Chamillenöl als Ester, ferner in der Angelica- und Sumbulwurzel. Die damit stereoisomere

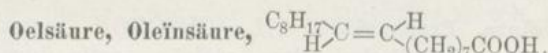
Methylcrotonsäure, Tiglinsäure, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} = \text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, die bei $64,5^\circ$ schmilzt und bei 198° siedet, findet sich als Glycerid im Crotonöl und entsteht aus der Angelicasäure durch Umlagerung bei längerem Kochen.

Brenzterebinsäure, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, entsteht bei der Destillation der Terebinsäure.

Teracrylsäure, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, siedet bei 218° , entsteht bei der trockenen Destillation der Terpenylsäure.

Undecylensäure, $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$, entsteht neben Oenanthol bei der Destillation von Ricinusölsäure im luftverdünnten Raum. Sie schmilzt bei $24,5^\circ$ und siedet bei 165° unter 15 mm Druck.

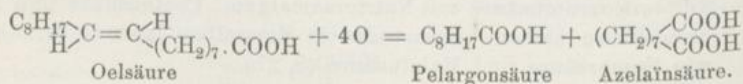
Hypogaeasäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$, schmilzt bei 33° und siedet unter 15 mm bei 236° . Sie soll als Glycerid im Arachisöl vorkommen und entsteht aus Stearolsäure durch die Kalischmelze.



Oelsäure findet sich als Triolein und in Form gemischter Glyceride in vielen Fetten, besonders in fetten Oelen, wie Mandelöl, Olivenöl, Lebertran. Es ist eine farblose, geruchlose, bei 14° schmelzende und unter 10 mm Druck bei 223° siedende Flüssigkeit.

Zur Reindarstellung verseift man Mandelöl mit Bleioxyd und Wasser und extrahiert das Bleipflaster mit Aether, der das Bleioleat löst, die Bleisalze der gesättigten Fettsäuren aber ungelöst lässt. Die ätherische Lösung wird mit Salzsäure versetzt, das Chlorblei abfiltriert, der Aether abdestilliert und die rückbleibende Oelsäure in das Baryumsalz verwandelt. Dieses wird aus Alkohol umkrystallisiert und mit Weinsäure zerlegt. Schliesslich wird die Säure unter stark vermindertem Druck fraktioniert.

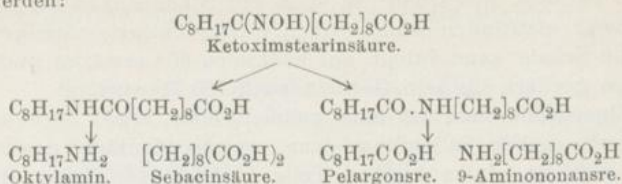
Die Konstitution der Oelsäure folgt daraus, dass sie von Kaliumpermanganat zu Pelargonsäure und Azelaïnsäure oxydiert wird:



Mit Brom verbindet sich die Oelsäure zu der flüssigen Dibromstearinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_2$, aus welcher alkoholisches Kali Monobromölsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BrO}_2$, und weiter Stearolsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, erzeugt.

Die Stearolsäure nimmt unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure Wasser auf und geht in Ketostearinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$, über, deren Oxim, die Ketoximstearinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}(\text{NOH})(\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$, durch konzentrierte Schwefelsäure die Beckmannsche Umlagerung erleidet und zwei

Säureamide liefert, welche durch rauchende Salzsäure folgendermassen gespalten werden:



Dadurch wird die oben gegebene Konstitution der Oelsäure bestätigt. Auf demselben Wege ist die Konstitution der Hypogaeasäure und der Eruca-säure festgestellt.

Salpetrige Säure führt die Oelsäure in die stereochemisch isomere *Elaidinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{-(CH}_2)_7\text{COOH}$, über, welche bei 51° schmilzt und unter 10 mm Druck bei 225° siedet. Analog liefert bei der *Elaidinprobe* der fetten Oele das Triolein festes Trielaidin.

Isoölsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, entsteht aus Jodstearinsäure durch alkoholisches Kali. Sie schmilzt bei $44-45^\circ$.

Acidum oleïnicum, *Oelsäure*, ist eine farblose oder kaum gelblich gefärbte, nahezu geruch- und geschmacklose, öartige Flüssigkeit, welche unter 15° dickflüssig wird, bei 4° zu einer Krystallmasse erstarrt und beim Erhitzen sich zersetzt. In Wasser unlöslich, löst sie sich in Weingeist, Aether, Chloroform, fetten und ätherischen Oelen. Ihr spez. Gewicht beträgt 0,89—0,91. Bei Luftzutritt nimmt die Oelsäure sehr bald dunkle Farbe, ranzigen Geruch und saure Reaktion an (in reinem Zustande rötet sie blaues Lakmuspapier nicht).

Oelsäure soll nicht stark ranzig riechen, mit ihrer gleichen Raummenge Weingeist eine klar bleibende Mischung, sowie mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung erwärmt, eine klare Flüssigkeit liefern, welche, mit Essigsäure neutralisiert, auf Zusatz von Bleiacetatlösung einen weissen Niederschlag gibt, der sich nach dem Auswaschen mit heissem Wasser beinahe vollständig in Aether löst (Stearinsäure u. s. w.). 1 gr Oelsäure, bei Luftzutritt erhitzt, darf einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Rohe Oelsäure, *Stearinöl*, *Oleïn*, ist das bei der Stearinfabrikation in grossen Mengen abfallende Nebenprodukt. Es dient als Putzöl und zur Darstellung des Heftpflasters.

Eunatrol, *Natrium oleïnicum*, *Natriumoleat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$, ist ein weisses, in Wasser lösliches, nicht ranziges Pulver.

Hydrargyrum oleïnicum, *Quecksilberoleat*. 25 T. gelbes Quecksilberoxyd werden in einer Porzellanschale mit 25 T. Weingeist angerührt.

Dann werden 75 T. Oelsäure hinzugefügt. Die Mischung wird gerührt, bis sie so dick geworden ist, dass ein Niedersinken schwerer Teile nicht mehr stattfinden kann. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wird die Schale samt Inhalt auf höchstens 60° erwärmt und letzterer so lange gerührt, bis sein Gewicht noch 100 T. beträgt.

Quecksilberoleat ist eine gelblichweisse, etwas durchscheinende Masse von zäher Salbenkonsistenz, welche deutlich nach Oelsäure riecht, sich zu einem kleinen Teile in Weingeist, wenig in Aether, leichter in Benzin, vollständig in fetten Oelen löst.

Mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, färbt sie sich tief-schwarz.

Wird 1 gr Quecksilberoleat, mit 10 gr zerstoßenem Glas gemischt, in einem Kölbchen mit 20 gr verdünntem Weingeist eine Stunde lang unter öfterem Umschütteln bei 35–40° stehen gelassen, so dürfen 10 gr des Filtrates beim raschen Verdampfen auf dem Wasserbade nicht mehr als 0,06 gr Rückstand hinterlassen.

Wird 1 gr Quecksilberoleat mit 5 gr Salpetersäure einige Minuten gekocht und die Mischung mit 5 gr Wasser versetzt, so darf das kalte Filtrat durch seine dreifache Raummenge verdünnter Schwefelsäure nicht getrübt werden.

Erucasäure, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C} = \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{matrix} \text{C}_{11}\text{H}_{22} \cdot \text{COOH}$, **Brassinsäure**, findet sich als Glycerid im Rüböl, im fetten Oel der Senfsamen, der Traubenkerne und der Kapuzinerkresse, sie schmilzt bei 33–34° und siedet unter 10 mm Druck bei 254,5°. Durch salpetrige Säure wird sie in die stereoisomere **Brassidinsäure**, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C} = \begin{matrix} \text{C} \\ \text{H} \end{matrix} \text{C}_{11}\text{H}_{22} \cdot \text{COOH}$, die bei 66° schmilzt und unter 10 mm Druck bei 256° siedet, übergeführt.

Ricinusölsäure, **Ricinolsäure**, ist eine Oxyölsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$; sie ist optisch aktiv ($\alpha_D = +6,67^\circ$), liefert ein ätherlösliches Bleisalz und findet sich als ebenfalls aktives ($\alpha_D = +3^\circ$) Glycerid im Ricinusöl. Bei der trockenen Destillation liefert sie Oenanthol und Undecylensäure, bei der Kalischmelze wird sie in Sebacinsäure und sekundären Oktylalkohol gespalten, mit salpetriger Säure liefert sie die isomere, bei 53° schmelzende *Ricinelaidinsäure*.

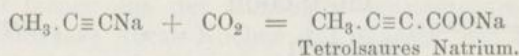
Die Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$, welche vier Wasserstoffatome weniger enthalten, als die entsprechenden gesättigten Verbindungen, besitzen entweder ein Paar Kohlenstoffatome in dreifacher Bindung, leiten sich also von dem Acetylen ab und heissen Säuren der *Propiol-säurereihe*, oder sie enthalten zwei Paare doppelt gebundener

Kohlenstoffatome, leiten sich also von den Diolefinen ab und heißen Säuren der *Sorbinsäurereihe*. Jene bilden, wie die Acetylene, explosibele Silberverbindungen, diese nicht.

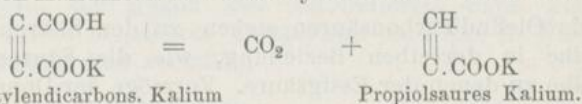
Säuren der Propiolsäurereihe, $C_nH_{2n-4}O_2$.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Propiolsäure,	$CH \equiv C \cdot COOH$. . .	+ 6°	144° unter Zersetzung.
Tetrolsäure,	$CH_3C \equiv C \cdot COOH$. . .	76°	203°
Undecolsäure,	$CH_3C \equiv C \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	59°	—
Palmitolsäure,	$C_{16}H_{18}O_2$	42°	—
Stearolsäure,	$C_{17}H_{17}C \equiv C(CH_2)_7COOH$	48°	—
Behenolsäure,	$C_{18}H_{17}C \equiv C(CH_2)_{11}COOH$	57,5°	—

Die Säuren der Propiolsäurereihe entstehen, analog den Säuren der Oelsäurereihe, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Dihalogensubstitutionsprodukte der gesättigten Fettsäuren oder auf die Monohalogensubstitutionsprodukte der Säuren der Oelsäurereihe. Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindungen der Monoalkylacetylene:



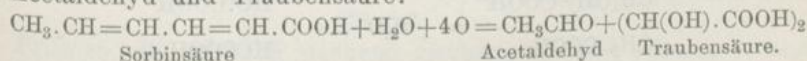
Propiolsäure, Propinsäure, Propargylsäure, $CH \equiv C \cdot COOH$, eine farblose, wie Eisessig riechende Flüssigkeit, entsteht durch Kochen des primären Kaliumsalzes der Acetylendicarbonsäure mit Wasser:



Tetrolsäure entsteht aus Natriummethylacetylen und Kohlen- säure und aus β -Chlorcrotonsäure mit KOH. **Undecolsäure** ist aus dem Dibromid der Undecylensäure, **Palmitolsäure** aus dem Dibromid der Hypogaeasäure, **Stearolsäure** aus dem Dibromid der Oelsäure und **Elaidinsäure**, **Behenolsäure** aus dem Dibromid der Eruca- säure und **Brassidinsäure** dargestellt worden.

Säuren der Sorbinsäurereihe, $C_nH_{2n-4}O_2$.

Sorbinsäure, $CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot COOH$, entsteht aus dem neben Aepfelsäure im Saft unreifer Vogelbeeren vor- kommenden Sorbinöl, dem Lakton $C_6H_8O_2$, durch Behandeln mit Natronlauge. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert sie Acetaldehyd und Traubensäure:



Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, findet sich als Glycerid im Leinöl und anderen trocknenden Oelen. Noch um zwei Wasserstoffatome ärmer sind die *Linolensäure* und *Isolinolensäure*, $C_{18}H_{30}O_2$.

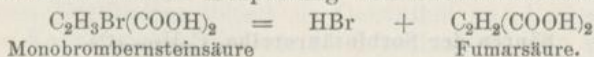
Olefindicarbonsäuren, $C_nH_{2n-4}O_4$.

Fumarsäure,	$\begin{array}{c} \text{HC.COOH} \\ \parallel \\ (\text{COOH}).\text{CH} \end{array}$, sublimiert bei 200°.
Maleinsäure,	$\begin{array}{c} \text{HC.COOH} \\ \parallel \\ \text{HC.COOH} \end{array}$, schmilzt " 130°.
Itaconsäure,	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C.COOH} \\ \\ \text{CH}_2.\text{COOH} \end{array}$, " " 161°.
Citraconsäure,	$\begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{C.COOH} \\ \parallel \\ \text{HC.COOH} \end{array}$, " " 91°.
Mesaconsäure,	$\begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{C.COOH} \\ \parallel \\ (\text{COOH})\text{CH} \end{array}$, " " 202°.
Glutaconsäure,	$\begin{array}{c} \text{HC.COOH} \\ \parallel \\ \text{HC.CH}_2.\text{COOH} \end{array}$, " " 132°.

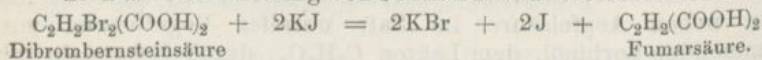
Die Olefindicarbonsäuren stehen zu den Säuren der Oxalsäurereihe in derselben Beziehung, wie die Säuren der Oelsäurereihe zu denen der Essigsäure. Vermöge der Doppelbindung, welche sie enthalten, vermögen sie Wasserstoff, Halogene, Halogenwasserstoff, die Elemente des Wassers und des Wasserstoff-superoxyds additiv aufzunehmen, sie verhalten sich also in dieser Hinsicht wie die ungesättigten Monocarbonsäuren.

Die Olefindicarbonsäuren entstehen:

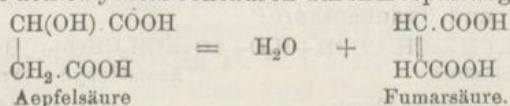
1. Aus den Monobromsubstitutionsprodukten der gesättigten Dicarbonsäuren durch Abspaltung von Bromwasserstoff:



2. Durch Einwirkung von Jodkalium auf die Dibromderivate:



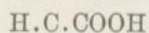
3. Aus den Oxydicarbonsäuren durch Abspaltung von Wasser:



Die Affinitätskonstante ist bei den zweibasischen ungesättigten Säuren, ebenso wie bei den einbasischen, grösser als bei den gesättigten:

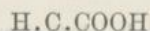
Bernsteinsäure	K = 0,00655
Fumarsäure	0,093
Maleinsäure	1,17.

Der Eintritt einer dreifachen Bindung erhöht die Affinitätskonstante weiter, Acetylendicarbonsäure, $\begin{array}{c} \text{C.COOH} \\ || \\ \text{C.COOH} \end{array}$, ist eine fast so starke Säure, wie die Schwefelsäure.



Fumarsäure, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ || \\ \text{C.H} \end{array}$, **trans-Butendisäure**, findet sich in vielen Pflanzen, z. B. *Fumaria officinalis*, *Cetraria islandica*, in den *Trüffeln* u. s. w. Sie entsteht aus der Aepfelsäure (neben wenig Wasser und Maleinsäureanhydrid), wenn man dieselbe längere Zeit auf 140—150° erhitzt, oder wenn man dieselbe 24 Stunden mit 20 Mol. Natronhydrat in 20%iger Lösung kocht. Sie entsteht ferner aus der Monochlorbernsteinsäure und Monobrombernsteinsäure durch Kochen mit Wasser, aus der Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure durch Einwirkung von Jodkalium, sowie aus der Maleinsäure durch Umlagerung.

Fumarsäure bildet weisse, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die gegen 200° sublimieren, ohne vorher zu schmelzen und bei höherer Temperatur teilweise in Wasser und Maleinsäureanhydrid zerfallen.



Maleinsäure, $\begin{array}{c} \text{H.C.COOH} \\ || \\ \text{H.C.COOH} \end{array}$, **cis-Butendisäure**, findet sich nicht

in der Natur. Sie ist stereoisomer mit der Fumarsäure und krystallisiert in grossen, in kaltem Wasser leicht löslichen Prismen oder Tafeln, die bei 130° schmelzen, bei 160° unter Spaltung in Wasser und Maleinsäureanhydrid sieden.

Wird Aepfelsäure rasch und energisch auf eine höhere Temperatur erhitzt, als bei der Darstellung der Fumarsäure, so destilliert Wasser und Maleinsäureanhydrid über, das durch Wasseraufnahme leicht in Maleinsäure zurückverwandelt werden kann, während Fumarsäure als Rückstand verbleibt.

Maleinsäureanhydrid, $\begin{array}{c} \text{CH.CO} \\ || \\ \text{CH.CO} \end{array} \text{O}$, krystallisiert in Nadeln oder

Prismen, die schwach stechend riechen, bei 53° schmelzen und bei 202° sieden.

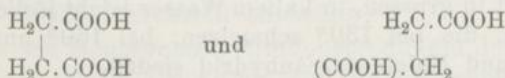
Fumarsäure und Maleinsäure lassen sich leicht ineinander überführen. Fumarsäure liefert beim Erhitzen für sich oder mit Phosphoroxychlorid Maleinsäureanhydrid.

Maleinsäure geht beim Erhitzen für sich im geschlossenen Rohr auf 200°, bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluss von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und anderen Säuren in Fumarsäure über. Löst man 2 gr Maleinsäure in 5 cc Wasser, fügt ein wenig Bromwasser zu und setzt die Lösung dem direkten Sonnenlicht aus, so krystallisiert innerhalb weniger Minuten Fumarsäure heraus. Eine bündige Erklärung dieser Umwandlungsreaktion ist nicht bekannt.

Bei der Elektrolyse ihrer Alkalisalze liefern Malein- und Fumarsäure Acetylen. Mit naszierendem Wasserstoff liefern beide Bernsteinsäure, durch Wasseraufnahme gehen sie in inaktive Aepfelsäure über. Sie unterscheiden sich voneinander in ihrem Verhalten gegen Brom und gegen Permanganat. Mit Brom liefert Fumarsäure *Dibrombernsteinsäure*, Maleinsäure *Isodibrombernsteinsäure*, bei der Oxydation mit Permanganat entsteht aus Fumarsäure *Traubensäure*, aus Maleinsäure *Mesoweinsäure*.

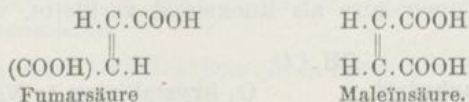
Fumarsäure und Maleinsäure besitzen, trotz gleicher empirischer Formel, gleicher Struktur und gleicher Molekulargröße, verschiedene Verbrennungswärmen, sie haben also einen verschiedenen Energieinhalt in ihrem Molekül. Für diesen Fall der Isomerie schlug *Klinger* den Namen *Alloergatie* vor. Im übrigen lassen sich die Reaktionen der Fumarsäure und Maleinsäure durch die Annahme erklären, dass die beiden Säuren stereoisomer sind.

Wenn zwei Kohlenstoffatome mit einfacher Bindung aneinander geheftet sind, so wird man annehmen können, dass sie um diese *Affinitätsaxe* frei drehen können, wir werden also z. B. die Existenz zweier Bernsteinsäuren:



nicht zu erwarten haben.

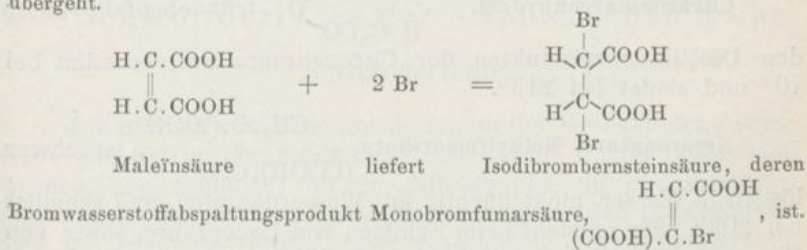
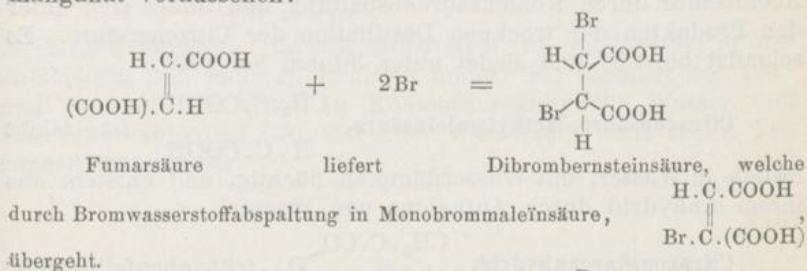
Sind aber die beiden Kohlenstoffatome mit zwei Valenzen aneinander gebunden, so wird die freie Drehbarkeit aufgehoben und es entsteht die *Isomerie durch Doppelbindung*:



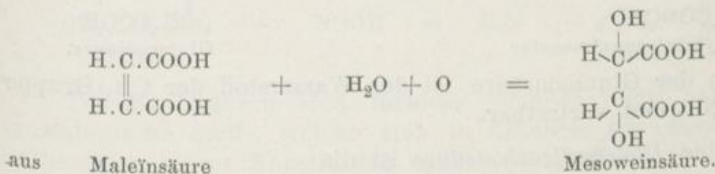
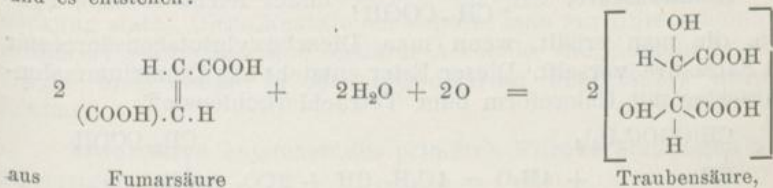
Es liegt auf der Hand, dass zwei derartig konstituierte Säuren bei der Kohlensäureabspaltung Acetylen, bei der Wasser-

stoffanlagerung dieselbe Bernsteinsäure, bei der Wasseranlagerung dieselbe Aepfelsäure liefern müssen, und zwar dass hier die inaktive Aepfelsäure entstehen muss, weil die Bildungsbedingungen für d- und l-Aepfelsäure gleich sind.

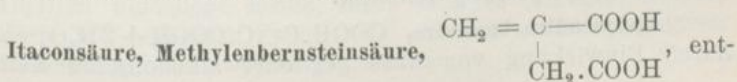
Die Formulierung lässt aber auch die Unterschiede der Fumar- und Maleinsäure im Verhalten gegen Brom und Permanganat voraussehen:



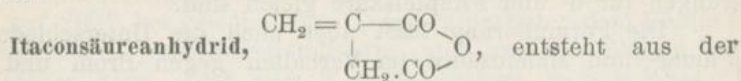
In analoger Weise werden bei der Permanganatreaktion 2OH addiert und es entstehen:



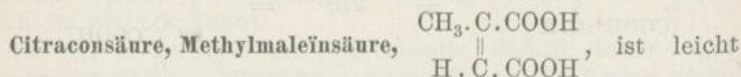
An Atommodellen sind die Verhältnisse leicht zu demonstrieren.



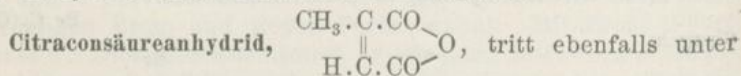
steht aus ihrem Anhydrid durch Aufnahme von Wasser oder aus dem Citraconsäureanhydrid beim Erhitzen mit Wasser auf 150° , das dabei zuerst eine Umlagerung in Itaconsäureanhydrid erleidet.



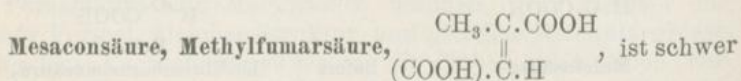
Aconitsäure durch Kohlensäureabspaltung und findet sich unter den Produkten der trocknen Destillation der Citronensäure. Es schmilzt bei 68° und siedet unter 30 mm bei 140° .



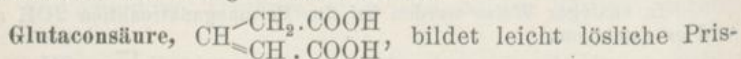
löslich in Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig, und entsteht aus ihrem Anhydrid durch Aufnahme von Wasser.



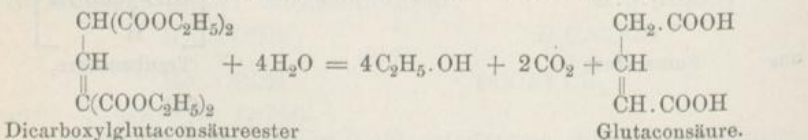
den Destillationsprodukten der Citronensäure auf, schmilzt bei 70° und siedet bei 213° .



löslich in Wasser, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, und schmilzt bei 202° . Sie entsteht beim Erhitzen von Itaconsäure, sowie von Citraconsäure mit wenig Wasser auf 200° .



men, die man erhält, wenn man Dicarboxylglutaconsäureester mit Salzsäure verseift. Dieser Ester entsteht aus Dinatriummalonsäureester mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.



In der Glutaconsäure ist der Wasserstoff der CH_2 -Gruppe durch Natrium vertretbar.

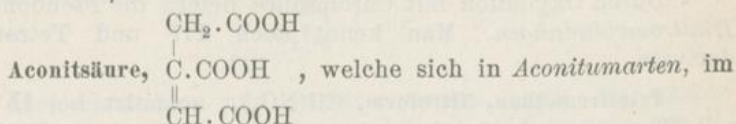
Eine *Diölefindicarbonsäure* ist die

Muconsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$, welche bei 292° unter Zersetzung schmilzt.

Acetylendicarbonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht durch Einwirkung von wässriger oder alkoholischer Kalilauge

auf Dibrombernsteinsäure oder Isodibrombernsteinsäure. Ueber ihre Umwandlung in Propiolsäure siehe S. 273.

Eine *Olefintricarbonsäure* ist die



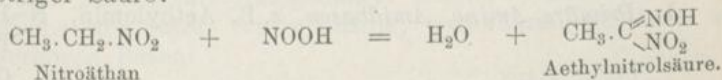
Equisetum fluviatile, *Achillea millefolium*, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe und anderen Pflanzen findet. Sie schmilzt bei 191° und zersetzt sich dabei in Kohlensäureanhydrid, Wasser und Itaconsäureanhydrid. Naszierender Wasserstoff führt sie in Tricarballsäure über.

O. Stickstoffderivate der aliphatischen Reihe.

1. Nitroderivate.

Die Bildung von Mononitroderivaten der Grenzkohlenwasserstoffe aus Jodalkyl und Silbernitrit ist bereits S. 233 besprochen worden. Je nachdem, ob die Nitrogruppe an ein primäres, sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, verhalten sich die Mononitroverbindungen verschieden gegen naszierende salpetrige Säure. Die primären liefern damit *Nitrolsäuren*, die sekundären *Pseudonitrole*, auf die tertiären findet keine Einwirkung statt. Diese Reaktionen benutzt man zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole, die ja leicht in Jodalkyle und weiter in Mononitroderivate übergeführt werden können.

Nitrolsäuren entstehen aus primären Nitroverbindungen und salpetriger Säure:



Die Nitrolsäuren sind farblose oder schwach gelbliche, krystallinische Stoffe, welche sich in Alkalien mit *dunkelroter* Farbe lösen. Ihrer Konstitution nach sind sie Nitrooxime.

Pseudonitrole, stechend riechende, krystallinische, in Wasser und Alkalien unlösliche Stoffe, lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform mit *tiefblauer* Farbe und entstehen aus sekundären Nitroverbindungen mit salpetriger Säure: