

Handwörterbuch der chemie

Albert Ladenburg, Albert Matzdorff

Library of
The Pennsylvania State College

Class 1

Book 1

For

THE PENNSYLVANIA STATE
UNIVERSITY LIBRARIES



PHYSICAL SCIENCES LIBRARY



ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. W. FÖRSTER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR. A. LADENBURG, DR. ANT. REICHENOW,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. W. VALENTINER, PROF. DR. A. WINKELMANN,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. LADENBURG.

BRESLAU,

VERLAG VON EDUARD TREWENDT.

1887.

HANDWÖRTERBUCH DER C H E M I E

HERAUSGEGEBEN
VON
PROFESSOR DR. LADENBURG.

UNTER MITWIRKUNG
VON

DR. BEREND-KIEL, PROF. DR. BIEDERMANN-BERLIN, DR. DEITE-BERLIN,
PROF. DR. DRECHSEL-LEIPZIG, PROF. DR. EMMERLING-KIEL, PROF. DR.
ENGLER-KARLSRUHE, PROF. DR. HANTZSCH-ZÜRICH, PROF. DR. HEUMANN-
ZÜRICH, PROF. DR. JACOBSEN-ROSTOCK, PROF. DR. LIEBREICH-BERLIN,
DR. NIETZKI-BASEL, PROF. DR. PRINGSHEIM-BERLIN, PROF. DR. V. RICHTER-
BRESLAU, DR. RUGHEIMER-KIEL, PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN, PROF.
DR. TOLLENS-GÖTTINGEN, PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG,
PROF. DR. E. WIEDEMANN-ERLANGEN.

MIT HOLZSCHNITTEN.

VIERTER BAND.



BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1887.

20
L. 14. 11
L. 14. 4
C. 14. 11

Das Recht der Uebersetzung bleibt vorbehalten.

F

Fäulniss*) (Putrescenz) nennt man die unter gewissen Bedingungen eintretende, scheinbar spontane, Zersetzung von Eiweiss und dem Eiweiss nahe-
stehenden Verbindungen unter Bildung stinkender Produkte.

1. Die Ursache der Fäulniss ist ein Mikroorganismus, resp. verschiedene Mikroorganismen, welche zur Klasse der Spaltpilze gehören. Dies geht zweifellos hervor aus dem von SCHWANN (1), URE (2), HELMHOLTZ (3), PASTEUR (4) be-

*) 1) SCHWANN, POGG. Ann. Bd. 41, pag. 184. 2) URE, Journ. f. pr. Chem. Bd. 19, pag. 184. 3) HELMHOLTZ, ebendass. Bd. 31, pag. 429. 4) PASTEUR, Annal. d. chim. et phys. 3. Reihe, Bd. 58, pag. 323; Bd. 64, pag. 1; Compt. rend. aus den Jahren 1857, 61, 63, 64, 71, 72. 5) HÜFNER, Journ. f. pr. Chem., N. F., Bd. 13, pag. 475. 6) GSCHIEDLEN, PFLÜGER's Arch. Bd. 9, pag. 163. 7) Berichtet von ROSENBACH, Deutsche Zeitschr. f. Chirurg. Bd. 13, pag. 344. 8) ZAHN, VIRCHOW's Arch. Bd. 95, pag. 95. 9) BIENSTOCK, Zeitschr. f. klin. Med. Bd. 7, pag. 1. 10) WÄLCHLI, Journ. f. pr. Chem., N. F., Bd. 17, pag. 7. 11) E. und H. SALKOWSKI, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 8, pag. 432. 12) NENCKI u. LACHOWICZ, PFLÜGER's Arch. Bd. 33, pag. 1. 13) HOPPE-SEYLER, Akad. Festschrift, Strassburg 1881. und Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 7, pag. 214. 14) HORVATH, PFLÜGER's Arch. Bd. 17, pag. 125. 15) KÜHNE, VIRCHOW's Arch. Bd. 39, pag. 165. 16) NENCKI, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 8, pag. 336 u. 722. 17) ODERMATT, Journ. f. prakt. Chem., N. F., Bd. 18, pag. 249. 18) BRIEGER, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 2, pag. 143. 19) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 12, pag. 631, u. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 8, pag. 417. 20) BRIEGER, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 10, pag. 1027, und 12, pag. 1985. 21) NENCKI, Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1878, No. 47. 22) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 13, pag. 190, u. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 9, pag. 8. 23) Dies., Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 12, pag. 107 u. 648. 24) STÖCKLY, Journ. f. pr. Chem., N. F., Bd. 24, pag. 17. 25) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, pag. 491. 26) E. BAUMANN, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 12, pag. 1450. 27) Derselbe, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 10, pag. 685; Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 1, pag. 60. 28) BAUMANN u. BRIEGER, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 3, pag. 149 u. Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 12, pag. 804. 29) NENCKI, Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas, Akad. Festschr., Bern 1876. 30) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 16, pag. 1191. 31) GAUTIER und ETARD, Compt. rend. Bd. 94, No. 20 u. 24; Bd. 97, No. 4 u. 5. 32) E. SALKOWSKI, Berl. klin. Wochenschr. 1875, No. 22. 33) WERNICH, VIRCHOW's Archiv Bd. 78, pag. 51. 34) BAYER, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 13, pag. 2339. 35) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, pag. 10. 36) E. SALKOWSKI, ebend., pag. 17. 37) TH. WEYL, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 339. 38) Eigene Beobachtung, nicht veröffentlicht. 39) HOPPE-SEYLER, PFLÜGER's Arch. 12, pag. 1. 40) NENCKI, Journ. f. pr. Chem., N. F., Bd. 17, pag. 105.

stimmt geführten Nachweis, dass nicht allein in faulenden Substanzen oder Mischungen sich stets Mikroorganismen vorfinden, sondern dass auch die Fäulnisszersetzung fäulnissfähiger Substanzen ausbleibt, wenn man die darin enthaltenen Spaltpilze durch Kochen tödtet und den erneuten Zutritt von Spaltpilzen verhindert. Gegen diese Versuche war freilich noch der Einwand möglich, dass durch starke Erhitzung bis zum Sieden irgend welche unbekannte Bedingungen für den Eintritt der Fäulniss gestört würden. Trat dann auch nach Oeffnung Fäulniss ein, so konnte immer noch der Zutritt der Luft, ausser dem Hineingelangen von Fäulnisskeimen, noch andere Nebenwirkungen haben, d. h. die gekochten Flüssigkeiten wieder geeignet zur Fäulniss machen. Auch diese Einwendungen sind indessen durch Versuche von HÜFNER (5) und GSCHIEDLEN (6) beseitigt. Diese Autoren benutzten Apparate, welche es gestatteten, der durch Kochen sterilisirten Flüssigkeit nachträglich ohne Oeffnung des Apparates und ohne Zutritt von Luft ein Tröpfchen bacterienhaltiger Flüssigkeit zuzusetzen. So lange dieses nicht geschah, blieb jede Zersetzung aus, sobald jedoch ein Tröpfchen bacterienhaltiger Flüssigkeit zugesetzt war, trat Fäulnisszersetzung ein. Völlig beweisend sind auch die Versuche von MEISSNER (7), dem es gelang, auch die so äusserst leicht faulenden thierischen Flüssigkeiten und Gewebe ohne vorgängiges Aufkochen und ohne Zusatz antiseptischer Mittel völlig unzersetzt zu conserviren, wenn nur die Flüssigkeiten etc. in völlig reinen Gefässen aufgefangen und der Zutritt von Bacterien durch Zuschmelzen oder Watterverschluss verhindert wurde. Dasselbe gelang auch ZAHN (8) mit Blut. Diese Versuche beweisen zugleich, dass in den Geweben und Flüssigkeiten des Thierkörpers im Allgemeinen präformirte Fäulnisskeime nicht enthalten sind.

Steht nun auch die Thatsache fest, dass ein Fäulnisszerfall nicht stattfindet ohne Mitwirkung von Organismen und sind alle Beobachtungen, in denen man Fäulniss ohne Organismen constatirt zu haben glaubte, auf Versuchsfehler zurückzuführen, so besteht über die Natur der dabei thätigen Organismen keine Uebereinstimmung. Während frühere Beobachter den zahlreichen verschiedenen Formen von Organismen, die man in faulenden, eiweisshaltigen Substanzen findet, auch eine active Rolle zuschrieben, ist nach neuen Angaben von BIENSTOCK (9) nur ein bestimmter Bacillus fähig, Fäulniss hervorzurufen, alle anderen Bacillen und Mikrococcen finden nur in faulenden Substanzen die Bedingungen für ihre Entwicklung, sind jedoch nicht im Stande, Fäulniss einzuleiten resp. Fäulnissprodukte zu bilden.

2. Fäulnissfähig sind in erster Linie alle eigentlichen Eiweisskörper, sodann die dem Eiweiss nahestehenden stickstoffhaltigen Verbindungen, wie der thierische Leim, das leimgebende Gewebe, das Elastin und Mucin (WALCHLI) (10). Diese Eiweisskörper brauchen nicht gelöst zu sein, sie unterliegen der Fäulniss auch in fester Form, jedoch nur bei Gegenwart von Flüssigkeit, und nur, wenn die umgebende Flüssigkeit den Fäulnissorganismen die notwendigen Lebensbedingungen bietet. Hornartig zusammengetrocknetes Eiweiss fault auch in Wasser nur langsam und schwierig von der Oberfläche her. — Inwieweit Derivate des Eiweiss noch fäulnissfähig sind, ist zum grössten Theil noch nicht untersucht, nur soviel ist bekannt, dass die primär aus dem Eiweiss entstehenden Substanzen durch den Fäulnissprozess weiter gespalten werden. In diesem Sinne kann man also auch von Fäulniss des Leucins, Tyrosins etc. sprechen. Von BIENSTOCK (9) ist auch nachgewiesen, dass diese Spaltung durch denselben Bacillus bewirkt wird, wie die primäre Spaltung des Eiweiss.

3. Die Bedingungen der Fäulniss fallen zusammen mit den Lebensbedingungen des sie hervorruhenden Spaltpilzes resp. der Spaltpilze. Die Gegenwart einer fäulnissfähigen Substanz vorausgesetzt, ist zum Eintritt der Fäulniss erforderlich a) die Gegenwart von Wasser: völlig trocknes Eiweiss fault nicht. b) Eine Temperatur über 0°. In gefrorenen Medien kann selbstverständlich keine Fäulniss stattfinden, aber auch bei einigen Graden über Null findet die Fäulniss ausserordentlich langsam statt. Die obere Temperaturgrenze für den Eintritt der Fäulniss ist nicht näher untersucht. c) Die Gegenwart gewisser Salze, sogen. Nährsalze. Möglichst salzarme Eiweisslösungen faulen auch bei Einsaat von Organismen schwierig und erst dann lebhafter, wenn durch den Staub Salze hineingelangt sind. Welche Nährsalze für die Fäulnissorganismen erforderlich sind, ist nicht speciell untersucht; nach Analogien kann man annehmen, dass von den Säuren nur Phosphorsäure, vielleicht Chlor, von Basen Kalium und Calcium, vielleicht auch Magnesium erforderlich sind. In den meisten Fällen ist auch bei Anstellung von Fäulnissversuchen ein besonderer Zusatz von Salzen nicht erforderlich, da die aus dem Pflanzenkörper oder Thierkörper dargestellten Eiweiss-substanzen die nöthigen Salze ohnehin als Verunreinigung enthalten. —

Damit sind die notwendigen Bedingungen für die Entwicklung der Fäulnissorganismen erschöpft. Bringt man daher zu in Wasser suspendirtem oder gelöstem Eiweiss ein auch noch so kleines Tröpfchen einer faulenden, mit den specifischen Organismen erfüllten Flüssigkeit, so tritt die Fäulnisspaltung mit Sicherheit ein und setzt sich, eine genügende Quantität Wasser und alkalische Reaction vorausgesetzt, fort bis zur vollständigen oder nahezu vollständigen Auflösung und Zersetzung der ganzen zum Versuch genommenen Quantität Eiweiss. Oft bleibt die Fäulniss aber auch vor vollständiger Zersetzung stehen; man führt den Stillstand in der Regel auf die Anhäufung der Zersetzungsprodukte zurück, welche antiseptisch wirken (s. weiter unten).

Sehr günstige Verhältnisse für vollständige Zersetzung bietet das vom Verfasser (11) gewählte Gemisch, in welchem die Eiweisssubstanz (Fibrin, Serum-eiweiss, Fleisch) zu dem Wasser in dem Verhältniss von 1 (Trockengewicht) : 20 steht. In Mischungen von 2 Kilo feuchten Blutfibrin mit ca. 20% Eiweissgehalt, 8 Liter Wasser, 240 Cbcm. kaltgesättigter Lösung von Natriumcarbonat, 2 Grm. Monokaliumphosphat, 1 Grm. krystallisirtem Magnesiumsulfat bleiben nach erschöpfender Fäulniss (38 Tage) höchstens 2% des Eiweiss unzersetzt, trotz Abschluss der Luft und trotz der Anhäufung der Zersetzungsprodukte in der Flüssigkeit.

Auch beim einfachen Stehenlassen der oben erwähnten Mischungen tritt Fäulniss ein, indem durch sogen. spontane Aussaat die sehr verbreiteten Fäulnissbacillen oder deren Keime aus der Umgebung hineingelangen. Ganz besonders günstige Bedingungen für den Eintritt der Fäulniss bieten auch die natürlichen Gewebe des Thierkörpers, so die Muskeln, die drüsigen Organe, das Gehirn,* — die von einer der Entwicklung der Fäulnissorganismen ausserordentlich befördernden Flüssigkeit durchtränkt sind. Auch im ganzen Thierkörper tritt die Fäulniss nach dem Tode schnell ein, befördert durch die anfangs dem toden Körper noch zukommende höhere Temperatur. Die Fäulnissorganismen stammen in diesem Falle wahrscheinlich vom Darmkanal, in dem sie auch während des Lebens stets

*) Ausgenommen sind nur die Knochen; diese faulen nur von der Oberfläche her, da die Einbettung der leimgebenden organischen Substanz in die starre anorganische Grundlage die Quellung und Auflösung verhindert.

vorhanden sind. Der schnelle Eintritt der Fäulnis in vom Körper abgetrennten Organen hat sogar immer wieder die Vermuthung aufkommen lassen, dass die Fäulniskeime in ihnen präformirt seien, eine Ansicht, die erst durch die Versuche MEISSNER's widerlegt ist.

Fälschlich ist vielfach als nothwendige Bedingung für den Eintritt der Fäulnis auch die Gegenwart von Sauerstoff angenommen. NENCKI und LACHOWICZ (12) haben aber mit Bestimmtheit erwiesen, dass Gelatinelösung auch bei völligem Ausschluss von Sauerstoff in Fäulnis übergeht und dieselbe Menge flüchtiger fetter Säuren, namentlich Essigsäure liefert, wie an der Luft. Ja, nach HOPPE-SEYLER (13) kommt es bei genügender Zufuhr von Sauerstoff trotz der Entwicklung der Organismen überhaupt nicht zur Bildung der charakteristischen Fäulnisprodukte, sondern die organische Substanz bezw. das Eiweiss wird vollständig zu Wasser, Kohlensäure und Ammoniak (und Schwefelsäure?) oxydirt. HOPPE-SEYLER nimmt in Uebereinstimmung mit PASTEUR an, dass die Organismen nur dann die charakteristischen Fäulnisprodukte bilden, wenn sie sich unter Abschluss von Sauerstoff entwickeln. Da unter gewöhnlichen Verhältnissen der Sauerstoff zu den faulenden Substanzen Zutritt hat, so wird die eigentliche Fäulnis durch Oxydationsvorgänge complicirt, die Fäulnis geht einher mit »Verwesung«.

Ausser den angegebenen nothwendigen Bedingungen für den Eintritt der Fäulnis kennen wir noch verschiedene befördernde und störende Einflüsse.

a) Die Fäulnis wird befördert durch Temperaturen, welche die Zimmertemperatur übersteigen. Das Temperaturoptimum, bei dem also ceteris par. die Fäulnis am schnellsten verläuft, scheint bei etwa 42° zu liegen, vielleicht noch etwas darüber. Bei erheblich höheren Temperaturen tritt wieder eine Verzögerung ein. Bei welcher Temperatur die Fäulnis erlischt, ist nicht bekannt, jedenfalls bei Siedehitze, vermuthlich aber erheblich darunter.

b) Die Fäulnis wird in hohem Maasse befördert durch alkalische Reaction, durch saure verzögert oder ganz gehemmt. Die Reaction kann sogar ziemlich stark alkalisch sein. Lässt man ein Gemisch von 50 Grm. Fleisch, 200 Cbcm. Wasser und 5 Cbcm. gesättigter Lösung von Natriumcarbonat stehen, so befindet es sich nach 12, längstens 24 Stunden, in voller Fäulnis.

c) Endlich wird die Fäulnis befördert durch Ruhe, sehr erheblich gestört durch starke durch einen Motor unterhaltene Schüttelstöße (HORVATH) (14).

4. Die Produkte der Fäulnis. — Ausserordentlich zahlreich sind die in neuerer und neuester Zeit angestellten Untersuchungen über die Produkte der Fäulnis, gleichwohl sind dieselben noch weit entfernt, uns einen vollständigen Einblick in den verwickelten Fäulnisprozess zu gewähren.

Als constante Produkte der Fäulnis des Eiweiss, die hier zunächst betrachtet werden soll, kann man bezeichnen:

1. Aus der Reihe der aromatischen Substanzen: Indol (15—19), Skatol (20, 21, 19), Skatolcarbonsäure (22), Hydrozimmtsäure und Phenyllessigsäure (23, 24, 25), Hydroparacumarsäure und p-Oxyphenyllessigsäure (26, 19, 22, 27), Kresol resp. Phenol (28, 29, 22).

2. Aus der Reihe der Fettkörper: Flüchtige fette Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$, namentlich normale Buttersäure und Valeriansäure (29), wahrscheinlich auch Palmitinsäure (23), ferner Bernsteinsäure (23), basische Produkte $C_5H_{11}NO_2$ und $C_7H_{13}NO_2$ (30). Als intermediäre Produkte findet sich Leucin und Tyrosin, wahrscheinlich auch noch andere Amidosäuren, vielleicht Grubengas.

3. Aus der Reihe der anorganischen Verbindungen: Ammoniak (mit Spuren substituirtter Ammoniake) (29), Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure (29), Wasserstoff.

Sicher ist damit die Reihe der Spaltungsprodukte noch nicht erschöpft: so finden sich unter den flüchtigen Produkten Spuren von Mercaptanen (19), von denen sicher der Fäulnisgeruch zum Theil abhängt, so geben ferner GAUTIER und ETARD (31) noch an: Spuren von Ameisensäure, Acrylsäure, Crotonsäure, Glycolsäure, Milchsäure, Valeromilchsäure, Amidostearinsäure, Parvolin und Hydrocollidin.*)

Auf die Anhäufung der Fäulnisprodukte wird vielfach die Erscheinung bezogen, dass die Fäulniss nach einiger Zeit still steht, ehe noch die Zersetzung ganz beendet ist (32); namentlich ist, abgesehen von der lange bekannten antiseptischen Wirkung des Phenols, eine antiseptische Wirkung noch nachgewiesen vom Indol, Skatol, Hydrozimmitsäure und Phenylelessigsäure (33).

Die Isolirung aller dieser Produkte aus faulenden Gemischen ist selbstverständlich keine leichte Aufgabe, schwieriger noch die Ermittlung der Mengenverhältnisse. Diese Aufgabe ist auch keineswegs als ganz gelöst anzusehen. Das Verfahren, das E. und H. SALKOWSKI (19) bei ausgedehnten Versuchen zur Trennung namentlich der aromatischen Produkte und eventuell zur Gewichtsbestimmung angewendet haben, ist in seinen Grundzügen folgendes:

Die faulende Flüssigkeit wird zunächst ohne Aenderung ihrer alkalischen Reaction bis auf etwa $\frac{1}{4}$ abdestillirt: dabei gehen Indol, Skatol und Phenol vollständig in das Destillat über, nur sehr unvollständig die flüchtigen, fetten und aromatischen Säuren, nur Spuren von Palmitinsäure. Ausserdem enthält das Destillat regelmässig Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Spuren flüchtiger mercaptanartiger Substanzen. Es wird mit Salzsäure angesäuert und mit Kupfersulfat gefällt, das klare Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug wird nach vorgängiger Concentration anhaltend mit Natronlauge geschüttelt.

a) Die Natronlauge nimmt auf: Phenol, resp. Kresol und Säuren.

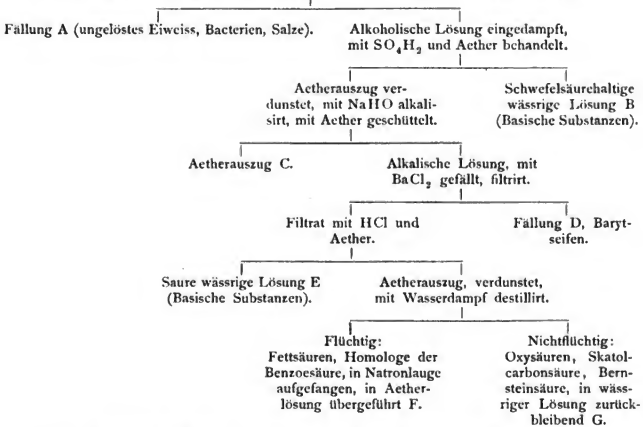
b) In der Aetherlösung bleiben Indol und Skatol, die dann durch Verdunsten derselben, Destilliren des Rückstandes nach Zusatz von etwas Natronlauge im Dampfstrom, eventuell Ausschütteln des Destillates mit Aether rein erhalten werden. In dem Gemisch, das meistens überwiegend aus Indol besteht, lassen sich Indol und Skatol nicht quantitativ trennen, wohl aber kann man, den Angaben BAYER'S (34) folgend, die Quantität des Skatols darin bestimmen und so durch Abzug die des Indols erfahren. — Die bei der Destillation im Dampfstrom im Rückstand bleibende alkalische Flüssigkeit wird mit der oben erwähnten vereinigt.

Die Reindarstellung des Phenols resp. Kresols aus dieser ist schwierig, die Quantität des Phenols trotzdem leicht zu bestimmen, wenn man von dem gewogenen rohen Phenol eine abgewogene Quantität in Wasser löst (resp. in Alkohol, den man dann mit Wasser stark verdünnt) und mit Bromwasser in geringem Ueberschuss fällt. Lässt man es einige Tage stehen, so geht nach BAUMANN und BRIEGER (28) auch das Kresol in Tribromphenol über. Allerdings wird dabei das Kresol gleichfalls als Phenol berechnet.

Alle anderen Fäulnisprodukte finden sich im Destillationsrückstand, von dessen Verarbeitung das umstehende Schema, einer Abhandlung von E. und H. SALKOWSKI entnommen, eine Vorstellung giebt.

*) Die giftigen Produkte »Ptomaine«, Leichenalkaloide, sind hier nicht berücksichtigt, einerseits, weil dieselben schon besonders abgehandelt sind, andererseits, weil dieselben nach BRIEGER, auf dessen Monographie: »BRIEGER, Ueber Ptomaine, Berlin 1885« hier verwiesen werden muss, nicht aus dem Eiweiss, sondern aus dem begleitenden Lecithin hervorgehen.

Schema der Verarbeitung des Destillationsrückstandes.

Der Destillationsrückstand mit Na_2CO_3 alkalisiert, eingedampft, mit Alkohol gefällt.

Auf die Einzelheiten in Betreff der definitiven Isolirung, Erkennung und Mengenbestimmung der einzelnen Produkte kann hier nicht näher eingegangen werden.

Ueber die Mengenverhältnisse der Fäulnisprodukte, in Relation zur Quantität des durch die Fäulnis zersetzten Eiweiss liegen wenig genauere Angaben vor.

1. Indol. Das Maximum der Ausbeute erreichten E. und H. SALKOWSKI (19) aus Blutfibrin, einem sehr reinen Eiweissmaterial, bei 38tägiger Dauer der Fäulnis unter Verhinderung der Verdunstung, nämlich 1·15% des trocknen Eiweiss. Sehr viel weniger Indol liefern die Eiweisskörper des Fleisches, etwa 0·3%. Die älteren Versuche ergaben durchschnittlich bedeutend weniger, weil bei ihnen die Verdunstung nicht ausgeschlossen ist.

2. Skatol ist dem Indol in sehr wechselnden Mengen beigemischt, oft nur in Spuren, oft aber auch in relativ ansehnlichen Mengen, einen beträchtlichen Bruchtheil des Gemisches ausmachend (19). Letzteres scheint nur bei der Fäulnis des Fleisches vorzukommen. Ganz fehlt das Skatol wohl nie.

3. Die Quantität der Skatolcarbonsäure ist gering, sie überstieg im besten Fall 0·325% der Eiweisssubstanz nicht (36).

4. Die Menge des Phenols resp. Kresols nimmt mit der Dauer der Fäulnis zu, die der Oxysäuren ab, so dass man diese als intermediäre Produkte betrachten muss, die bei lange fortgesetzter Fäulnis nur noch in Spuren vorhanden sind. Bei langer Dauer der Fäulnis lieferte Fleisch etwa 1% des trocknen Eiweiss Phenol, bei kurz dauernder Fäulnis unter Luftabschluss etwa 1·25% Parahydrocumarsäure (22).

5. Die Quantität der aus dem Fibrin hervorgehenden flüchtigen aromatischen Säure beträgt, berechnet als Hydrozimmtsäure, etwa 1·5% der Trockensubstanz; etwas mehr, nämlich 1·75%, liefert das Muskeleiweiss (E. SALKOWSKI) (25).

6. Auch Bernsteinsäure entsteht in nicht unbeträchtlicher Menge, im Maximum etwa 1%.
 7. Sehr bedeutend ist die Quantität der flüchtigen Fettsäuren: nach NENCKI (29) steigt sie bei 14tägiger Digestion bis zu 44.06%.

Auf die Fäulnisprodukte der dem Eiweiss nahestehenden Substanzen kann hier nicht näher eingegangen werden. Es möge hier nur ein Versuch von NENCKI (29) erwähnt werden, in welchem die Fäulnisprodukte des Leims quantitativ bestimmt sind.

Die 4 Tage dauernde Fäulnis des Leims lieferte in Procenten:

9.48 Ammoniak,	19.4 Leimpepton,
24.2 Flüchtige fette Säuren,	6.45 Kohlensäure.
12.2 Glycocoll (beim Eiweiss fehlend),	

Dagegen lieferte käufliches Eialbumin demselben Autor bei 8tägiger Fäulnis in Procenten:

11.0 Ammoniak,	3.35 Leucin,
32.65 Buttersäure,	5.37 Kohlensäure.

Die flüchtigen Säuren der Leimfäulnis ergaben sich als Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure. Je länger die Digestion dauerte, desto mehr überwog die Essigsäure. Das Ammoniak schien auch substituirtes Ammoniak zu enthalten und zwar Aethylamin und Propylamin. Leucin wurde nicht erhalten; ebensowenig bildet sich aus Leim Indol, Phenol (37), Skatolcarbonsäure (38).

Ueber den Modus der Entstehung aller dieser Produkte aus dem Eiweiss lassen sich aus den bisherigen Untersuchungen bestimmte Schlüsse nicht ableiten.

Der Umstand, dass einzelne Fäulnisprodukte anscheinend Reduktionsprodukte darstellen, andere Oxydationsprodukte, hat HOPPE-SEYLER zu der Hypothese geführt, dass der bei der Fäulnis entstehende Wasserstoff einerseits Reductionen bewirkt, andererseits in statu nascendi Sauerstoffmoleküle unter Bildung von Wasser sprengt und das freiwerdende Sauerstoffatom Oxydationen verursacht. Eine gewisse Verwandtschaft damit hat die Hypothese von NENCKI (40), nach welcher die Fäulnisorganismen Wasser in Wasserstoff und Hydroxyl spalten. NENCKI stützt sich dabei u. A. auf die auffallende Uebereinstimmung der Fäulnisprodukte des Eiweiss mit den durch die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat entstehenden. — Auf die Erklärungsversuche für die Entstehung der einzelnen Fäulnisprodukte kann hier nicht näher eingegangen werden, für die Erforschung der Constitution des Eiweiss haben sich, wenigstens was den aromatischen Theil desselben betrifft, methodisch angestellte Fäulnisversuche als ein wichtiges Hilfsmittel erwiesen.

Regelmässig verfällt, wie KÜHNE und namentlich NENCKI zuerst betont haben, ein wechselnder, bei manchen Thierklassen ansehnlicher, Theil des Eiweiss der Nahrung im Darmkanal der Fäulnis. Die Produkte derselben erscheinen, durch die Stoffwechselvorgänge verändert, als Indoxylschwefelsäure, Skatoxylschwefelsäure, Hippursäure, Phenacetursäure, aromatische Oxyssäure und Phenolschwefelsäure im Harn. Immerhin sind diese Vorgänge im Organismus nur von untergeordneter Bedeutung, wenn sie auch unter abnormen Verhältnissen von grösserer Bedeutung für das Individuum werden können. Weit grösser ist die Rolle der Fäulnis und Verwesung in der Natur. Sie ist das grosse Mittel, das die Natur hat, um abgestorbene Lebewesen aller Art aufzulösen und die in ihnen aufgespeicherten Verbindungen einer erneuten Verwendung entgegen zu führen.

Nachtrag.

Während des Druckes dieser Abhandlung ist eine wichtige Arbeit von MALY (Sitzungsb. d. Wien. Acad. d. Wiss. III. Abth., pag. 157) erschienen über die Oxyprotsulfonsäure, welche MALY durch Oxydation des Eiweiss mit übermangansaurem Kali erhalten hat (s. Eiweisskörper, pag. 546). Dieses Derivat des Eiweiss giebt bei der Fäulniss weder Phenol, noch aromatische Oxysäuren, noch Indol, wiewohl die Entstehung von Benzoesäure bei der Oxydation und von Benzol bei Schmelzen mit Kalihydrat beweist, dass eine aromatische Gruppe in der Säure vorhanden ist.

E. SALKOWSKI.

Farbstoffe, organische. Gewisse Verbindungen des Kohlenstoffs zeichnen sich vor den Uebrigen durch eine eigenthümliche, mehr oder weniger charakteristische Färbung aus.

Es finden sich solche Verbindungen theils in der Natur fertig gebildet, sowohl im Thierreich als im Pflanzenreich vor, zum andern Theil sind sie künstlich auf synthetischem Wege dargestellt worden.

Die letzteren Körper haben für den Chemiker dadurch ein höheres Interesse erlangt, dass man in vielen Fällen ihre Constitution genau kennt und durch diese Kenntniss in Stand gesetzt ist, auf einen gewissen Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und Färbung zu schliessen.

Obwohl der gegenwärtige Standpunkt unserer chemischen Kenntnisse noch lange nicht zur Aufklärung der eigentlichen Ursache dieser Färbung ausreicht, ist man doch schon im Stande, einen grossen Theil der Farbstoffe chemisch zu classificiren und weiss, welchen Klassen von chemischen Verbindungen der Farbstoffcharakter zukommt, und welchen er abgeht.

Bei Weitem die grösste Anzahl der gefärbten Kohlenstoffverbindungen gehört der aromatischen Reihe an. Dieselben sind Derivate des Benzols, des Naphtalins, des Chinolins oder des Anthracens. In der Fettreihe sind die gefärbten Verbindungen nur spärlich vertreten. Ueberhaupt scheint zur Farbstoffbildung eine gewisse Anhäufung von Kohlenstoff im Molekül nöthig zu sein.

Betrachtet man die gefärbten Verbindungen in Bezug auf ihre Constitution, so findet man, dass es gewisse Radikale sind, deren Eintritt (beispielsweise in einen Kohlenwasserstoff) ein gefärbtes Derivat erzeugt.

Einwerthige Radikale scheinen zur Umwandlung eines Kohlenwasserstoffs in einen gefärbten Körper allein nicht geeignet zu sein, wohl aber können dieselben bei Gegenwart anderer gleichfalls einwerthiger Atomgruppen zur Farbstoffbildung Veranlassung geben.

WITT (Ber. 9, pag. 522) bezeichnet solche Radikale, welche allein, oder im Verein mit anderen, einem Kohlenwasserstoff Färbung ertheilen, als »chromophore Gruppen«. Durch Einführung einer solchen chromophoren Gruppe entsteht nach WITT stets zunächst ein gefärbter Körper ohne eigentlichen Farbstoffcharakter. Für die Bildung eines wirklichen Farbstoffes, eines Körpers, welcher die Eigenschaft des Färbens zeigt, ist der Eintritt einer salzbildenden Gruppe, d. h. eines Radikals nöthig, welches dem Körper entweder einen sauren oder einen basischen Charakter verleiht.

Die erwähnte Eigenschaft des Färbens beruht auf einer eigenthümlichen Verwandtschaft der Farbstoffe zur Faser, namentlich zur Thierfaser. Bringt man beispielsweise in die Lösung eines Farbstoffes einen Seidenstrang, so färbt sich dieser nach und nach, während die Lösung, wenn sie nicht zu concentrirt war, ihren Farbgehalt verliert.

Diese Eigenschaft des Anfärbens kommt allerdings nur solchen gefärbten Körpern zu, welche einen mehr oder weniger ausgesprochenen Säure- oder Basencharakter besitzen, doch ist es wahrscheinlich, dass dieselbe wieder mit einer theils sauren, theils basischen Eigenschaft der thierischen Faser zusammenhängt, von welchen sich die erstere den Farbbasen, letztere den Farbsäuren gegenüber geltend macht.

Gewisse Thatsachen sprechen dafür, dass die Verbindungen der Farbstoffe mit der Faser nichts anderes sind als salzartige Verbindungen, in welchen die Faser in einem Fall die Rolle einer Säure, im andern die Rolle einer Base spielt.

Das Rosanilin ist z. B. in Form seiner freien Base ungefärbt, während seine Salze gefärbt sind. Bringt man jedoch in die farblose Lösung der Rosanilinbase einen Woll- oder Seidenstrang und erwärmt die Flüssigkeit, so färbt sich der Strang intensiv roth, und zwar ebenso intensiv, als ob die entsprechende Menge von Rosanilinchlorhydrat oder eines andern Rosanilinsalzes angewendet wurde. Diese Erscheinung ist kaum anders zu erklären, als dass die farblose Rosanilinbase mit der Faser eine Verbindung eingeht, welche sich wie ein Salz des Rosanilins verhält und wie dieses gefärbt ist. Die Faser spielt in dieser Verbindung die Rolle einer Säure. Salze von Farbbasen werden vermuthlich durch den Färbeprocess zerlegt, wenigstens erklärt diese Annahme die Thatsache, dass gewisse sehr stark basische Farbstoffe in Form ihrer Salze die Wolle nicht anfärben. Ein solcher Farbstoff ist z. B. das Methylgrün. Seine Salze sind wie die aller Ammoniumbasen sehr beständig, ein hineingebrachter Wollstrang vermag dieselben nicht zu zerlegen und wird deshalb nicht gefärbt. Die Färbung findet jedoch statt, wenn man das Bad durch Ammoniak schwach alkalisch macht. Die Seidenfaser scheint stärker saure Eigenschaften zu besitzen als die Wollfaser, da sie auch durch derartige Farbstoffe gefärbt wird.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich beim Auffärben einiger saurer Farbstoffe. Die thierische Faser ist meist nicht im Stande die Salze von Farbsäuren zu zerlegen und letztere müssen deshalb durch Zusatz von anderen Säuren daraus frei gemacht werden. Einige Farbsäuren (z. B. die Sulfosäuren der Amidoazokörper) besitzen nun aber eine andere Färbung als ihre Alkalisalze. Hier tritt nun die eigenthümliche Erscheinung ein, dass die freie Sulfosäure die Faser nicht mit der ihr eigenthümlichen Farbe, sondern mit der ihrer Salze anfärbt. Die Faser muss hier der Farbsäure gegenüber demnach die Rolle einer Base spielen.

Fasst man demgemäss die Verwandtschaft der Farbstoffe zur Faser als chemischen Verbindungsprocess auf, so schwindet der chemische Unterschied zwischen der gefärbten Faser und den eigentlichen Farbstoffen.

Die chromogenen Gruppen dürften demnach als blosse Träger der sauren oder basischen Eigenschaften zu betrachten sein. Allerdings muss hier hervorgehoben werden, dass der Farbstoffcharakter durch den Eintritt solcher Gruppen wesentlich modificirt wird, und namentlich die Intensität und Tiefe der Färbung mit der Zahl derselben wächst.

Schwerer zu erklären bleibt vom chemischen Standpunkt die Verwandtschaft, welche einzelne Farbstoffe zur Pflanzenfaser zeigen. Einige stark basische Farbstoffe, wie z. B. Safranin und Methylenblau, werden von reiner, ungebeizter Baumwolle in geringer Menge fixirt. In reichlicherem Maasse werden jedoch einige in der Natur vorkommende Farbstoffe, sowie einige Azofarbstoffe von der Baumwollfaser aufgenommen. Unter ersteren sind das Curcumin und das Carthamin, unter letzteren die Azofarbstoffe des Benzidins zu erwähnen.

Fast sämmtliche aus dem Benzidin dargestellte Tetrazoverbindungen fixiren sich in Form der Salze ihrer Sulfosäuren auf ungebeizter Baumwolle.

Einige Pflanzengewebe z. B. die Jute (Bastfaser von *Corchorus*-Arten) besitzen in Folge ihres Gehalts an incrustirenden Substanzen die Eigenschaft, die meisten Farbstoffe direkt zu fixiren. Bemerkenswerth ist ferner die Eigenschaft einiger basischen Farbstoffe, auf präcipitirtem Schwefel, gallertartiger Kieselsäure, Kieselguhr etc. anzufärben.

Unterzieht man die Radikale, welche als Chromophore wirken, einer näheren Betrachtung, so findet man unter den einwerthigen Radikalen zunächst die Nitro- und Nitrosogruppe. Wie bereits oben bemerkt, vermögen diese durch ihren Eintritt allein einen Kohlenwasserstoff nicht zu färben. Die Nitro- und Nitrosoderivate von Kohlenwasserstoffen sind ungefärbt, sie erhalten ihren Farbstoffcharakter erst durch Eintritt von Hydroxyl- oder Amidogruppen.

Von zweierthigen Radikalen ist die Azogruppe N_2 und die Chinogruppe O_2 zu erwähnen. In der Chinogruppe können die Sauerstoffatome häufig ganz oder theilweise durch die Imidgruppe NH substituirt werden.

In einzelnen Fällen enthalten die chromophoren Gruppen einen Methankohlenstoff, welcher wieder mit einem Sauerstoffatom oder einer Imidgruppe in Bindung steht (Phenylmethanfarbstoff).

Zweierthige Chromophore stehen häufig gleichzeitig mit mehreren Benzolkernen in Bindung. In vielen Fällen ist dadurch, dass diese Benzolkern noch anderweitig aneinander gekettet sind, die Struktur der Farbstoffe eine ringförmige.

Fast sämmtliche Farbstoffe werden durch Reductionsmittel unter Wasserstoffaddition in farblose Körper übergeführt.

Der dabei stattfindende chemische Process ist aber je nach der Natur des Farbstoffes ein ganz verschiedener. Nitrokörper werden durch Reduction in Amidkörper übergeführt, die sich durch Oxydation nicht in Nitrokörper zurückverwandeln lassen. Azokörper gehen bei vorsichtiger Reduction in Hydrazoverbindungen über, aus denen man durch Oxydation die Azokörper wieder herstellen kann. Durch energische Reduction wird dagegen die Azogruppe gespalten, die beiden Stickstoffatome gehen in Amidogruppen über, von welchen je eine mit einem Benzolkern in Bindung bleibt. So entstehen z. B. aus Azobenzol 2 Mol. Anilin, aus Amidoazobenzol 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Phenylendiamin.

Anders verhalten sich die Farbstoffe, deren Struktur eine ringförmige ist: Sie gehen durch Reduction in wasserstoffreichere, ungefärbte Verbindungen über, aus denen sich durch Oxydation der ursprüngliche Farbstoff wieder herstellen lässt. Man nennt diese farblosen Verbindungen »Leukokörper«.

Die Oxydation der Leukokörper zu Farbstoffen geht, je nach der Natur des Körpers, mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit von Statten. Bei einigen Verbindungen genügt der Luftsauerstoff, um eine fast augenblickliche Oxydation zu bewirken, in anderen Fällen ist die Zuhilfenahme von Oxydationsmitteln nöthig.

Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, lassen sich die Farbstoffe in drei grosse Gruppen theilen: in indifferente (gefärbte Körper), basische und saure Farbstoffe.

Der ersten Gruppe gehört z. B. der Indigo an. Er ist weder basisch noch sauer und muss, wenn er auf der Faser fixirt werden soll, entweder in seine Sulfosäure verwandelt oder aus seinem löslichen Reductionsprodukt in unlöslicher Form darauf niedergeschlagen werden (Küpenfärbung).

Basische Farbstoffe fixiren sich auf der thierischen Faser direkt und werden meist in Form ihrer neutralen Salze zum Färben benutzt. Ein Ueberschuss von

Mineralsäuren verhindert in den meisten Fällen das Anfärben. Die Pflanzenfaser (Baumwolle, Leinen) hat entweder keine oder doch nur eine sehr geringe Verwandtschaft zu den basischen Farbstoffen (s. oben). Um sie darauf zu fixiren benutzt man die Eigenschaft der Gerbsäure, mit den meisten Farbbasen schwerlösliche gefärbte Verbindungen zu bilden.

Bringt man z. B. Baumwolle in eine Gerbsäurelösung, so bleibt ein Theil derselben selbst nach dem Auswaschen darauf haften. Auf der so behandelten Baumwolle können jetzt die meisten basischen Farbstoffe gerade so gut aufgefärbt werden, wie auf Wolle.

Um den Werth eines Farbstoffes als Handelswaare zu bestimmen, giebt es nur ein zuverlässiges Mittel: das Probefärben. Alle zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Titrimethoden sind mehr oder weniger unzuverlässig und werden durch die Natur der vorhandenen Verunreinigungen beeinflusst.

Nur bei einigen, in sehr reinem Zustande zur Verwendung kommenden, Farbstoffen werden, neben der Probefärbung, gewichtsanalytische Bestimmungen vorgenommen. So z. B. bestimmt man in dem teigförmigen Alizarin nach sorgfältigem Auswaschen den Trockengehalt und etwaigen Aschengehalt.

Das Probefärben wird in der Weise vorgenommen, dass man von dem zu untersuchenden Farbstoff und von einem ähnlichen Produkt bekannter Qualität (Typ) genau gleiche Quantitäten zu demselben Volumen auflöst. Man wiegt nun genau gleich schwere Stränge der zu färbenden Faser (Wolle, Seide oder Baumwolle) ab, bringt in jede Lösung einen Strang und bewirkt durch fleissiges Umziehen und Erwärmen die Ausfärbung. Ein Vergleichen der gefärbten Stränge lässt bei einiger Uebung einen quantitativen Unterschied von 2—5% noch erkennen. Durch Zusatz von Farbe zu dem einen oder andern Bade lassen sich schliesslich beide Stränge ziemlich genau auf dieselbe Stärke bringen, und man ist nun im Stande, aus der verbrauchten Menge des zu untersuchenden Farbstoffes den relativen Gehalt desselben, mit Bezug auf den bekannten Typ, zu berechnen.

A. Natürlich vorkommende Farbstoffe.*)

Die in der Natur, im Thier- und Pflanzenreich gebildeten Farbstoffe zeigen zum grössten Theil den Charakter schwacher Säuren, und sind dann in ihrem Verhalten gegen die Faser Säurefarbstoffe. In ihren chemischen Eigenschaften

*) 1) BOLLEY, Journ. für prakt. Chemie 153, pag. 351. 2) E. KOPP, Ber. 6, pag. 447. 3) LIEBERMANN und BURG, Ber. 9, pag. 1885. 4) BENEDICT'S Ann. 178, pag. 101. 5) REIM, Ber. 4, pag. 334. 6) HUMMEL u. PERKIN, Ber. 15, pag. 2337. 7) CHEVREUL, Ann. de chim. et phys. (2) 82, pag. 53 u. 126. 8) ERDMANN, Ann. 44, pag. 292. 9) HESSE, Ann. 109, pag. 332. 10) RAMELSBERG, Jahresber. 1857, pag. 332. 11) R. MEYER, Ber. 12, pag. 1393. 12) WAGNER, Jahresber. 1877, pag. 1156. 13) LÖWE, FRESENIUS, Zeitschr. f. anal. Chem. 14, pag. 119. 14) WAGNER, Journ. f. pr. Chem. 51, pag. 82. 15) HLASIWETZ u. PFAUNDLER, Ann. 127, pag. 353. 16) CHEVREUL, Leçons de chim. à la teinture II. 17) BENEDIKT, Ber. 8, pag. 606. 18) BOLLEY, Ann. 37, pag. 101. 19) ZWENGER u. DRONKE, Ann. Suppl. I, pag. 265. 20) HLASIWETZ, Ann. 112, pag. 109. 21) LIEBERMANN u. HAMBURGER, Ber. 12, pag. 1179. 22) BIGAUD, Ann. 90, pag. 289. 23) SCHÜTZENBERGER u. PARSEF, Jahresber. 1862, pag. 500. 24) ROCHLEDER, Jahresber. 1859, pag. 523. 25) DAUBE, Ber. 3, pag. 609. 26) IVANOW, Ber. 3, pag. 624. 27) KACHLER, Ber. 3, pag. 713. 28) KANE, BERZELIUS, Jahresber. 24, pag. 505. 29) GELATLY, Jahresber. 1858, pag. 474. 30) LIEBERMANN u. HÖRMANN, Ann. 196, pag. 307. 31) SMORAWSKY, Ber. 12, pag. 1595. 32) SCHÜTZENBERGER u. BERTÉCHE, Bullet. de la Soc. ind. de Mulhouse 35, pag. 455; Jahresber. 1868, pag. 776. 33) STEIN, Journ. f. pr. Ch. 58, pag. 399. 34) CHEVREUL, Journ. de chim. medicale VI, pag. 157. 35) MOLDENHAUER, Journ. f. pr. Chem. 70, pag. 428.

zeigen diese Körper eine grosse Verwandtschaft mit den Condensationsprodukten der Phenole, mit den Phtaleinen und der Rosolsäure, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass ihnen grotentheils eine Constitution zukommt, welche der jener Körper analog ist. In vielen Fällen lässt sich ihr Zusammenhang mit den Phenolen nachweisen. Beim Schmelzen mit Kali sowie durch andere Behandlungen liefern sie häufig Phenole, wie Resorcin, Brenzkatechin oder Phloroglucin.

Viele dieser Körper sind Glucoside und spalten sich bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in Zuckerarten und in andere Farbstoffkörper, denen meist eine ähnliche Färbung und ein ähnlicher chemischer Charakter zukommt.

Ueber die Constitution der natürlich vorkommenden Farbstoffe ist im Allgemeinen noch wenig bekannt. Die meisten der hierher gehörigen Säurefarbstoffe fixiren sich auf der Faser nur schwierig direkt, und kommen meist in Form ihrer gefärbten Metalllacke zur Verwendung. Ihr Verhalten ist hierin dem der Anthracenfarbstoffe analog.

Die basischen Farbstoffe sind in der Natur, soweit bis jetzt bekannt, nur durch einen einzigen Repräsentanten, durch das Berberin, vertreten. Andere Körper, z. B. die Indigofarbstoffe, sind weder basisch noch sauer und erlangen erst die Verwandtschaft zur Faser, wenn sie entweder in Sulfosäuren oder durch Reduktion in farblose phenolartige Körper übergeführt werden (Indigküpe). Einzelne in der Natur vorkommende Farbstoffe sind auch auf synthetischem Wege dargestellt, und alsdann bei den künstlichen Farbstoffen abgehandelt worden (Anthracenfarbstoffe, s. auch Anthracen, Bd. I. Indigo, s. diesen Artikel).

Brasilin, $C_{14}H_{14}O_3$. Das Brasilin kommt im Fernambukholz, dem Holz von *Caesalpinia brasiliensis*, Siv., und *Caesalpinia echinata*, LAM., und im Sappanholz von *Caesalpinia Sappan*, L., vor, und bildet den färbenden Bestandtheil dieser in der Färberei verwandten Hölzer.

Das reine Brasilin (1) krystallisirt aus Weingeist mit $1H_2O$ in dunkelgelben Rhomboedern. Es löst sich ziemlich schwierig in Wasser, leichter in Weingeist und Aether. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in fast farblosen, verfilzten Nadeln, welche $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthalten. Natronlauge löst es mit carminrother Farbe. Diese Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt.

Ann. 100, pag. 180; 112, pag. 107. 36) SCHÜTZENBERGER u. PARSEF, Bullet. de la Soc. chim. de Paris (1) 1861, pag. 18. 37) ROCHLEDER, Zeitschr. f. Ch. 1866, pag. 602. 38) STENHOU, Ann. 51, pag. 423. 39) ERDMANN, Journ. f. pr. Ch. 33, pag. 190. 40) BAYER, Ann. 155, pag. 257. 41) GRÄBE und EBRARD, Ber. 15, pag. 1675. 42) W. SCHMID, Ann. 93, pag. 88. 43) WICHELHAUS u. SALZMANN, Ber. 10, pag. 1397. 44) PICCARD, Ber. 6, pag. 884; 7, pag. 888. 45) PICCARD, Journ. f. pr. Chem. 1861, pag. 709. 46) MYLIUS, Journ. f. pr. Ch. 1864, pag. 546. 47) STEIN, Jahresber. 1867, pag. 731. 48) ETTI, Ber. 11, pag. 864. 49) KANE, Ann. 39, pag. 25. 50) LUYNES, Jahresber. 1864, pag. 551. 51) WARTHA, Ber. 9, pag. 217. 52) VOGEL, pr. Spectralanalyse (1877), pag. 269. 53) SCHLIEFER, Ann. 58, pag. 362. 54) MALIN, Ann. 136, pag. 117. 55) PELLETIER, Ann. 6, pag. 27. 56) BOLLEY und WYDLER, Ann. 62, pag. 141. 57) CARNELUTTI und NASINI, Ber. 13, pag. 1514. 58) LEO MEYER, Jahresber. 1847 u. 48, pag. 784. 59) WEYERMANN u. HÄFFLY, Ann. 74, pag. 226. 60) FRANCHIMONT, Ber. 12, pag. 14. 61) WACKENRODER, BERZELIUS, Jahresber. 12, pag. 277. 62) ZEISE, Ann. 62, pag. 380. 63) HUSEMANN, Ann. 117, pag. 200. 64) QUADRAT, Jahresber. 1851, pag. 532. 65) WEISS, Zeitschr. f. Ch. 1867, pag. 553. 66) L. MEYER u. ROCHLEDER, Journ. f. pr. Chem. 24, pag. 1. 67) KUHARA, Journ. of Chem. Soc. London 35, pag. 22. 68) ROMMIER, Zeitschr. f. Chemie 1868, pag. 253. 69) LIEBERMANN, Ber. 7, pag. 1102. 70) SCHELLER, Bullet. d. l. Soc. chim. Paris (II), pag. 414; Jahresber. 1864, pag. 410. 71) HLASIWETZ und GRABOWSKY, Ann. 141, pag. 333. 72) LIEBERMANN u. v. DORP, Ann. 163, pag. 105. 73) LACAZE-DUTHIERS, WAGNER'S Jahresber. f. Technol. 1860, pag. 488. 74) SCHUNK, Ber. 12, pag. 1359. 75) WIEDEMANN, Ber. 17, pag. 194. 76) BUCHKA, Ber. 17, pag. 683; BUCHKA u. ERCK, Ber. 18, pag. 1138. 77) DRALLE, Ber. 17, pag. 372. 78) SPIEGLER, Ber. 17, pag. 807.

Durch Salpetersäure wird es in Trinitroresorcin (5) übergeführt. Bei der trocknen Destillation liefert es Resorcin (2). Mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht daraus Isotrighloglycerinsäure (4).

Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird es in das amorphe Brasilin $C_{16}H_{14}O_4$, bei weiterer Behandlung in einen gleichfalls amorphen Körper $C_{16}H_{26}O_3$ übergeführt.

Das Brasilin liefert bei der Destillation mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ oder $C_{16}H_{16}$. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Resorcin, Essigsäure und Ameisensäure.

Aus dem technisch dargestellten Rothholzextrakt scheiden sich bei längerem Stehen Krystallkrusten ab, welche aus Brasilin, gemengt mit der Kalkverbindung (2) desselben, bestehen. Das Brasilin ist eine schwache Säure und bildet mit Alkalien lösliche, roth gefärbte, mit Erd- und Schwermetallen meist unlösliche Salze.

$PbC_{16}H_{12}O_3$ kleine, rothe Nadeln (3).

In der Färberei wird das Brasilin niemals in reinem Zustande, sondern stets in Form des Rothholzextrakts angewendet. Es fixirt sich auf der Faser nur in Form seiner Lacke, vorzüglich des Thonerdelacks. Es findet namentlich in der Baumwollfärberei Verwendung, und erzeugt mit Alaunbeize Nüancen, welche denen des Alizarinlacks ähnlich sind. An Solidität stehen die Rothholzfarbungen jedoch den mit Alizarin erzeugten nach.

Tetracylbrasilin (3), $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_5$. Entsteht bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 130° . Farblose Nadeln. Schmp. 150° .

Dichlorbrasilin, $C_{16}H_{12}Cl_2O_3$.

Dibrombrasilin, $C_{16}H_{12}Br_2O_3$ (s. auch 76).

Brasilein (3, 4), $C_{16}H_{12}O_5$. Entsteht durch Oxydation von alkalischer Brasilinlösung an der Luft, ferner durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf heisse, wässrige Brasilinlösung (3).

Das Brasilein bildet graue, silberglänzende, rhombische Blättchen. In Alkalien löst es sich mit rother Farbe. Durch Lösen des Brasileins in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser entsteht ein saures Sulfat $C_{16}H_{11}O_5HSO_4$. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{11}O_4Cl$, mit Bromwasserstoff $C_{16}H_{11}O_4Br$. Es fixirt sich wie das Brasilin auf der mit Thonerde gebeizten Zeugfaser, übertrifft letzteres jedoch bedeutend an Färbemögen.

Hämatoxylin (7, 8, 9, 77), $C_{16}H_{14}O_6$. Das Hämatoxylin ist der wichtige Bestandtheil des Campechelholzes (Blauholz), des Kernholzes von *Haematoxylon campechianum*. Das Hämatoxylin ist an sich kein Farbstoff und ist nur von Wichtigkeit, weil es bei der Oxydation leicht in das gefärbte Hämatein übergeht. Es bildet im reinen Zustande farblose, tetragonale Säulen (10) mit $3H_2O$ oder rhombische Krystalle mit H_2O . Es ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Aether und Alkohol löslich. Am Licht färbt es sich röthlich.

In wässrigen Alkalien löst es sich mit Purpurfarbe, welche an der Luft unter Bildung von Hämatein in Dunkelblau und später in Braun übergeht. Bei der trocknen Destillation liefert es Pyrogallol und Resorcin (11). Chromsäure, Eisenchlorid, sowie Vanadsäure (12) bilden höhere Oxydationsprodukte, welchen eine schwarze Farbe zukommt. Brom liefert in essigsaurer Lösung Dibromhämatoxylin (77), Essigsäureanhydrid ein Pentaacetylderivat, welches bei der Behandlung mit Brom vier Bromatome aufnimmt.

Hämatein, $C_{16}H_{12}O_6$, entsteht durch vorsichtiges Behandeln des Vorigen mit Salpetersäure (5), sowie durch Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die alkalische Lösung desselben (8, 9).

Es bildet kleine, braunrothe Krystalle oder amorphe, grünlänzende, im durchfallenden Lichte rothe Massen. Es löst sich schwierig mit gelbbrauner Farbe in heissem Wasser und Alkohol, sowie in Aether. In Alkalien löst es sich mit blauvioletter Farbe. Die Ammoniakverbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich und verliert ihr Ammoniak bei 130° . Die alkalische Lösung des Hämateins färbt sich beim längeren Stehen an der Luft braun. Beim Kochen des entstandenen Körpers mit schwefliger Säure wird Hämatein zurückgebildet. Beim Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser entsteht ein saures Sulfat, $C_{16}H_{11}O_5HSO_4$ (6), beim Erhitzen mit Salzsäure ein Chlorid, $C_{16}H_{11}O_5Cl$, welches beim Behandeln mit Silberoxyd in Isohämatein übergeht (6).

Hämatoxylin und Hämatein kommen in der Farbentechnik ausschliesslich in Form der rohen Blauholzextrakte oder Decocte zur Verwendung, spielen jedoch eine sehr wichtige Rolle

in derselben. Auf Thonerdebeize erzeugt das Hämatoxylin eine grauviolette Färbung, offenbar von dem durch Oxydation an der Luft erzeugten Thonerdelack des Hämateins herrührend.

Durch Anwendung von Kupfersalzen wird ein tiefes Blau, durch Eisenoxydverbindungen sowie durch Kaliumbichromat ein tiefes Schwarz erzeugt. Die Färberei und Druckerei mit Campecheholz ist ziemlich complicirter Natur, und es werden häufig mehrere dieser Beizmittel gleichzeitig angewendet. Man fixirt z. B. zur Erzeugung von Schwarz den Farbstoff häufig durch Thonerdebeize und lässt die bedruckten Zeuge nachträglich durch eine Lösung von Kaliumbichromat passieren. Offenbar beruht die schwarze Färbung auf der Bildung höherer Oxydationsstufen des Hämateins, welche bis jetzt in chemischer Hinsicht noch nicht studirt sind.

Morin (16, 13), $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_8O_5 + H_2O$ (?). Das Morin bildet den färbenden Bestandtheil des Gelbholzes, des Stammholzes der westindischen *Morus tinctoria*, JACO., oder *Muchra tinctoria*, NETTEL.

Man erhält es durch Extraction des Holzes mit siedendem Wasser und Zersetzen der sich ausscheidenden Kalkverbindung mit Salzsäure (14). Das Morin krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln. Es ist in Wasser schwierig, leicht in Alkohol löslich. Die Lösungen sind gelb, durch Eisenchlorid werden sie olivengrün gefärbt (15). Alkalien lösen es leicht mit tief gelber Farbe. Beim Behandeln mit Natriumamalgam, sowie beim Schmelzen mit Kali liefert es Phloroglucin, im letzteren Falle neben Oxalsäure (15). Mit Metallen bildet es einbasische Salze, von denen die Alkalisalze leicht löslich, das Kalk-, Aluminium-, Blei- und Zinksalz unlöslich sind.

Tribrommorin (15), $C_{12}H_7Br_3O_6$. Mikroskopische Nadeln.

Paramorin (17), $C_{12}H_8O_4$, entsteht beim Destilliren des Morins mit Sand.

Im Gelbholz kommt ausserdem das Maclurin, $C_{13}H_{10}O_6$, vor, welches kein Farbstoff ist.

Das Gelbholz findet starke Verwendung in der Baumwollfärberei und Kattundruckerei. Das Morin, welches das färbende Princip des Gelbholzextrakts ausmacht, wird meist in Form seines Thonerdelacks auf der Faser fixirt.

Quercitrin (16, 18), $C_{26}H_{38}O_{20}$. Das Quercitrin bildet den wichtigen Bestandtheil der Quercitronrinde, der von der Oberhaut befreiten Rinde von *Quercus tinctoria*. Es kommt ausserdem in den Rosskastanien, im Hopfen, und wahrscheinlich in vielen anderen Pflanzen vor.

Das Quercitrin krystallisirt aus Wasser in hellgelben Blättchen, welche $3H_2O$ enthalten, von denen sie 2 Mol. bei 100° , den Rest bei 130° verlieren (20). Es schmilzt bei 168° (19). Durch Eisenchlorid wird es dunkelgrün gefärbt. Mit Alkalien bildet es lösliche, mit Thonerde sowie mit Blei unlösliche Salze. Das Quercitrin gehört zur Klasse der Glucoside. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodoneit (22), $C_6H_{14}O_6$, und Quercetin, $C_{24}H_{16}O_{11}$.

Tetrabromquercitrin (21) entsteht durch Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung. Hellgelbe, krystallinische Masse.

Quercetin (22, 24), $C_{24}H_{16}O_{11}$, entsteht durch Spaltung des Quercitrins, kommt aber ausserdem fertig gebildet in vielen Pflanzentheilen vor.

Es bildet feine, citronengelbe Krystalle, welche wenig in Wasser, leicht in kochendem Alkohol löslich sind. Es schmilzt bei 250° und sublimirt theilweise unzersetzt. Durch Eisenchlorid wird es dunkelgrün gefärbt.

Diacetylquercetin (21), $C_{24}H_{14}(C_2H_3O)_2O_{11}$. Bei 198° schmelzende Nadeln.

Amid (23) wird durch Erhitzen mit Ammoniak auf 150° braun amorph.

Dibromquercetin (21), $C_{24}H_{14}Br_2O_{11}$.

Tetrabromquercetin (21), $C_{24}H_{12}Br_4O_{11}$.

Quercitrin und Quercetin erzeugen auf mit Thonerde gebeizter Baumwolle schön gelbe Färbungen.

Sie finden ausschliesslich in Gestalt des Quercitronextrakts Verwendung. Vermuthlich findet beim Färbeprozess eine Spaltung des Quercitrins statt, so dass die erhaltenen Färbungen wenigstens zum Theil auf der Bildung von Quercetinlack beruhen.

Die Anwendung des Quercitrins ist der des Gelbholzes analog, und die damit erzeugten Nüancen sind ähnliche.

Curcumin (25, 26, 27), $C_{14}H_{14}O_4$ (?). Die Curcuma, der Wurzelstock von *Curcuma longa* und *Curcuma viridiflora*, enthält einen gelben, schwach sauren Farbstoff, das Curcumin.

Dasselbe bildet im reinen Zustande gelbe, bei 178° schmelzende Prismen. Es ist sehr

wenig löslich in heissem Wasser, etwas leichter in heissem Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether, sowie in Fetten und fetten Oelen. Wässrige Alkalien lösen es mit intensiv rothbrauner Farbe, ebenso wird es durch Borsäure braun gefärbt (Curcuminpapier als Reagens auf freie Alkalien und Borsäure). Mit Blei, Kalk und Baryt giebt es braune, unlösliche Lacke.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Curcumin mit carmoisinrother Farbe.

Das Curcumin findet trotz seiner geringen Lichtbeständigkeit eine ziemlich ausgedehnte Anwendung in der Färberei, und dient namentlich zum Nüanciren rother, auf Baumwolle fixirter Farbstoffe, z. B. des Safranins. Es besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle direkt anzufärben. Man wendet es meist in Form der gepulverten Curcuminwurzel oder wohl auch des alkoholischen Extrakts an. Das Curcuminpulver wird in Wasser suspendirt und die zu färbende Baumwolle in dieser Flüssigkeit gekocht. Das Curcumin wird dabei in kleinen Mengen von Wasser gelöst und in denselben Masse auf die Baumwolle niedergeschlagen. Alkoholische Extrakte werden mit Wasser zu einer Emulsion verarbeitet.

Die Curcumina dient ausserdem zum Färben der Butter, von Wachs und fetten Oelen.

Xanthorhamnin und Rhamnetin (28). Die in der Färberei zur Verwendung kommenden Gelbbeeren oder Avignonkörner, die Beeren von *Rhamnus infectoria* und *Rhamnus oleoides*, enthalten ein eigenthümliches Glucosid, das Xanthorhamnin (oder α -Rhamnegin), $C_{48}H_{66}O_{29}$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, alkoholhaltigen Nadeln, welche bei 120° den Krystallalkohol verlieren. In Wasser ist es sehr leicht löslich, etwas weniger in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Bleizucker fällt es in ammoniakalischer Lösung, Eisenchlorid färbt es dunkelbraun. Alkalische Silberlösung sowie FEHLING'sche Lösung reducirt es beim Erwärmen. Durch verdünnte Säuren wird es in Isodulcit und Rhamnetin gespalten.

Das Rhamnetin (30), $C_{12}H_{10}O_5$, bildet den eigentlichen Farbstoff der Gelbbeeren, während dem Xanthorhamnin kaum ein Färbvermögen zukommt. Es bildet im reinen Zustande ein intensiv citronengelbes Pulver, welches sich sehr wenig in Wasser, sowie in Alkohol, Aether und den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln löst. Leicht löslich ist es in Phenol, sowie in wässrigen Alkalien. Durch Eisenchlorid wird es braungrün gefärbt. Das Rhamnetin reducirt beim Erwärmen FEHLING'sche Kupferlösung sowie ammoniakalische Silberlösung. Mit Bleiacetat bildet es orangefarbne, mit Kalk und Baryt braune Niederschläge. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam sowie beim Schmelzen mit Kali liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure (31).

In den Gelbbeeren ist ausserdem das Rhamnin oder β -Rhamnegin (32) enthalten, welches bei der Spaltung das β -Rhamnetin liefert. Die Formel beider Körper ist unbekannt.

Die Anwendung der Gelbbeeren erstreckt sich auf die Baumwollenindustrie, und ist der des Gelbholzes und Quercitrons analog. Das Xanthorhamnin wird bei den Färbeprozessen stets gespalten und das entstehende Rhamnetin meist in Form seines Thonerdelacks fixirt. Der Thonerdelack der Gelbbeeren hat ausserdem, gemengt mit Kreide, als Malerfarbe Verwendung gefunden. Die sogen. »chinesischen Gelbbeeren«, die Knospen von *Saphora japonica*, enthalten das »Rutin« (33), welches vermuthlich mit dem Quercitrin identisch ist und bei der Spaltung als färbenden Bestandtheil Quercetin liefert.

Leuteolin (34, 35, 36, 37). Im »Wau«, dem Krant von *Reseda luteola*, kommt ein gelber Farbstoff, das Leuteolin, $C_{12}H_8O_5$, vor. Dasselbe krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$ (36), welches sie erst bei 150° vollständig verlieren. Es schmilzt unter Zersetzung gegen 320° (35) und sublimirt theilweise unzersetzt. In Wasser ist es sehr schwer, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, Aether löst es schwieriger. Es zeigt immer ausgesprochenen Säurecharakter und löst sich sowohl in freien als in kohlen-sauren Alkalien mit tief gelber Farbe. Das Ammoniakalz wird jedoch beim Verdampfen der Lösung völlig zersetzt.

Beim Schmelzen mit Kali liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure (37). Eisenchlorid färbt es grün, bei Anwendung eines Ueberschusses braun. Bleiacetat fällt in ammoniakalischer Lösung einen gelben Lack (36).

Das Leuteolin wird in der Färberei in Form einer Abkochung des Wau's angewendet. Es fixirt sich analog dem Quercetin auf Thonerdebeizen, und die damit erzeugten Färbungen zeichnen sich durch grosse Echtheit aus.

Euxanthinsäure (38, 39, 40). Die Euxanthinsäure bildet in Form ihres Magnesiumsalzes den Hauptbestandtheil des unter dem Namen *Purée* oder *Jaune indienne* in den Handel

kommenden Farbstoffes. Der Ursprung dieses Produktes ist ziemlich unbekannt. Nach vorliegenden Angaben soll es aus Bezoaren, nach andern aus dem Harn von Elephanten oder Büffeln dargestellt werden.

Die daraus gewonnene Euxanthinsäure bildet glänzende, strohgelbe Nadeln, welche die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_{10} + H_2O$ besitzen. Sie ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen auf 160° sowie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in CO_2 , H_2O und Euxanthon, $C_{18}H_8O_4$ (38). Die Euxanthinsäure ist einbasisch. Die Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser, werden jedoch durch einen Alkaliüberschuss gefällt. Die meisten andern Salze sind unlöslich. Die Euxanthinsäure reducirt FEHLING'sche Kupferlösung erst nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure (42). Durch Chlor und Brom wird sie in Disubstitutionsprodukte, durch Salpetersäure in Nitroeuxanthinsäure, $C_{19}H_{12}NO_2O_{10}$, übergeführt (39).

Euxanthon, $C_{18}H_8O_4$ (39, 40, 77). Blassgelbe, breite Nadeln oder Blätter, welche theilweise unzersetzt sublimiren. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Es entsteht, wie oben angegeben, aus Euxanthinsäure, kommt aber ausserdem in einigen Sorten des *Purric* fertig gebildet vor. Die alkoholische Lösung wird durch Bleiessig gefällt. Es löst sich ausserdem leicht in wässrigen Alkalien.

Beim Schmelzen mit Kali liefert es Hydrochinon und Euxanthonensäure, $C_{13}H_{10}O_5$ (40). Salpetersäure bildet Trinitroeuxanthon und schliesslich Styphninsäure (40). Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert es Methylendiphenyloxyd (41), $CH_2(C_6H_4)_2O$. Dem Euxanthon kommt vermuthlich die Constitutionsformel $CO \begin{matrix} \diagup C_6H_3OH \\ \diagdown C_6H_3OH \end{matrix} O$ zu.

Diacyteuxanthon, $C_{13}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (43).

Dichloreuxanthon, $C_{13}H_6Cl_2O_4$ (39).

Trinitroeuxanthon, $C_{13}H_3(NO_2)_3O_4$.

Euxanthonensäure, $C_{13}H_{10}O_5$ (40). Entsteht beim Schmelzen des Euxanthon's mit Kali neben Hydrochinon. Gelbe Warzen oder Nadeln. In Wasser leicht löslich. Färbt sich durch Eisenchlorid roth. Beim Erhitzen spaltet sie sich in Wasser und Euxanthon.

Chrysin, $C_{15}H_{10}O_4$ (44). Kommt in den Knospen verschiedener Pappelsorten: *Populus balsamifera* und *Populus monilifera*, vor. Hellgelbe, bei 275° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwierig in Benzol und Ligroin, leicht löslich in Eisessig, Anilin, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Es löst sich leicht mit gelber Farbe in Alkalien. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schmutzig violett und wird durch Bleiacetat gelb gefällt.

Mit Salpetersäure entsteht Nitrochrysin, $C_{15}H_9(NO_2)O_4$, beim Kochen mit conc. Kalilauge Acetophenon, Essigsäure, Benzoesäure und Phloroglucin. Durch Behandeln mit Jodmethyl entsteht der Monomethyläther, $C_{15}H_9O_2OCH_3$ (Tectochrysin), welcher sich auch fertig gebildet in den Pappelknospen findet. Schwefelgelbe, dicke Krystalle, leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Schmp. 164° .

Dibromchrysin, $C_{15}H_8Br_2O_4$.

Diodchrysin, $C_{15}H_8I_2O_4$.

Bixin (45, 46, 47, 48). Das Bixin bildet den färbenden Bestandtheil des »Orlean«, eines teigförmig in den Handel kommenden Farbstoffes, welcher aus dem Fruchtmark von *Bixa Orellana* durch Gährung dargestellt wird. Im reinen Zustande bildet das Bixin dunkelrothe, metallglänzende, mikroskopische Blättchen, welche bei 176° (48) schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether, leicht in heissem Alkohol und Chloroform. Nach ETTI besitzt es die Zusammensetzung $C_{28}H_{34}O_5$ (48). Es reducirt FEHLING'sche Lösung in der Kälte. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe. Mit Natriumamalgam geht es in die farblose Verbindung $C_{28}H_{40}O_5$ (48) über. Das Bixin ist eine ausgesprochene Säure und bildet Salze, von denen das einbasische Natriumsalz sich durch Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Beim Glühen mit Zinkstaub bildet es m-Xylol, m-Aethyltoluol und einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ (48).

$NaC_{28}H_{32}O_5 \cdot H_2O$, kupferrothe Krystalle, leicht löslich in wässrigem Alkohol, unlöslich in absolutem.

$\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_5$, rothes, amorphes Pulver. Die Barium- und Calciumsalze sind amorphe Niederschläge.

Ausser dem beschriebenen Körper kommt im Orlean noch ein amorpher, gelber Farbstoff, das sogen. amorphe Bixin (48) vor, dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist.

Der Orlean erzeugt auf der thierischen Faser ein hübsches Orangegeßelb, und findet in der Seiden- und Baumwollfärberei Verwendung. Er dient ausserdem häufig zum Färben von Butter, Käse und anderen Nahrungsmitteln, sowie zum Färben von Lacken und Firnissen. Auf Baumwolle lässt sich das Bixin am Besten in Form des Zinnlacks fixiren, doch scheint es sich auch direkt mit der Pflanzenfaser zu vereinigen.

Orseillefarbstoffe (49). Aus verschiedenen Flechtenarten wird durch Gährung bei Gegenwart von Ammoniak und Luft ein Farbmateriale bereitet, welches unter dem Namen »Orseille« in der Färberei eine wichtige Rolle spielt. Die Farbflechten, namentlich *Lecanora tinctoria* und *Roccella tinctoria*, wurden früher mit faulem Harn der Gährung unterworfen, während man jetzt wohl allgemein den Harn durch Ammoniakwasser ersetzt. Die Farbflechten enthalten Flechtensäuren (Lecanorsäure, Erythrinsäure, Roccellasäure, Usninsäure etc.), welche bei ihrer Zersetzung als einzigen, für die Farbbildung wichtigen Körper Orcin, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3(\text{HO})_2$, abspalten.

Das Orcin geht bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Luft in das Orcein, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$ (?), über. Das Orcein ist der wichtigste färbende Bestandtheil des Orseille. Es besitzt schwach saure Eigenschaften, löst sich in Alkalien mit violetter Farbe und wird daraus durch Säuren als braunes, amorphes Pulver gefällt. Mit Kalk, sowie mit schweren Metallen bildet es unlösliche Lacke.

Das Orcein kommt in der Färberei in Form der »Orseille«, welche entweder als Pulver (alsdann Theile der Farbflechten enthaltend) oder als Extrakt dargestellt wird, zur Verwendung. Das Orcein ist in diesen Produkten meist in Form des Ammoniaksalzes enthalten.

Die Orseille dient fast ausschliesslich für die Wollenfärberei, und findet in dieser, trotz der Concurrenz, welche ihr in neuerer Zeit die Azofarbstoffe bereiten, eine sehr starke Verwendung.

Sie fixirt sich auf der Wolle und Seide in schwach saurem Bade und wird gewöhnlich unter Zusatz von Alaun, Zinnchlorid, Oxalsäure oder Weinstein gefärbt.

Die Anwendung im Kattundruck ist eine beschränkere. Man druckt meist den Kalklack in Essigsäure gelöst auf, und befestigt durch Dämpfen.

Die damit erhaltenen Nüancen sind ein mehr oder weniger bläulichiges Roth, welches durch Zusatz von Indigo oder Cochenille beliebig nüancirt werden kann.

In der rohen Orseille sind ausser dem Orcein noch zwei Farbstoffe von unbekannter Zusammensetzung, das Azoerythrin und die Erythroleinsäure (49), aufgefunden worden.

Ein unter dem Namen »Persio« in den Handel kommendes Farbmateriale ist der Orseille in Herkunft und Zusammensetzung ähnlich.

Lakmus. Werden dieselben Farbstoffflechten, welche zur Herstellung der Orseille dienen, einer längeren Gährung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniak und Kalk oder Pottasche ausgesetzt, so entsteht aus dem Orcin der Lakmus, ein Farbstoff, welcher im freien Zustande roth gefärbt ist, während den Salzen desselben eine blaue Farbe zukommt.

Aus Orcin direkt entsteht ein ähnliches Produkt durch mehrtägiges Digeriren mit einem Gemenge von Ammoniak und Sodalösung (50).

Der Lakmus kommt mit Gyps und Kreide gemengt in Form von Täfelchen,

welche meist nur wenig Farbstoff enthalten, in den Handel. Ausser seiner bekannten Verwendung als Indikator bei der alkalimetrischen Titration wird er hier und da zum Färben von Wein und zur Bläuung der Wäsche benutzt. Nach KANE finden sich darin vier verschiedene Farbstoffe: »Erythrolein, Erythrolitmin, Azolitmin und Spaniolitmin«, von welchen Erythrolitmin und Azolitmin die Hauptmenge bilden sollen (49). Es ist kaum anzunehmen, dass hier reine chemische Körper vorgelegen haben.

Nach WARTHA (51) sollen einige Lakmussorten Indigo enthalten. Der Lakmusfarbstoff wird der sauren Lösung durch Aether oder Amylalkohol entzogen. Die ätherische Lösung ist gelb und löscht im Spectrum die linke Seite bis $E\frac{1}{2}D$ aus. Nach dem Bläuen durch Ammoniak erzeugt sie einen Absorptionsstreifen, welcher bei d die grösste Intensität besitzt und nach D hin verläuft (52).

Carthamin (53, 54). Der Safflor (die Blumenblätter von *Carthamus tinctorius* L.) enthält neben einem gelben, in Wasser löslichen Farbstoff einen rothen Farbstoff, das Carthamin, $C_{14}H_{16}O_7$ (53), welches vor Entdeckung der Eosine und des Safranins eine bedeutende Rolle gespielt hat, und noch hier und da Verwendung findet.

Das Carthamin wird aus dem Safflor, nachdem dieser durch Extraction mit Wasser von obigem gelben Farbstoff befreit ist, mit Sodalösung ausgezogen und aus dieser Lösung durch Citronensäure meist auf ungebeizte Baumwolle niedergeschlagen. Durch Ausziehen der Baumwolle mit Soda und erneutes Fällen mit Citronensäure erhält man den Farbstoff in Form eines grünschillernden Pulvers. Es ist fast unlöslich in Wasser, ebenso in Aether, leicht löslich in Alkohol. Alkalien lösen es mit gelbrother Farbe. Beim Schmelzen mit Kali bildet es Oxalsäure (54) und p-Oxybenzoesäure.

Das Carthamin fixirt sich in schwach saurem Bade sowohl auf die thierische Faser als auch auf die Pflanzenfaser direkt.

Es erzeugt, namentlich auf Seide, ein sehr schönes Rosaroth.

Es kommt in ziemlich reinem Zustande, theils in trockner Form, theils als Paste unter dem Namen »Safflorcarmin« in den Handel.

Behufs der Färbung wird es unter Zusatz von Soda gelöst, und das Bad durch Citronensäure schwach angesäuert. In ähnlicher Weise benutzt man direkt die Sodaauszüge des vorher mit Wasser gewaschenen Safflors.

Das Carthamin findet ausserdem mit Talk, Kreide oder Stärkemehls vermischt als Schminke sowie als Malerfarbe Verwendung.

Dem gelben Farbstoff der Safflorblüthen, welcher für die Färberei ohne Bedeutung ist, soll nach MALIN die Zusammensetzung $C_{24}H_{30}O_{13}$ (54) zukommen.

Alkannin (55, 56, 57). In der Alkannawurzel, der Wurzel von *Anchusa tinctoria*, ist ein rother, harzartiger, schwach saurer Farbstoff enthalten, welchem nach CARNELUTTI und NASINI die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ zukommt. Derselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und fetten Oelen. Diese Lösungen besitzen eine schön rothe Farbe. Alkalilauge löst es mit blauer Farbe, Säure scheidet es aus diesen Lösungen als rothen Niederschlag ab.

Das Alkannin ist bis jetzt nicht krystallisirt und vielleicht auch nicht rein erhalten worden. Es bildet braunrothe, metallisch glänzende, amorphe Massen. Mit Baryt bildet es einen unlöslichen Lack ($5C_{15}H_{14}O_4 \cdot 2BaO?$) (57). Mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron ein Diacetat: $C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$ (57).

Concentrirte Schwefelsäure löst das Alkannin mit blauer Farbe. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure und Bernsteinsäure. Das Alkannin findet in Form der Alkannawurzel ausschliesslich zum Färben von fetten Oelen, Firnissen und Tinkturen Verwendung.

Santalin (58, 59, 60). Im rothen Sandelholz, dem Holz von *Pterocarpus santalinus*, kommt ein rother, in Wasser unlöslicher, schwach saurer Farbstoff, das Santalin, $C_{15}H_{14}O_5$ (59), vor. Derselbe wird aus dem Sandelholz durch Weingeist extrahirt, durch Fällen mit Bleiacetat in Form des Bleilacks abgeschieden (58). Durch Zerlegen des in Alkohol suspendirten Bleilacks mit Schwefelsäure wird das Santalin in Freiheit gesetzt. Es krystallisirt aus Alkohol in rothen,

bei 104° schmelzenden Prismen. Es löst sich leicht mit blutrother Farbe in Alkohol und Aether, mit violetter Farbe in wässrigen Alkalien. Mit Kalk, Baryt und Schwermetallen bildet es unlösliche Lacke.

FRANCHIMONT (60) ertheilt dem Santalin, welches er nur amorph erhielt, die Formel $C_{17}H_{16}O_6$. Er erhielt daraus beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° Chloromethyl und einen gleichfalls amorphen, schwarzen Körper $C_8H_{19}O_5$ (?), welcher in Alkalien mit schwarzer Farbe löslich ist.

Das Santalin dient in Form des alkoholischen Sandelholzextrakts hauptsächlich zum Färben von Lackfirnissen und Tinkturen, sowie zum Beizen von Holz.

Carotin (7), $C_{18}H_{24}O$ (61, 62, 63). Farbstoff der Mohrrübe (*Daucus carota*). Rothbraune, goldgrün glänzende, quadratische Krystalle. Schmp. 167-8°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe. Färbt sich durch Schwefligsäuregas blau.

Der Safran (Blüthennarben von *Crocus sativus*) verdankt nach QUADRAT (64) und WEISS (65) seine gelbe Farbe einem Glucosid, dem Polychroit, $C_48H_{68}O_{18}$ (65).

Dasselbe ist amorph, extraktförmig, von rother Farbe, leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in absolutem.

Durch verdünnte Säuren wird es in Zucker, Crocin (65) und ein ätherisches Oel gespalten.

Crocin, $C_{16}H_{18}O_6$ (65), rothes, in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Löst sich leicht in Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauer Farbe.

Ein dem Polychroit sehr ähnlicher vielleicht identischer Farbstoff findet sich nach L. MAYER (66) und ROCHELEDER in den chinesischen Gelbschoten, den Früchten von *Gardenia grandiflora*. M. und R. nennen das Glucosid Crocin und geben ihm die Formel $C_{58}H_{86}O_{21}$. Dasselbe spaltet sich mit Säuren in Zucker und eine rothe Substanz, die sie Crocetin nennen: $C_{24}H_{26}O_4$, ohne dass hier ein ätherisches Oel auftritt.

In der Wurzel von *Lithospermum erythrorhizon* kommt nach KUHARA (67) ein rother, amorpher, in Wasser unlöslicher, in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslicher Farbstoff vor, welchem KUHARA die Formel $C_{20}H_{30}O_{10}$ giebt.

Xylindcin (68, 69). In gewissen abgestorbenen Hölzern der Buche, Eiche und Birke findet sich ein lebhaft grüner Farbstoff. Derselbe krystallisirt aus Phenol in blauen, kupferglänzenden, vierseitigen Prismen (69). Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grasgrüner, im Anilin mit dunkelgrüner Farbe.

Ueber die Farbstoffe der Blumen vergleiche man: CLOEZ und FREMY, Jahresberichte 1854, pag. 613. MARQUART, BERZELIUS Jahresber. 16, pag. 259. FILHOL, Jahresber. 1855, pag. 658.

Berberin (s. Art. Alkaloide (Bd. 1, pag. 396)). Das Berberin ist der einzige in der Natur vorkommende Farbstoff, welcher basische Eigenschaften besitzt und sich gegen die Faser den künstlich dargestellten Farbbasen analog verhält. Es färbt Wolle und Seide im neutralen Bade rein gelb und fixirt sich auf mit Tannin gebeizter Baumwolle.

In der Färberei findet das Berberin ausschliesslich in Form eines Auszugs der Berberitzenwurzelrinde (von *Berberis vulgaris*) Verwendung. Es dient zum Färben von Leder.

Cochenillefarbstoffe. Die getrockneten Weibchen der Schildlaus *Coccus cacti coccinellifera*, welche auf verschiedenen Cactusarten lebt, bilden das unter dem Namen Cochenille geschätzte Farbmateriale. Die getrockneten Insekten sind äusserlich grau von Farbe, im Innern blutroth, und geben beim Zerreiben ein bräunlich rothes Pulver.

Ihre färbende Eigenschaft verdankt die Cochenille einem eigenthümlichen Glucosid, der Carminsäure, $C_{17}H_{18}O_{10}$ (70). Man erhält die Carminsäure, indem man den durch Fällen des Cochenilledekokts mit Bleizucker erhaltenen Bleilack mittelst verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

Dieselbe bildet ein braunrothes, amorphes Pulver oder braune Krystalle, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich krystallinisch ab.

Die Carminsäure ist eine schwache, zweibasische Säure, welche mit Alkalimetallen leicht lösliche, mit Erdalkali-, Erd- und Schwermetalle unlösliche, violett gefärbte Salze bildet. Dieselben sind sämmtlich bis jetzt nur amorph erhalten worden.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Carminsäure in Carminroth, $C_{11}H_{12}O_7$, und in einen Zucker $C_6H_{10}O_5$ gespalten (71). Beim Schmelzen mit Kali entsteht neben Oxalsäure und Bernsteinsäure Coccinin (71), $C_{14}H_{12}O_5$, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Rufiococin, $C_{16}H_{10}O_6$. Lässt man eine ammoniakalische Lösung der Carminsäure längere Zeit stehen, so scheint ein stickstoffhaltiger Körper zu entstehen, welcher ganz veränderte Farbeigenschaften zeigt und unter dem Namen der ammoniakalischen Cochenille in der Färberei Verwendung findet.

Carminroth, $C_{11}H_{12}O_7$ (71). Dunkelrothe, grünschillernde Masse, welche beim Zerreiben zinnoberroth wird. In Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich, unlöslich in Aether. Durch Reductionsmittel geht das Carminroth in einen farblosen Körper über. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Coccinin, beim Erhitzen mit Wasser auf 200° Ruficarmin. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sowohl das Carminroth als die Carminsäure in Nitrococcinsäure (Trinitrokresotinsäure), $C_6 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{---} \\ (\text{NO}_2)_3 \end{matrix} \text{CH}_3\text{COOH}$, übergeführt.

Gleich der Carminsäure bildet das Carminroth mit Metallen zweibasische Salze, welche in ihrem Verhalten den entsprechenden Carminsäureverbindungen ähnlich sind.

Coccinin (71), $C_{14}H_{12}O_5$. Gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Blättchen. Löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Die Lösung absorbiert aus der Luft Sauerstoff, und färbt sich zuerst grün und schliesslich roth. Die Lösung des Coccinins in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen oder auf Zusatz von Braunstein blau.

Rufiococin, $C_{16}H_{10}O_6$ (72). Entsteht beim Erhitzen von Carminsäure oder Carminroth mit der 25fachen Schwefelsäuremenge auf $130-140^\circ$.

Ziegelrothes, in Wasser und Aether schwierig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Löst sich in Alkalien mit brauner Farbe.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert es den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$.

Ruficarmin, $C_{16}H_{10}O_6$. Carminrothes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver.

Carmin. Ein aus der Cochenille dargestelltes und unter obigem Namen in den Handel kommendes Präparat findet als feine Malerfarbe, als Schminke, sowie zum Färben von Zuckerwaaren, Früchten etc. starke Verwendung. Die chemische Natur dieser Substanz ist jedoch bis jetzt noch ziemlich unbekannt. Angeblich wird das Carmin durch Versetzen einer Cochenilleabkochung mit wenig Alaun dargestellt. Bei längerem Stehen scheidet er sich dabei als zartes Pulver aus. Der Carmin scheint jedoch kein Thonerdelack zu sein, namentlich spricht seine völlige Löslichkeit in wässrigem Ammoniak gegen diese Auffassung. Ebensovienig dürfte der Carmin jedoch reine Carminsäure oder Carminroth sein, da er in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist, während die letzteren Körper sich leicht darin lösen. Auch zeigt die ammoniakalische Carminlösung eine andere Nuance als die Lösung der Letzteren.

Der Carmin bildet rothe, poröse, specifisch leichte Massen, welche sich leicht zu einem schön rothen Pulver zerreiben lassen. Er wird häufig mit Stärke, Talk und ähnlichen Zusätzen gemischt. Reiner Carmin muss sich in Ammoniak-

flüssigkeit ohne Rückstand lösen. Letztere Lösung findet, mit etwas Gummi verdickt, als rothe Tinte Verwendung.

Die Cochenille findet in der Färberei hauptsächlich zur Erzeugung scharlachrother Töne Verwendung. Vor Entdeckung der rothen Azofarben war sie fast der einzige in der Wollfärberei für diesen Zweck verwendbare Farbstoff, in letzter Zeit hat jedoch ihr Consum in Folge der Concurrenz, welche ihr diese künstlichen Farbstoffe machen, bedeutend abgenommen. Weder die Carminsäure noch das Carminroth fixiren sich ohne Beize auf der Faser. Die schön scharlachrothe Farbe kommt allein dem Zinnoxidlack der Carminsäure oder vielleicht des daraus abgespaltenen Carminroths zu, während der Thonerdelack eine violettstichige Färbung besitzt. Um Wolle scharlachroth zu färben, kocht man sie mit einem wässrigen Cochenilleauszug unter Zusatz von Zinnchloridlösung, welcher häufig noch Weinstein, Oxalsäure und andere Körper hinzugefügt werden. Zur Herstellung gelblicher Töne kann man mit Orlean, Wau oder Gelbholz etc. beliebig ntanciren.

Die ammoniakalische Cochenille erzeugt unter ähnlichen Bedingungen einen carmoisinrothen Ton.

Aehnliche Töne erhält man mit gewöhnlicher Cochenille unter Anwendung von Thonerdebeize. Eisenverbindungen erzeugen ein schwärzliches Grau, es muss deshalb in der Cochenillefärberei die Anwendung eisenhaltiger Beizen, eisenhaltigen Wassers etc. streng vermieden werden.

In der Baumwollfärberei findet die Cochenille nur beschränkte Verwendung. Cochenillelacke werden häufig mit Albumin aufgedruckt und durch Dämpfen fixirt.

Unter dem Namen Florentinerlack findet ein Produkt Verwendung, welches durch Versetzen eines Cochenilleauszugs mit Alaunlösung und nachheriges Fällen mit Soda dargestellt wird. Er besteht aus einem Gemenge des Carminsäure-Thonerdelacks mit überschüssiger Thonerde und ist häufig noch mit Kreide und anderen Zusätzen gemischt.

Die unter dem Namen Lak-Lak und Lak-Dye in den Handel kommenden Farbmaterialeen enthalten vermuthlich ebenfalls Carminsäure oder einen dieser nahe verwandten Körper. Dieselben verdanken ihren Farbstoffgehalt ebenfalls einer Schildlaus (*Coccus lacca* oder *Coccus ficus*). Es leben diese Schildläuse auf den Zweigen von *Ficus religiosa* und *Ficus indica* und werden durch das in Folge ihres Stiches ausfliessende Harz eingehüllt. Das von den Zweigen abgekratzte Harz dient zur Herstellung des Schellacks. Man schmilzt dasselbe, presst es durch Leinwand und bringt die Rückstände, welche hauptsächlich aus Schildläusen, Rindenstückchen und anhängendem Harz bestehen unter obigen Bezeichnungen als Farbmaterialeen in den Handel. Dieselben werden fast in derselben Weise wie Cochenille in der Wollfärberei verwendet, die damit erhaltenen Färbungen besitzen jedoch einen weniger reinen, etwas bräunlichen Ton.

Aehnliche Farbstoffe enthält ausserdem der Kermes (*Coccus ilicis*, *Coccus baphica*), ein auf verschiedenen Eichenarten, namentlich *Quercus coccifera*, schmarotzendes Insekt.

In der Färberei findet der Kermes gegenwärtig wohl kaum noch Verwendung.

Auch andere den Schildläusen zugehörige Insekten, wie *Coccus polonicus*, *C. fragariae* etc. enthalten rothe Farbstoffe.

Farbstoff der Puppurschnecken. Aus dem Saft gewisser Schnecken (*Purpura lapillus*, *P. haemastoma*, sowie verschiedene Arten von *Murex*) bildet sich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes ein rothvioletter Farbstoff, welcher im Alterthum als Farbmaterialeen sehr geschätzt wurde. Der Farbstoff (Punicin) (73) ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich wenig in Benzol und Eisessig, leicht in siedendem Anilin, sowie in concentrirter Schwefelsäure. Er sublimirt theilweise (74) unzersetzt in metallisch glänzenden Blättchen. Nach SCHUNK giebt die Anilinlösung im Spektrum einen Absorptionsstreifen zwischen C und D, die in concentrirter Schwefelsäure einen solchen zwischen D und E (74).

B. Künstlich dargestellte Farbstoffe.

Von den in der Natur vorkommenden Farbstoffen ist bis jetzt nur eine kleine Anzahl auf synthetischem Wege dargestellt worden (Indigblau, Alizarin, Purpurin). Trotzdem ist die Zahl der künstlich dargestellten Farbstoffe eine ausserordentlich grosse.

Einige derselben, wie die Phtaleine und die Rosolsäure, stehen vielleicht betreffs ihrer Constitution zu einigen natürlich vorkommenden Farbstoffen in gewisser Beziehung, die meisten gehören jedoch eigenen Körperklassen an, welche weder im Thierreich noch im Pflanzenreich vertreten zu sein scheinen.

Während die in der Natur vorkommenden Körper mit wenigen Ausnahmen (Indigblau, Berberin) nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, finden sich in vielen künstlichen Farbkörpern stickstoffhaltige Gruppen, welche ihnen häufig einen ausgesprochenen Basencharakter verleihen. Einige enthalten ferner Chlor, Brom, Jod oder Schwefel.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Körper haben bis jetzt fast ausschliesslich die Produkte der trocknen Destillation geliefert, unter denen namentlich der bei der Gasfabrikation abfallende Steinkohlentheer eine wichtige Rolle spielt. Die Entdeckung und erste Darstellung der künstlichen Farbstoffe knüpft sich deshalb eng an die ersten Untersuchungen der trocknen Destillationsprodukte, und die weitere Entwicklung der Leuchtgasindustrie hat, im Verein mit einer Reihe darauf bezüglicher wissenschaftlicher Arbeiten, die jetzt in grossartigem Maassstabe betriebene Farbenfabrikation ins Leben gerufen.

Das Verdienst, die ersten Farbstoffe aus den Produkten der trocknen Destillation dargestellt zu haben, gebührt VON REICHENBACH (Pittakal aus Holztheer 1832) und RUNGE (Rosolsäure aus Steinkohlentheer 1834).

Die Entdeckungen dieser Chemiker blieben jedoch lange Zeit unbeachtet, und erst, nachdem durch eine Reihe von wissenschaftlichen Untersuchungen die Kenntniss der trocknen Destillationsprodukte wesentlich gefördert worden war, nahm die Bildung gefärbter Derivate aus demselben wieder die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch.

Die Untersuchungen von A. W. HOFMANN, ZININ und FRITZSCHE waren es namentlich, welche den Zusammenhang zwischen Benzol, Anilin, Phenol etc. aufklärten, die Constitution dieser Körper klar legten und dadurch der späteren Farbenindustrie den Boden ebneten.

Der erste zur technischen Verwendung kommende Farbstoff, das »Mauveïn«, wurde 1856 von PERKIN entdeckt; fast in dieselbe Zeit fällt die erste Beobachtung des Rosanilins von NATANSON, während die nun folgenden 12 Jahre fast ausschliesslich mit der technischen und wissenschaftlichen Bearbeitung der Rosanilinderivate ausgefüllt wurden (s. Rosanilinfarbstoffe, Geschichte).

Während dieser Zeit sind ausserdem von wichtigen Entdeckungen auf dem Gebiete der Farbenchemie zu erwähnen: Die Synthese der Rosolsäure von KOLBE und SCHMITT 1861 und die Entdeckung des Anilinschwarz durch LIGHTFOOT 1863.

Mit der im Jahre 1869 von GRÄBE und LIEBERMANN ausgeführten Synthese des Alizarins aus dem Anthracen tritt die Industrie der künstlichen Farbstoffe in ein neues Stadium. Während die bisher entdeckten Farbstoffe auf mehr oder weniger empirischem Wege gefunden wurden, sehen wir in dem künstlichen Alizarin das erste Beispiel einer nach rationellen Principien ausgeführten, technisch anwendbaren Synthese. Dieses Beispiel ist für die ganze Richtung der Farbenindustrie maassgebend geworden. Es folgen nun 1874 die Phtaleine von BAEYER und 1878 erlangen die bereits lange bekannten Azokörper durch die fast gleichzeitig von ROUSSIN und von WITT in die Farbstoffchemie eingeführten Naphtole eine nie geahnte Wichtigkeit. Fast in dieselbe Zeit fällt die von LAUTH gemachte Entdeckung der schwefelhaltigen Farbstoffe, und kurze Zeit darauf wurden die ersten Versuche zur technischen Ausführung der von BEYER entdeckten Indigosynthese gemacht.

Eine grosse Anzahl von rein wissenschaftlichen Untersuchungen hat einerseits inzwischen die Constitution der schon bekannten Farbstoffe mehr oder weniger aufgeklärt, andererseits viel zur Auffindung neuer synthetischer Methoden beigetragen, von denen viele in der Farbentechnik Verwendung finden.

Die von der Farbentechnik gegenwärtig verarbeiteten Rohmaterialien sind das im Steinkohlentheer enthaltene Benzol und seine Homologen (Toluol, Xylol), das Naphtalin und das Anthracen. Der Steinkohlentheer der Gasfabrikation wird zunächst in besonderen Fabriken, den Theerdestillationen, weiter verarbeitet. Die Theerdestillationen liefern obige Rohmaterialien meist in mehr oder weniger unreinem Zustande. Diese werden nun von einigen Farbenfabriken direkt weiter verarbeitet, meistens sind es aber wieder eigene Fabriken, welche aus dem Rohbenzol Anilin, Tolidin und Xylidin, aus dem Naphtalin Naphtylamin und Naphtol darstellen. Das Rohbenzol wird zunächst einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen und daraus die Bestandtheile: Benzol, Toluol und Xylol in möglichst reinem Zustande gewonnen. Die höher siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe finden meist unter der Bezeichnung »*solvent naphta*« als Lösungsmittel, namentlich für die Reinigung von Anthracen Verwendung. Benzol, Toluol und Xylol werden durch Nitriren und darauf folgende Reduction in Anilin, Toluidine und Xylidine verwandelt (s. Art. »Anilin«).

Die Anilinfabriken liefern gegenwärtig diese Basen im Zustande vorzüglicher Reinheit. Namentlich verlangt man von dem zur Blaufabrikation verwendeten Anilin (Blauöl) eine fast vollständige chemische Reinheit.

Für die technische Darstellung des Rosanilins kommen unter der Bezeichnung »Rothöl« Gemische zur Verwendung, welche Anilin, Ortho- und Paratoluidin in wechselnden Mengen enthalten.

Eine chemische Classification der künstlichen Farbstoffe bietet in vieler Hinsicht grosse Schwierigkeiten. Die in den meisten Lehr- und Handbüchern befolgte Eintheilung derselben nach der Natur des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs muss als eine völlig künstliche betrachtet werden, da bei Durchführung derselben ganze, chemisch gut charakterisirte Gruppen, wie z. B. die Azokörper auseinander gerissen, andererseits Farbstoffe von ganz verschiedener Constitution zusammengeführt werden.

Es soll nun im Nachfolgenden versucht werden, die Farbstoffe nach ihrer chemischen Constitution, namentlich mit Bezug auf ihre farbgebende Gruppe zu classificiren. Allerdings wird diese Eintheilung durch die in vielen Fällen noch mangelhafte Kenntniss der Beziehungen zwischen Constitution und Farbstoffcharakter bedeutend erschwert und konnte deshalb nicht immer streng durchgeführt werden.

Die künstlichen Farbstoffe sind hier in folgende Gruppen eingetheilt:

- I. Nitrokörper.
- II. Azofarbstoffe.
- III. Triphenylmethanfarbstoffe.
- IV. Indamine und Indophenole.
- V. Safranine und verwandte Körper.
- VI. Anilinschwarz.
- VII. Induline und Nigrosine.
- VIII. Chinolin- und Acridinfarbstoffe.
- IX. Anthrachinonfarbstoffe.

I. Nitrokörper.*)

Sämmtliche Nitroderivate der Phenole und der Amine zeigen den Charakter von Farbstoffen. Erstere sind sämmtlich mehr oder weniger ausgesprochene Säuren, während den letzteren meist ein schwach basischer, bei Gegenwart einer grösseren Anzahl von Nitrogruppen zuweilen auch ein saurer Charakter zukommt.

Alle zur technischen Verwendung kommenden Nitrofarbstoffe besitzen jedoch saure Eigenschaften und verhalten sich der Faser gegenüber als Säurefarbstoffe.

Die Anzahl der färbenden Nitrokörper ist eine sehr grosse, doch sind nur wenige derselben zur technischen Anwendung gekommen. Nur diese sind hier berücksichtigt, während die übrigen meist bei den Phenolen und Aminen abgehandelt sind. Die Anwendung der Nitroverbindungen in der Färberei hat übrigens seit Entdeckung der Azofarbstoffe bedeutend abgenommen.

Trinitrophenol, Pikrinsäure (s. Art. Phenol). Die Pikrinsäure erzeugt auf Wolle und Seide ein reines, grünstichiges Gelb. Sie findet namentlich in der Seidenfärberei Verwendung und dient, ausser zum Gelbfärben, als Nuancierungsmittel für grüne und rothe Farbstoffe.

Binitrokresol. Unter dem Namen Victoriaorange oder Safransurrogat wurde das Natron- oder Kalisalz eines Binitrokresols unbekannter Constitution und Herkunft als Farbstoff in den Handel gebracht (1). Gegenwärtig kommt dasselbe kaum noch zur Verwendung.

Binitronaphtol (Martiusgelb), s. Art. Naphtol. Als Farbstoff kommt meist das Natron- oder Kalksalz in den Handel. Es erzeugt auf Wolle und Seide in saurem Bade ein schönes Goldgelb.

Vor den meisten Nitrokörpern zeichnet es sich durch das Fehlen des bitteren Geschmacks aus und wird aus diesem Grunde häufig zum Färben von Nudeln und anderen Nahrungsmitteln verwendet. Das Binitronaphtol wird jetzt wohl allgemein durch Nitriren der α -Naphtolsulfosäure technisch dargestellt.

Binitronaphtolsulfosäure (2), $C_{10}H_7(NO_2)_2OH \cdot HSO_3$ (s. auch bei Naphtol). Beim Nitriren der α -Naphtoltrisulfosäure treten 2 Sulforeste aus und werden durch Nitrogruppen ersetzt, während die dritte Sulfogruppe im Molekül bleibt. Die entstehende Nitrosulfosäure wird in Form ihres sehr schwer löslichen Kalisalzes abgeschieden. Letzteres kommt unter dem Namen Naphtolgelb S oder Säuregelb S in den Handel. Es färbt auf Wolle und Seide in derselben Nuance wie das Martiusgelb; die damit erhaltenen Färbungen sind jedoch bedeutend solider als die mit jenem hergestellten.

Es unterscheidet sich ferner vom Vorigen dadurch, dass es durch Säuren aus der Lösung seiner Salze nicht gefällt wird.

Tetranitrodiphenol, $(NO_2)_2C_6H_4 - C_6H_4(NO_2)_2$. Dieser Körper bildet $HO \nearrow$ $\searrow HO$. Dieser Körper bildet sich, wenn man Benzidin in seine Diazoverbindung verwandelt und diese mit Salpetersäure kocht. Das Ammoniaksalz dieser Verbindung kam lange Zeit unter dem Namen Palatine-Orange in den Handel und soll namentlich in der Papierfärberei Verwendung gefunden haben.

Hexanitrodiphenylamin (Aurantia), s. Bd. I, pag. 639.

Isopurpursäure, $C_8H_5N_5O_6$ (Pikrocyanaminsäure). Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht durch Behandlung von Pikrinsäure mit Cyankaliumlösung. Es bildet braune, grünschillernde Blättchen. Durch Salmiak wird es in das Ammoniak-

* 1) MARTIUS u. WICHELHAUS, Ber. 2, pag. 178. 2) D. Patent No. 10785, Bad. Anilin- und Sodafabr. LAUTERBACH, Ber. 14, pag. 2098.

salz verwandelt. Letzteres ist unter dem Namen *Grénat soluble* als Farbstoff zur Verwendung gekommen. Auf Wolle und Seide erzeugt es in saurem Bade rothbraune Töne.

Gegenwärtig findet das Produkt keine Verwendung mehr.

II. Azofarbstoffe.*)

Die Azofarbstoffe bilden eine scharf gesonderte Gruppe von Farbkörpern, welche ihren Farbstoffcharakter sämmtlich der darin enthaltenen Gruppe —N=N— (s. Azoverbindungen) verdanken.

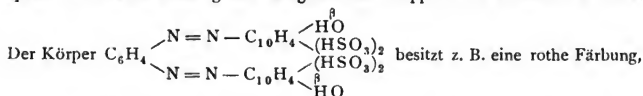
Das Eintreten der Azogruppe in einen Kohlenwasserstoff oder in eine, sich diesem analog verhaltende Verbindung (z. B. Anisol, Phenetol), erzeugt zunächst gefärbte Körper, welche keine eigentlichen Farbstoffe sind, d. h. sich mit der thierischen Faser nicht vereinigen. Erst durch Eintritt von Gruppen, welche den Azokörpern saure oder basische Eigenschaften verleihen, wird diese Verwandtschaft zur Faser vermittelt. Andererseits wird dadurch auch meist die Intensität der Färbung erhöht und die Nüance des Farbstoffes wesentlich modificirt.

Die einfachsten Azoverbindungen sind gelb gefärbt. Einerseits durch Einführung der erwähnten salzbildenden Gruppen, andererseits durch Anhäufung von Kohlenstoff im Molekül, nimmt die Tiefe der Nüance zu. In vielen Fällen geht dieselbe dabei durch Roth in Violett, in anderen Fällen in Braun über. Blaue Azofarbstoffe sind bis jetzt nur bei Anhäufung mehrerer Azogruppen im Molekül (Bis- oder Tetrazofarbstoffe) erhalten worden. Die grüne Farbe ist bis jetzt von Azokörpern als solchen noch nicht beobachtet worden, obwohl einige Azokörper mit concentrirten Säuren grüne Reactionen zeigen.

Bei Farbstoffen, welche ausser der Benzolgruppe keinen höheren Kohlenwasserstoffrest enthalten, ist meistens nur die gelbe, orange gelbe und braune Farbe vertreten. Erst durch Einführung des Naphtalinrestes entstehen rothe,

*) 1) LIEBERMANN, Ber. 16, pag. 2858. 2) GRÄSSLER, D. Patent No. 4186. 3) GRIESS, Ber. 15, pag. 2183. 4) JANOWSKY, Wiener Monatshefte 4, pag. 652. 5) GRIESS, Ber. 10, pag. 528. 6) WITT, Chemikerzeitung 1880, No. 26. 7) WITT, Ber. 12, pag. 259. 8) DAHL u. Co., D. Patent. 9) NIETZKI, Ber. 10, pag. 669. 10) NIETZKI, Ber. 10, pag. 1155. 11) NÖLTING u. WITT, Ber. 12, pag. 77. 12) A. W. HOFMANN, Ber. 10, pag. 213. 13) WITT, Ber. 10, pag. 656. 14) MIXTER, Amer. chem. Journ. 5, pag. 282. 15) NIETZKI, Ber. 17, pag. 345. 16) LIPPMANN u. FLEISSNER, Ber. 15, pag. 2136; 16, pag. 1415. 17) NÖLTING, Privatmittheilung. 18) CARO u. GRIESS, Zeitschr. f. Ch. 1867, pag. 278. 19) A. W. HOFMANN, Ber. 10, pag. 218. 20) BUCKNEY, Ber. 11, pag. 1453. 21) GRIESS, Ann. 137, pag. 60. 22) WESELSKY u. BENEDIKT, Ber. 12, pag. 228. 23) GRIESS, Ber. 12, pag. 427. 24) GRIESS, Ber. 15, pag. 2190. 25) GRIESS, Ber. 11, pag. 2192. 26) WITT, Ber. 11, pag. 2196. 27) LIEBERMANN u. KOSTANECKI, Ber. 17, pag. 882. 28) KIMMICH, Ber. 8, pag. 1030. 29) WALLACH u. SCHULZE, Ber. 15, pag. 3020. 30) WALLACH, Ber. 15, pag. 2825. 31) MAZZARA, Gaz. chim. Ital. 9, pag. 424; Ber. 12, pag. 2367. 32) NÖLTING u. KOHN, Ber. 17, pag. 351. 33) LIEBERMANN u. KASTANECKI, Ber. 17, pag. 130. 34) NIETZKI, Ber. 17, pag. 344 u. 1350. 35) GRIESS, Ber. 17, pag. 608. 36) D. Patent No. 3229 vom 24. April 1878. 37) D. Patent No. 5411 vom 12 März 1878. 38) D. Patent No. 18027 vom 18. März 1882. 39) WITT, Deutsch. Patent. 40) GRIESS, Ber. 10, pag. 527. 41) GRIESS, Ber. 14, pag. 2032. 42) D. Patent No. 15250 vom 22. Jan. 1881. 43) STEBBUS, Ber. 13, pag. 716. 44) FRANKLAND, Journ. of Ch. Soc. 37, pag. 747. 45) D. Patent No. 15117 v. 10. Dec. 1880. 46) D. Patent No. 22702 v. 9. Sept. 1882. 47) GRIESS, Ber. 17, pag. 338. 48) GRIESS, Ber. 9, pag. 627. 49) GRIESS, Ber. 16, pag. 2028. 50) D. Patent No. 22714 vom 8. Novemb. 1882. 51) CARO u. SCHRAUBE, Tageblatt d. deutsch. Naturforschervers. 1877, Ber. 10, pag. 2230. 52) NIETZKI, Ber. 13, pag. 1838. 53) MELDOLA, Journ. of Chem. Soc., Novemb. 1883, März 1884. 53) SCHULTZ, Ber. 17, pag. 463.

durch mehrmalige Einführung desselben violette und blaue Farbstoffe. Die Einführung an sich ganz indifferenter Gruppen (wie z. B. der Methoxylgruppe — OCH_3) kann ebenfalls eine auffallende Veränderung der Färbung veranlassen. Ebenso spielt die relative Stellung der farbgebenden Gruppen eine bedeutende Rolle.



wenn in dem bindenden Benzolkern die Metastellung, eine blaue, wenn in diesem die Parastellung besetzt ist.

Die substituirten Azokörper entstehen ganz allgemein durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine und Phenole. Erstere müssen dabei im Allgemeinen in schwach saurer, letztere in alkalischer Lösung angewandt werden. Bei Anwendung primärer Monamine entstehen als Zwischenprodukte die Diazoamidoverbindungen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Azogruppe zu der Amido- oder Hydroxylgruppe stets in die Parastellung tritt, so lange eine Parastelle frei ist; ist dieselbe besetzt, so wird zunächst die Orthostelle angegriffen. Condensationen in der Metastellung sind bis jetzt nicht beobachtet worden. Beobachtungen von LIEBERMANN (1) lassen eine eigenthümliche Condensation zwischen der in der Orthostellung befindlichen Hydroxylgruppe und der Azogruppe vermuthen.

Die zur technischen Verwendung kommenden Azofarbstoffe sind meist Sulfosäuren und verhalten sich als Säurefarbstoffe. Zu ihrer Darstellung werden meistens die Sulfosäuren der Diazokörper oder der Phenole verwandt. In einzelnen Fällen wird auch der vorher fertig gebildete Azokörper durch Behandeln mit Schwefelsäure in eine Sulfosäure verwandelt.

Die Zahl der zur Verwendung kommenden basischen Azofarbstoffe ist eine geringe (Chrysoïdin, Phenylenbraun). Die basischen Azofarbstoffe (Amidoazoverbindungen) bilden meist Salze, welche eine andere Färbung zeigen als die freie Base. Die damit auf die Faser erzeugte Färbung zeigt jedoch stets die Nüance, welche der Base eigen ist, ein Beweis, dass hier nur die Base auf der Faser fixirt wird. Interessant ist das Verhalten einiger Sulfosäuren der Amidoazokörper. Während z. B. dem freien Amidoazobenzol eine gelbe, den Salzen desselben eine rothe Farbe zukommt, besitzen die Sulfosäuren desselben, namentlich die Disulfosäure, dieselbe rothe Farbe wie die Amidoazobenzolsalze. Die Salze der Sulfosäuren sind dagegen gelb gefärbt wie das freie Amidoazobenzol. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass diese Sulfosäuren im freien Zustande nicht existiren, und dass hier eine Salzbildung zwischen der sauren Sulfogruppe und der basischen Amidogruppe stattfindet. Die Sulfosäuren wären somit den Salzen der Amidoazoverbindungen analog constituirt, während in den Salzen der Sulfosäuren der saure Charakter der Sulfogruppe abgesättigt ist und dadurch der basische Charakter der Amidogruppe zur Geltung kommt. Diese Amidosulfosäuren färben übrigens auf Wolle nicht mit der ihnen eigenthümlichen Färbung, sondern mit der Färbung ihrer Alkalisalze, ein Beweiss, dass die sauren Eigenschaften des Körpers durch die Wollfaser neutralisirt werden.

Noch auffallender als bei dem Amidoazobenzol zeigt sich dieses Verhalten bei dem Phenylamidoazobenzol und seiner Sulfosäure (Tropäolin OO), bei welchen Körpern ein Uebergang von Orange nach Violett zu constatiren ist.

In der Färberei haben die Azofarbstoffe eine hohe Wichtigkeit erlangt. Namentlich sind es die scharlachrothen Nüancen, welche in letzter Zeit die Cochenille fast vom Markt verdrängt haben.

I. Amidoazoverbindungen.

Amidoazobenzol (s. Bd. II, pag. 124).

Amidoazobenzolsulfosäuren (2). Behandelt man das Amidoazobenzol bei mässiger Temperatur mit rauchender Schwefelsäure, so entstehen zwei Sulfosäuren, welche beim Verdünnen der Säure mit Wasser gemeinsam abgeschieden werden. Sie lassen sich sowohl durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze, als durch die der freien Säuren, trennen.

Amidoazobenzolmonosulfosäure (3), $C_{12}H_{10}N_3H\overset{1}{S}O_3 = HSO_3 \cdot C_6H_4 - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4NH_2$. Die Monosulfosäure des Amidoazobenzols wird aus der Lösung ihrer Salze in Form eines gallertartigen, fleischfarbenen Niederschlages abgeschieden, welcher sich nach einiger Zeit in feine Nadeln verwandelt. In Wasser und Alkohol ist sie fast unlöslich. Ihre Salze sind in kaltem Wasser durchweg schwer löslich, in heissem meist leicht löslich und sind gelb gefärbt. Natron-, Kalk- und Ammonsalz bilden in heissem Wasser leicht lösliche, goldglänzende Blättchen. Ba-Salz: in heissem Wasser schwer löslich. Die Amidoazobenzolmonosulfosäure entsteht ferner durch vorsichtige Reduction der Nitroazobenzolsulfosäure (4), in geringen Mengen bei Behandlung der p-Diazobenzolsulfosäure mit salzsaurem Anilin.

Durch energische Reduktionsmittel z. B. Zinnchlorür wird sie in p-Amidoazobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure) und p-Phenylendiamin gespalten.

Amidoazobenzoldisulfosäure (2, 3), $C_{12}H_9N_3(HSO_3)_2 = H\overset{1}{S}O_3 \cdot C_6H_4 \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3 - \overset{1}{N}H_2$. Entsteht aus der vorigen sowie direkt aus Amidoazobenzol bei energischerer Behandlung mit rauchender Schwefelsäure. Die freie Säure bildet violetschimmernde, dem Chromchlorid ähnliche Nadeln, welche beim Trocknen verwitern. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird aus wässriger Lösung jedoch durch concentrirte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure fast völlig abgeschieden. Ihre Salze sind gelb gefärbt, äusserst leicht löslich und schwierig krystallisirbar.

Wie die obige Formel zeigt, enthält sie die beiden Sulfogruppen in verschiedenen Benzolkernen. Sie wird bei der Reduction in Sulfanilsäure und in eine Sulfosäure des p-Phenylendiamins gespalten.

Beide Sulfosäuren des Amidoazobenzols, namentlich die Disulfosäure, sind werthvolle, gelbe Farbstoffe. Das Natronsalz der letzteren kommt unter dem Namen Säuregelb oder Echtgelb in den Handel. Sie dienen ferner zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen, z. B. des Biebricher Scharlachs und des Croceïns.

Dimethylamidoazobenzol (5), $C_{12}H_9N_3(CH_3)_2 = C_6H_3 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4N(CH_3)_2$.

Entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Dimethylanilin. Die Base bildet goldgelbe bei 115° schmelzende Blättchen. Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}N_3HCl$, bildet violette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Merkwürdiger Weise steigt beim Amidoazobenzol der Basencharakter mit Einführung von Alkoholradikalen in die Amidogruppe. Die Salze des Dimethylamidoazobenzols sind weit beständiger als die des Amidoazobenzols und eine verdünnte Lösung der ersteren Base wird durch ganz geringe Säuremengen schon roth gefärbt. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Körpers als Indicator bei der alkalimetrischen Titrirung.

Monosulfosäure (6), $C_{14}H_{13}N_3SO_3 = H\overset{1}{S}O_3 \cdot C_6H_4 - \overset{1}{N} = N - C_6H_4N(CH_3)_2$, Tro-

päolin D, Orange III. Entsteht durch Vereinigung von Paradiazobenzolsulfosäure mit Dimethylanilin. Die Säure bildet violett schimmernde, schwer lösliche Nadeln. Die Salze sind goldgelb, meist gut krystallisirend.

Na-Salz leicht löslich. Ca-Salz schwer löslich, scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zu der Lösung anderer Salze in Form eines schillernden Niederschlags ab. Concentrirte Schwefelsäure färbt den Körper gelbbraun.

Der Farbstoff hat technische Verwendung gefunden, doch steht die grosse Empfindlichkeit, welche er gegen Säuren zeigt, seiner Brauchbarkeit entgegen. Auf Wolle und Seide erzeugt er ein schönes Orange.

Phenylamidoazobenzol (7), $C_{12}H_{10}N_3C_6H_5 = C_6H_5N = N - C_6H_4NHC_6H_5$. Entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diphenylamin in alkoholischer Lösung.

Nach WITT werden 17 Grm. Diphenylamin in 100 Cbcm. Alkohol gelöst und zu der auf 0° abgekühlten Lösung die aus der theoretischen Menge Nitrit, Anilin und Salzsäure bereitete Diazobenzollösung von 14 Grm. Diazobenzolchlorid in 50 Cbcm. Alkohol gefügt. Man tropft zu der sich allmählich roth färbenden Lösung allmählich eine Trimethylaminlösung unter Vermeidung eines Ueberschusses derselben.

Das Phenylamidoazobenzol krystallisirt in goldgelben Blättchen oder Prismen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Schmp. 82°. Säuren färben die alkoholische Lösung violett und fallen die Salze in Form von grauen Krystallen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Indigblau in Rothviolett übergeht. Reduktionsmittel spalten es in Anilin und p-Amidodiphenylamin. Durch Behandeln mit Amylnitrit geht es in das, in orangerothern, flachen Nadeln krystallisirende, bei 119.5° schmelzende Nitrosamin, $C_{12}H_9N_3C_6H_5$, über. Dasselbe ist in Alkohol schwer, in Benzol und Eisessig leicht löslich. Durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure wird es wieder in Phenylamidoazobenzol verwandelt.

Sulfosäure (7), $C_{18}H_{14}N_3HSO_3 = HSO_3 \cdot C_6H_4N = N - C_6H_4NHC_6H_5$. Tropäolin OO. Orange IV. Entsteht durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf eine saure, alkoholische Diphenylaminlösung. Die Säure bildet graphitartige, in Wasser schwierig, mit rothvioletter Farbe lösliche Nadeln. Ihre Salze sind gut krystallisirt, goldgelb und mit Ausnahme der ganz unlöslichen Ca- und Ba-Salze in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe. Die Phenylamidoazobenzolsulfosäure findet als orangegelber Säurefarbstoff starke Verwendung.

Die aus der Metaamidobenzolsulfosäure dargestellte isomere Verbindung kommt unter dem Namen Metanilgelb in den Handel und zeichnet sich durch eine gelblichere Nüance aus. Höhere Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols sind ebenfalls als Farbstoffe zur Verwendung gekommen (8), ebenso Nitroderivate desselben.

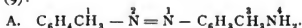
Amidoazotoluolbenzol (9), $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_4CH_3 - N = N \cdot C_6H_4NH_2$. Entsteht durch Umlagern von p-Diazoamidotoluol mit Anilinchlorhydrat in alkoholischer, oder besser in Anilinlösung. Lange, gelbbraune, violett schimmernde Nadeln. Schmp. 147°. Spaltet sich bei der Reduction in p-Toluidin und p-Phenylendiamin.

$C_{12}H_{11}N_3HCl$, rosenrothe Blättchen.

$(C_{12}H_{11}N_3HCl)_2PtCl_6$, braune Nadeln.

$(C_{12}H_{11}N_3)_2AgHO$ entsteht beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Silbernitrat, goldgelbe Blättchen. Der Körper entsteht ferner neben Amidoazobenzol beim Eintragen von Diazobenzolchlorid in überschüssiges Anilin.

Amidoazotoluol (9):

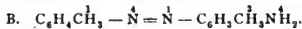


Entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf überschüssiges Orthotoluidin. Goldgelbe Blättchen oder braungelbe, dicke Krystalle mit blauem Flächenschimmer. Schm. 100°.

$C_{14}H_{15}N_3HCl$, orangegelbe Blättchen.

$(C_{14}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$, braune Nadeln.

Spaltet sich bei der Reduction in o-Toluidin und p-Diamidotoluol (9)

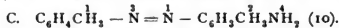


Durch Einwirkung von p-Diazoamidotoluol auf salzsaures o-Toluidin in alkoholischer oder besser in o-Toluidinlösung.

Bildet gelbe, bei 127–128° schmelzende Tafeln.

$C_{14}H_{15}N_3HCl$, violette Nadeln.

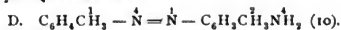
$(C_{14}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$. Zerfällt bei der Reduction in p-Toluidin und p-Diamidotoluol



Entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf überschüssiges Metatoluidin. Goldgelbe, breite, bei 80° schmelzende Nadeln.

$C_{14}H_{15}N_3HCl$, stahlblaue Nadeln.

$(C_{14}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$, braune Nadeln.

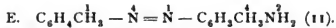


Entsteht durch Umlagerung des p-Diazoamidotoluols mit salzsaurem Metatoluidin. Grosse, bei 127° schmelzende Blätter.

$C_{14}H_{15}N_3HCl$, stahlblaue Blättchen.

$(C_{14}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$, braune Nadeln. Wird durch Reduction in p-Toluidin und p-Diamidotoluol gespalten.

Sämmtliche bisher beschriebene Amidoazokörper enthalten die Azogruppe in der Parastellung zur Amidogruppe. Sie werden alle durch Säuren roth gefärbt. Ein ganz anderes Verhalten zeigt das aus Paratoluidin dargestellte Amidoazotoluol, welches beide Gruppen in der Orthostellung hat:



Bildet sich beim Erwärmen von p-Diazoamidotoluol mit 1 Mol. salzsaurem p-Toluidin und überschüssiger p-Toluidinbase. Orangegelbe, bei 118·5° schmelzende Nadeln. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure grün gefärbt.

$C_{14}H_{15}N_3HCl$, weisslichgelbe Nadeln.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht das in gelben Nadeln krystallisirende Acetylderivat, $C_{14}H_{14}N_3C_2H_3O$.

Benzoylderivat, $C_{14}H_{14}N_3C_7H_5O$. Schmp. 135°.

Sämmtliche Amidoazotoluole werden durch rauchende Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt, von denen einige als gelbe Farbstoffe zur Verwendung kommen.

Vom o-Amidoazotoluol existiren 2 isomere Monosulfosäuren und ausserdem mindestens eine Disulfosäure.

Amidoazoxylyl, $(CH_3)_2C_6H_3N = N - C_6H_2(CH_3)_2NH_2$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf käufliches Xylidin erhalten. Orangegelbe, blauschillernde Blättchen. Schmp. 115°.

Spaltet sich bei der Reduction in Xylidin und p-Diamidoparaxylo.

$C_{16}H_{19}N_3HCl$, rothe Nadeln, in Wasser schwer löslich.

$(C_{16}H_{19}N_3HCl)_2PtCl_4$, braunschillernde Nadeln.

Diamidoazobenzole.

A. Chrysoïdin (12, 13), $C_6H_3 - N = \overset{4}{N} - C_6H_4 \begin{matrix} \left\langle N\overset{1}{H}_2 \right. \\ \left. N\overset{3}{H}_2 \right\rangle \end{matrix}$. Das Chrysoïdin

entsteht beim Vermengen äquivalenter Lösungen von salzsauren Diazobenzol und Metaphenyldiamin.

Die Base krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, bei 117·5° schmelzenden Nadeln, ist schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich.

Bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen (13), von denen die einsäurigen in Lösung gelb und beständig, die zweisäurigen roth und durch Wasser zersetzlich sind.

$C_{12}H_{13}N_4HCl$ bildet, je nach schnellerer oder langsamerer Ausscheidung, lange, rothe oder verfilzte Nadeln oder derbe, anthracitischwarze, treppenförmige Oktaeder mit grünem Flächenschimmer. Mit einem Salzsäureüberschuss bildet es das mit rother Farbe lösliche, zersetzliche Salz $C_{12}H_{13}N_4(HCl)_2$.

Durch Reduction wird das Chrysoidin in Anilin und Triamidobenzol gespalten.

$C_{12}H_{11}N_4(C_2H_5O)_2$ (13) entsteht beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid. Gelbe Prismen. Schmp. 250° .

$C_{12}H_{11}N_4(CH_3)_2HJ$ entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl.

Tetramethylchrysoidin wurde aus Tetramethylphenylendiamin und Diazobenzolchlorid dargestellt.

Aus dem Chrysoidin entsteht mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure, welche sich ebenfalls durch Einwirkung von *p*-Diazobenzolsulfosäure auf *m*-Phenylendiamin erhalten lässt.

Das Chrysoidin ist einer der wenigen zur technischen Verwendung kommenden basischen Azokörper.

Es färbt wie die meisten basischen Farbstoffe auf mit Tannin gebeizte Baumwolle. Aus diesem Grunde findet es in der Baumwollfärberei Verwendung, wo die sauren Azofarben nicht brauchbar sind. Seine Nüance ist ein etwas ins Orange ziehendes Goldgelb.

B. Symmetrisches Diamidoazobenzol (14, 15), $\overset{1}{N}H_2 - C_6H_4 \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4 \overset{4}{N}H_2$ (Paraazoanilin). Entsteht durch Verseifen seiner unten beschriebenen Acetylderivate mit Salzsäure.

Lange, flache, bei 240° schmelzende, goldgelbe Nadeln. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, weniger leicht in Benzol.

Die einsäurigen Salze sind mit grüner, die zweisäurigen mit rother Farbe in Alkohol löslich (15).

$C_{12}H_{13}N_4(HCl)_2$, grünschillernde Nadeln.

Acetylderivat (15), $C_{12}H_{11}N_4C_2H_3O$. Bildet sich bei Behandlung von Diazoacetanilid mit salzsauerm Anilin und Anilin. Goldgelbe Blättchen. Schmp. 212° .

$C_{12}H_{11}N_4C_2H_3OHCl$, silbergraue, mit rother Farbe lösliche Blättchen.

Diacetylderivat, $C_{12}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$, *p*-Azo-Acetanilid. Entsteht bei Reduction des *p*-Nitracetamidids mit Zinkstaub und alkoholischem Ammoniak. Gelbe, bei 282° schmelzende Krystalle.

Tetramethyldiamidoazobenzol (16), $(CH_3)_2 \overset{1}{N} - C_6H_4 \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4 \overset{4}{N} (CH_3)_2$, Azylin. Entsteht durch wochenlange Einwirkung von Stickoxyd auf eine alkoholische Lösung von Dimethylanilin, ausserdem durch Combination von *p*-Diazodimethylanilin mit Dimethylanilin (17). Durch Einwirkung von Stickoxyd auf die entsprechenden dialkylierten Aniline sind ferner die entsprechenden Aethyl-, Butyl- und Amylderivate dargestellt worden.

Triamidoazobenzol (18), $NH_2 \cdot C_6H_4 - \overset{3}{N} = \overset{4}{N} - C_6H_3 \overset{7}{N} \overset{8}{H}_2$. Phenylen-

braun, Vesuvium, Bismarckbraun. Das Triamidoazobenzol bildet braungelbe, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht lösliche, warzige Krystalle. Schmp. 137° . Säuren färben die braungelbe Lösung rothbraun und bilden meist zweisäurige Salze. Das Chlorhydrat fällt beim Versetzen der verdünnten salzsauren Lösung mit concentrirter Salzsäure in Form eines krystallinischen Niederschlags aus.

Das Triamidoazobenzol bildet sich neben anderen Azokörpern bei Behandlung des Metaphenylendiamins mit salpetriger Säure. Vermöge seiner Eigenschaft auf tannirte Baumwolle zu färben, findet der Körper hauptsächlich in der Baumwollfärberei, ausserdem aber in der Lederfärberei Verwendung.

Diamidoazotoluole.

A. Unsymmetrisches (19): $C_6H_4CH_3 - \overset{4}{N} = \overset{4}{N} - C_6H_3CH_3(NH_2)$. Entsteht durch Ein-

wirkung von m-Toluyldiamin (1:2:4, Schmp. 99°) auf p-Diazotoluol. Orangegelbe, bei 183° schmelzende Nadeln.

$C_{14}H_{16}N_4HCl$, rothe Nadeln.

B. Symmetrisches (20): $H_2\overset{4}{N} - C_6H_4\overset{1}{CH_3} - \overset{2}{N} = \overset{3}{N} - C_6H_3\overset{1}{CH_3}N\overset{4}{H_2}$. Entsteht durch Behandlung von o-Nitroparatoluidin mit Natriumamalgame in alkoholischer Lösung. Rothe, bei 159° schmelzende Nadeln.

Benzol- α -Amidoazonaphthalin (21, 22), $C_6H_5 - N = N - C_{10}H_6N\overset{a}{H_2}$. Entsteht durch Einwirkung von α -Naphthylamin auf Diazobenzolnitrat oder Chlorid. In Alkohol leicht lösliche, rubinrothe Prismen. Nitrat, $C_{16}H_{13}N_3HNO_3$, grasgrüne, im durchfallenden Lichte rothe Prismen.

$(C_{16}H_{13}N_3)_2H_2SO_4$, sammetschwarze, sehr schwer lösliche Nadeln.

Sulfosäure (23, 24), $HSO_3 - C_6H_4\overset{a}{N} = NC_{10}H_6N\overset{a}{H_2}$. Durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf salzsaures Naphthylamin. Braunviolette Nadeln. In Alkalien mit gelbbrauner Farbe löslich. K-Salz, braungelbe, undeutliche Blättchen; Ba-Salz, braune, schwer lösliche, sternförmig gruppirte Nadeln. Die Lösung wird durch Säuren rothviolett. Färbt Wolle in schwach saurem Bade gelbbraun.

Sulfo-Benzol- β -Amidonaphthalin, $HSO_3C_6H_4N = N - C_{10}H_6N\overset{\beta}{H_2}$. Entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf salzsaures β -Naphthylamin.

Gelbrothe, kleine, dicke Nadelchen und Wäzchen, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. K-Salz, gelbrothe, goldglänzende, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Blättchen.

Toluol-Amidoazonaphthalin (24), $CH_3 - C_6H_4\overset{a}{N} = N - C_{10}H_6N\overset{a}{H_2}$. Aus p-Diazotoluolsulfat und salzsaurem α -Naphthylamin. Rubinrothe Nadeln. Schmp. 145°.

$(C_{17}H_{15}N_3)_2H_2SO_4$. Stahlblaue, bei 115° unter Wasserverlust grün werdende Nadeln.

Amidoazonaphthalin s. Bd. II, pag. 135.

Sulfosäuren des Amidoazonaphthalins entstehen theils durch Behandlung des Amidoazonaphthalins mit rauchender Schwefelsäure, theils durch Einwirkung der Diazonaphthalinsulfosäure auf α -Naphthylamin.

Aus dem β -Naphthylamin lassen sich meist analoge Körper darstellen, welche bisher nicht beschrieben sind.

Oxyazoverbindungen. Oxyazobenzol s. B. II, pag. 126.

Oxyazobenzolparasulfosäure, $HSO_3C_6H_4\overset{a}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{HO}$. Tropäolin Y. Bildet sich bei Behandlung von Oxyazobenzol mit rauchender Schwefelsäure sowie durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf Phenolnatrium.

Die Säure bildet gelbrothe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen mit violettem Flächenschimmer. Die Kalium- und Natriumsalze sind durch Kochsalz fällbar und bilden gelbe Blättchen.

Die Säure färbt Wolle und Seide in saurem Bade gelb. Die erzielten Nuancen sind jedoch wenig lebhaft und das Färbvermögen des Körpers gering. Derselbe findet deshalb als Farbstoff kaum noch Verwendung.

Oxyazobenzolmetasulfosäure (25), $HSO_3C_6H_4\overset{\beta}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{HO}$. Entsteht durch Einwirkung von m-Diazobenzolsulfosäure auf Phenolnatrium. Fünfseitige, schmale, violett schimmernde Nadeln.

Dioxyazobenzol. A. Unsymmetrisches: $C_6H_5-N=N-C_6H_3\begin{matrix} H^1O \\ HO \end{matrix}$ (Bd. II, pag. 128). B. Symmetrisches (Paraazophenol): Bd. II, pag. 128.

Dioxyazobenzolparasulfosäure, $H_2SO_3C_6H_4-N=N-C_6H_3\begin{matrix} H^1O \\ HO \end{matrix}$. Tropäolin O. Entsteht durch Behandlung von Dioxyazobenzol mit Schwefelsäure (26) und ferner durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf alkalische Resorcinlösung (25).

Bildet in auffallendem Lichte fast schwarze, grünschillernde, im durchfallenden rubinrothe Nadeln.

Die Salze sind orangegelb gefärbt und werden nur durch concentrirte Salzsäure oder durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit gelbbrauner Farbe.

Der Körper besitzt ein sehr starkes Färbvermögen und erzeugt auf Wolle und Seide ein schönes, orangestichiges Gelb. Er findet unter dem Namen Tropäolin O, Resorcingelb, *Jaune solide*, Anwendung in der Färberei.

Cumylazoresorcin, $C_6H_2(CH_3)_3N=N-C_6H_3(HO)_2$. Bildet sich durch Einwirkung von Diazocumol (aus dem bei 62° schmelzenden Amidopseudocumol) auf Resorcin. Kleine, braungelbe, bei 199° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Dioxyazobenzolmetasulfosäure (25), $H_2SO_3C_6H_4-N=N-C_6H_4\begin{matrix} H^1O \\ HO \end{matrix}$. Entsteht durch Combination der m-Diazobenzolsulfosäure mit Resorcin. Feine, gelbrothe Nadeln.

Phenolazotoluol (28), $CH_3C_6H_4-N=N-C_6H_4H^1O$. Bildet sich beim Erwärmen von Nitrosophenol mit p-Toluidinacetat. Orangegelbe, blauschimmernde Prismen. Schmp. 151°.

Phenol-Azo-Amidobenzol (29), $H_2NC_6H_4-N=N-C_6H_4H^1O$. Entsteht durch Kochen seines Acetylderivats mit Salzsäure. Braungelbe, bei 168° schmelzende Schuppen.

Acetylderivat, $(C_2H_5O)HN-C_6H_4-N=N-C_6H_4HO$, entsteht durch Einwirkung von Phenolnatrium auf die Diazoverbindung des Monoacetyl-m-Phenylendiamins. Ziegelroth. Schmp. 208°.

In ähnlicher Weise wurden aus Acetyl-m-Toluylendiamin die analogen Toluolverbindungen dargestellt (30).

Phenylazoparakresol (31, 32, 33, 27), $C_6H_5-N=N-C_6H_3\begin{matrix} CH^1_3 \\ HO \end{matrix}$. Entsteht durch Einwirkung von Diazobenzol auf alkalische Parakresollösung. Goldglänzende, bei 108—109° schmelzende Blättchen.

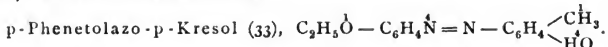
Acetylderivat, $C_{13}H_{11}N_2OC_2H_5O$ (32). Feine, gelbe, bei 67—68° schmelzende Nadeln.

Benzoylderivat, $C_{13}H_{11}N_2OC_7H_5O$, gelbe, bei 113° schmelzende Nadeln.

p-Sulfosäure, $H_2SO_3C_6H_4N=NC_6H_3\begin{matrix} CH^1_3 \\ HO \end{matrix}$, entsteht aus p-Diazobenzolsulfosäure und p-Kresol. Gelbbraune, violetschimmernde Blättchen. Aus Metadiazobenzolsulfosäure entsteht die entsprechende Metaverbindung.

Phenylazoorthokresol (32, 33), dem vorigen isomer, entsteht durch Einwirkung von Diazobenzol auf Orthokresol. Goldglänzende, bei 128—130° schmelzende Blättchen.

Phenylortho-Metakresol (32). Aus Diazobenzolchlorid und Metakresol. Gelbe, bei 109° schmelzende Nadeln.



Entsteht aus p-Diazophenetol und p-Kresol. Goldglänzende, gegen 103–104° schmelzende Blättchen.

Azobenzol- α -Naphтол, $C_6H_5N = N - C_{10}H_6\overset{5}{HO}$. Entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Naphtollösung. Gelbe, in Alkalien mit rother Farbe lösliche Blättchen.

Sulfo-Azobenzol- α -Naphтол, $HS\overset{1}{O}_3C_6H_4 - \overset{4}{N} = N - C_{10}H_6\overset{5}{HO}$. Entsteht durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf alkalische Naphtollösung. Die Säure bildet fast schwarze, grünschillernde Blättchen. Die Alkalisalze sind orangegelb, in Wasser leicht löslich, und werden durch überschüssige Alkalilauge roth gefärbt (Unterschied von den β -Naphтол-Farbstoffen). Das Na-Salz findet unter dem Namen Tropäolin OOO No. 2 oder Orange I Verwendung in der Färberei. Die Nüance ist orangegelb, etwas röther, und nicht so rein als die des entsprechenden β -Naphtholderivats. Das Kalksalz ist unlöslich und amorph. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe. Wegen der Eigenschaft, unter dem Einfluss von Alkalien ihre Farbe zu verändern, stehen die α -Naphтол-farbstoffe den β -Naphtholkörpern an technischer Bedeutung nach.

Azobenzol- β -Naphтол (1), $C_6H_5N = N - C_{10}H_6\overset{\beta}{HO}$. Gelbe, in Alkalilauge unlösliche Blättchen.

Sulfoazobenzol- β -Naphтол (6), $HS\overset{1}{O}_3C_6H_4\overset{4}{N} = N - C_{10}H_6\overset{\beta}{HO}$. Tropäolin OOO No. 1. Orange II. Entsteht durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf alkalische β -Naphтолösung. Die Säure bildet orangegelbe, in Wasser lösliche Blättchen, welche beim Trocknen unter Wasserverlust in ein mennigrothes Pulver übergehen. Die Alkalisalze sind der Säure ähnlich, das Kalksalz ziemlich schwer löslich, das Bariumsalz fast unlöslich. Ein Alkaliüberschuss verändert die orangegelbe Farbe der Lösung nicht (Unterschied von den α -Naphтолfarbstoffen). Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit fuchsinrother Farbe. Auf Wolle und Seide erzeugt er im sauren Bade ein schönes Orange, und gehört zu den wichtigsten zur technischen Verwendung kommenden Azofarbstoffen.

Azobenzol-Sulfo- β -Naphтол, $C_6H_5 - N = N - C_{10}H_6\overset{\beta}{HO}HSO_3$. Croceïn-Orange. Wird durch Combination der β -Monosulfosäure des β -Naphтоls mit Diazobenzolchlorid dargestellt. Der Farbstoff ist von etwas gelblicherer Nüance als der vorige. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit orangegelber Farbe.

Azobenzol-Disulfo- β -Naphтол, $C_6H_5 - N = N - C_{10}H_4\overset{\beta}{HO}(HSO_3)_2$. Orange G. Entsteht durch Einwirkung von β -Naphтол-disulfosäure (die spirituslöslichen Modificationen s. pag. 35) auf Diazobenzolchlorid.

Gelbliches Orange. Löst sich mit orangegelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure.

Amidoazodisulfo- β -Naphтол(34, 35), $H_2\overset{1}{N} - C_6H_4 - \overset{4}{N} = N - C_{10}H_4\overset{\beta}{HO}(HSO_3)_2$. Sowohl durch Verseifen des Acetylderivats als durch Einwirkung von β -Naphтол-

disulfosäure (der in Weingeist unlöslichen Modification) auf Paradiazonilin (35) (aus *p*-Phenylendiamin und HNO_2). Braungelbe Blättchen. In Alkalien mit violetter Farbe löslich. Diese Lösung wird durch einen Alkaliüberschuss roth gefärbt. Färbt Wolle bordeauxroth.

Acetylderivat (34), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OHNC}_6\text{H}_4 = \text{N} - \text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}(\text{HSO}_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Naphtholdisulfosäure auf *p*-Diazacetanilid.

Sulfo-*o*-Azotoluol- β -Naphthol, $\text{HSO}_3\text{C}_7\text{H}_6 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_{10}\text{H}_6\text{HO}$. Orange T. Aus *o*-Diazotoluol und β -Naphthol erhalten. Findet ebenfalls als Farbstoff Verwendung. Es färbt mit etwas röthlicherer Nuance als das Orange I.

Azofarbstoffe aus Naphtholdisulfosäure und den höheren Homologen des Diazobenzols (36). Ponceau R — RRR, MEISTER, LUCIUS und BR. Die beiden isomeren Disulfosäuren des β -Naphthols bilden mit Diazoverbindungen Farbstoffe, welche einen bemerkenswerthen Nuancenunterschied zeigen.

Erhitzt man β -Naphthol mit der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure längere Zeit auf ca. 110° , so entstehen zwei isomere Naphtholdisulfosäuren, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze in Weingeist trennen lassen. Das in Weingeist lösliche Salz (G-Salz, MEISTER, LUCIUS) entspricht einer Säure, welche mit Diazokörpern gelbstichige Farbstoffe erzeugt, während die Säure des spiritusunlöslichen Salzes (R-Salz, MEISTER, LUCIUS) schöne, ponceaurothe Azofarbstoffe bildet.

Die mit letzterer Säure erzeugten Azokörper sind im Allgemeinen um so tiefer roth, je höher das Molekulargewicht der angewandten Diazoverbindungen war.

Die Einwirkungsprodukte der Diazoxylole auf das spiritusunlösliche Natronsalz bilden je nach der Constitution der angewandten Xylidine mehr oder weniger tief roth gefärbte Natronsalze, welche in Wasser leicht löslich sind. Die Kalksalze sind schwieriger löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst die Körper mit rother Farbe.

Durch Einwirkung der betreffenden Naphtholdisulfosäure auf die Diazoverbindungen des Aethylxylols, des Cumols und Mesitylens entstehen blaustichigere Farbstoffe, welche in ihren Eigenschaften den Xylidinfarbstoffen verwandt sind. Durch Einwirkung derselben Säure auf Ortho-Diazonanisol und seine Homologen entsteht ein sehr schönes blaustichiges Roth, welches unter dem Namen »Coccinins« in den Handel kommt.

Durch Einwirkung der Säure auf Diazonaphthalin entsteht ein tiefes Bordeauxroth. Die spritlösliche Modification (G-Salz) erzeugt mit den Homologen des Diazobenzols nur mehr oder weniger tiefe Orangefarbstoffe. Die Combination mit Diazobenzol bildet ein Orange (Orange G), welches viel gelblicher ist als das aus β -Naphthol und Diazobenzolsulfosäure erhaltene Produkt (Orange II). Mit Diazonaphthalin bildet sie ein Ponceauroth. Die aus beiden Sulfosäuren mit den Diazoverbindungen der Benzolreihe erhaltenen Farbstoffe ändern ihre Nuancen beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure nicht, oder doch nicht in auffallender Weise. Die entsprechenden Naphthalinfarbstoffe werden mehr oder weniger tief violett gefärbt.

Aehnliche in ihrer Färbung verschiedene Azokörper bilden die beiden isomeren Monosulfosäuren des β -Naphthols (s. weiter unten), sowie die Monosulfosäuren des α -Naphthols. Die von SCHÄFFER durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Naphthol (39) dargestellte Monosulfosäure bildet z. B. mit Xylidin bräunlich orangerothe Farbstoffe von geringem Werth, während eine andere von WITT (1) sowohl durch Behandlung des α -Naphthols mit Schwefelsäure bei niederer Tem-

peratur, als durch Kochen der Diazonaphtalinsulfosäure mit Wasser erhaltene isomere α -Naphtolsulfosäure mit Diazoxylol schön ponceaurothe Farbstoffe bildet.

Azonaphtalin-Resorcin (30), $C_{10}H_7N = N - C_6H_3(HO)_2$. Scharlachrothe, gegen 200° schmelzende Nadeln.

α -Azonaphtalin- β -Naphtol, $C_{10}H_7\overset{\alpha}{N} = N - C_{10}H_6\overset{\beta}{HO}$. Oxyazonaphtalin. Entsteht bei Einwirkung von α -Diazonaphtalin auf alkalische β -Naphtolösung. Rothbraun.

Sulfo-Azonaphtalin- β -Naphtol (37), $HSO_3C_{10}H_6 - \overset{\alpha}{N} = N - C_{10}H_6\overset{\beta}{HO}$. Echthroth. Roccellin. Entsteht durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäure auf β -Naphtol. Die freie Säure sowohl als das Na-Salz bilden braune, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Nadeln, welche sich aus der heissen Lösung gallertartig abscheiden. Das Kalksalz ist ganz unlöslich. Der Körper besitzt ein sehr starkes Färbevermögen und erzeugt auf Wolle ein etwas blautichiges Roth von nicht sehr reiner Nüance. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe. Wasser scheidet die Sulfosäure aus dieser Lösung in Gestalt von braunen Flocken ab.

Analoge Farbstoffe sind aus Diazonaphtalin oder dessen Sulfosäuren mit den Sulfosäuren des β -Naphtols dargestellt werden. Die mit Hilfe der beiden isomeren Sulfosäuren des β -Naphtols erhaltenen Körper zeigen, je nach der Stellung der Sulfo-Gruppe, einen bemerkenswerthen Nüancenunterschied. Die β -Naphtol- β -Monosulfosäure (Sulfosäure von SCHÄFFER) bildet Farbstoffe, welche die Nüance und das ganze Verhalten des Echthroths zeigen. Sie sind blauroth und bilden schwer lösliche Kalksalze. Bei Einwirkung des β -Naphtols auf Diazokörper tritt die Azogruppe zur Hydroxylgruppe in die β -Naphtochinonstellung. Aus dem Verhalten der Farbstoffe ist anzunehmen, dass bei der β -Monosulfosäure dieselbe Stelle in Angriff genommen wird. Die mit der α -Monosulfosäure (Sulfosäure von BAYER) (38) erzeugten Farbstoffe zeigen ein ganz anderes Verhalten. Sie sind gelbstichig und bilden leicht lösliche Kalksalze. Augenscheinlich ist in der α -Sulfosäure die Naphtochinonstellung besetzt und die Azogruppe tritt in eine andere Stellung zum Hydroxyl. Aehnliche Stellungsunterschiede lassen sich in den Azokörpern der isomeren Naphtoldisulfosäuren annehmen.

Ein unter dem Namen Bordeaux in den Handel kommender Farbstoff entsteht durch Einwirkung der schwer löslichen β -Naphtoldisulfosäure auf Diazonaphtalin. Er wird durch concentrirte Schwefelsäure blau gefärbt.

Aus dem β -Diazonaphtalin entstehen unter analogen Bedingungen Farbstoffe, welche sich durch eine sehr viel gelbstichigere Nüance von den hier beschriebenen unterscheiden. Eine technische Wichtigkeit scheinen dieselben nicht erlangt zu haben.

Azofarbstoffe aus Diazocarbonsäuren und Phenolen.

Die Diazoverbindungen der Carbonsäuren bilden mit Phenolen Azokörper, welche nur schwache Farbstoffe sind, da die Gegenwart der Carboxylgruppe die färbenden Eigenschaften der Azofarbstoffe zu verringern scheint. Der Farbstoffcharakter derselben kommt jedoch zur Geltung, wenn der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch einen Alkoholrest ersetzt wird und dadurch dem Körper die Eigenschaften einer Carbonsäure genommen werden.

Azobenzoesäuredimethylamidobenzol (40), $COHOC_6H_4N = NC_6H_4N(CH_3)_2$. Entsteht aus *m*-Diazobenzoesäure und Dimethylanilin.

Meta-Azobenzoesäurephenol (41), $COHOC_6H_4N = NC_6H_4HO$. Entsteht durch Einwirkung von *m*-Diazobenzoesäure auf alkalische Phenollösung.

Röthliche Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und Alkohol. Schmp. 220°. Bariumsalz, feine, gelbe, in Alkohol lösliche Nadeln.

Azobenzoesäure-o-Phenolsulfosäure, $\text{HOCO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{HO SO}_3\text{H} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (41). Entsteht in analoger Weise aus m-Diazobenzoesäure und Orthophenolsulfosäure. Braunrothe, krystallinische Körner oder gelbe, schleimige Masse.

Das saure Kaliumsalz bildet gelbe Blättchen oder Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind, das saure Bariumsalz hellgelbe, schwer lösliche Nadeln und Blättchen, das neutrale Bariumsalz einen dunkelgelben, krystallinischen Niederschlag.

m-Azobenzoesäure-Resorcin (41), $\text{HOCO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{HO})_2$. Braunrothe, violettglänzende Nadeln oder braungelbe, schmale Blättchen. Färbt wie die Vorigen Seide gelb.

m-Azobenzoesäure- β -Naphthol (41), $\text{COHO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_7\text{HO}$. Goldglänzende Nadeln und Blättchen. Schmp. 235°. Unlöslich in Aether, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe.

Kaliumsalz, leicht lösliche rothe Nadeln oder Blättchen.

Bariumsalz, scharlachrother, krystallinischer Niederschlag.

Aethyläther, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{HO}$. Durch Einwirkung von m-Diazobenzoesäure-Aethyläther auf β -Naphthol. Gelbrothe Nadeln oder lange, schmale, goldgrünlänzende Blättchen. Schmp. 104°. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und heissem Alkohol.

Amid, $\text{H}_2\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{HO}$. Orangegelbe, haarfeine, verschlungene Nadeln.

m-Azobenzoesäure- β -Naphtholsulfosäure (41), $\text{COHO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{HOSO}_3\text{H}$. Entsteht aus m-Diazobenzoesäure und β -Naphtholsulfosäure. Dunkelrothbraune Blättchen und Nadeln mit grünem Reflex.

Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser. Färbt Wolle und Seide orangegelb.

Das saure Bariumsalz bildet rothgelbe, feine Nadeln.

Disulfosäure (41), $\text{COHOC}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_7\text{HO}(\text{SO}_3\text{H})_2$. Entsteht unter gleichen Umständen aus dem (sprünunlöslichen) Natronsalz der β -Naphtholdisulfosäure.

In Wasser und Alkohol leicht lösliche, kaum krystallinische, gelbrothe Masse.

Das saure Bariumsalz, $\text{COHO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$, bildet einen rothen, amorphen Niederschlag, das neutrale kleine, rothe Körnchen.

Eine Trisulfosäure entsteht aus derselben Naphtholdisulfosäure und der Sulfodiazobenzoesäure. Sie bildet gelbrothe, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, in Salzsäure schwer lösliche Nadeln. Ihre Bariumsalze sind schwer löslich und roth gefärbt.

Durch Einwirkung der Diazoanissäure auf β -Naphthol und seine Sulfosäuren entstehen intensiv roth gefärbte Azofarbstoffe:



Rother Niederschlag oder kleine Nadeln und Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Schwefelsäure mit blutrother Farbe. Das Bariumsalz bildet schwer lösliche, rothe Körnchen.

Die Monosulfosäure (aus β -Naphtholsulfosäure) bildet schwarzbraune, metallglänzende Nadelchen. Sie färbt Wolle und Seide scharlachroth. Sie bildet ein dunkelrothes Bariumsalz.

Die Disulfosäure (aus Naphtholdisulfosäure) ist der vorigen ähnlich. Sie färbt die Faser mit etwas bläulicherem Ton.

Auch aus der Diazoäthylsalicylsäure sowie aus der Diazohippursäure sind mittels β -Naphthol Farbstoffe dargestellt worden.

Scharlachrothe Farbstoffe entstehen ferner (D. Patent MEISTER, LUCIUS, No. 15250, 22. Jan. 1881): Durch Einwirkung von Paradiazobenzoesäure-Aethyläther und Paradiazozimmtsäureäther auf die in Spiritus unlösliche β -Naptoldisulfosäure. Bordeauxrothe, aus den Aethyläthern der Diazonaphtolsäuren (α und β).

Farbstoffe aus Diazokörpern und Carbonsäuren.

Die Amido- und Oxy-carbonsäuren vereinigen sich mit Diazoverbindungen zu Azokörpern, welche in ihrem Charakter den vorigen ähnlich sind. Auch hier besitzen die Aether meist ein stärkeres Färbevermögen als die freien Säuren.

Azobenzoldimethylamidobenzoesäure (5, 27), $C_6H_5N=N-C_6H_3\begin{matrix} \text{COHO} \\ \diagdown \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{matrix}$.

Bildet sich durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf m-Dimethylamidobenzoesäure. Blutrothe Nadeln. Die entsprechende Aethylverbindung bildet rubinrothe Blättchen mit violettlem Flächenschimmer. Schmp. 125°. Die Einwirkungsprodukte von Diazokörpern auf nichtsubstituirte Amidobenzoesäuren gehören wohl nicht zu den Azokörpern, sondern zu den Diazoamidoverbindungen.

m-Dimethylamidobenzoesäure-m-Azobenzoesäure (41), $COHOC_6H_4N=N\cdot C_6H_3\begin{matrix} \text{COHO} \\ \diagdown \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{matrix}$. Entsteht durch Einwirkung von m-Diazobenzoesäure auf m-Dimethylamidobenzoesäure. Braunrother, krystallinischer Niederschlag.

Azo- δ -Diamidobenzoesäure-p-Benzolsulfosäure (3), $HSO_3C_6H_4N=N-C_6H_2\begin{matrix} \text{(NH}_2)_2 \\ \text{COHO} \end{matrix}$. Entsteht durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf die δ -Diamidobenzoesäure. Kleine, braune Blättchen, welche durch Kochen mit Wasser zersetzt werden. Spaltet sich bei der Reduction in Sulfanilsäure und Triamidobenzoesäure (1:2:3:5).

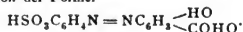
Azobenzolsalicylsäure (43), $C_6H_5N=N\cdot C_6H_3\cdot OH\cdot COHO$. Aus Diazobenzol und Salicylsäure. Orangerothe Nadeln.

Salicyl-Diazobenzolsulfosäure (25), $HSO_3C_6H_4N=NC_6H_3OHCOHO$. Aus p-Diazobenzolsulfosäure und Salicylsäure. Goldgelbe Nadeln. Ba-Salz: hellgelber Niederschlag.

Azonaphtalinsalicylsäure (44), $C_{10}H_7N=N\cdot C_6H_3HOCOH$. Aus Diazonaphtalin und Salicylsäure.

Auch aus Salicylsulfosäure und Diazokörpern entstehen Farbstoffe (45).

Nach GRIESS (25) bildet sowohl die Meta- als die Paraoxybenzoesäure mit Diazobenzolsulfosäure einen Azokörper von der Formel



Die beiden isomeren Oxynaphtoësäuren sind ebenfalls im Stande, sich mit Diazoverbindungen zu Azokörpern zu vereinigen, und bilden, je nach der Natur derselben, gelbe oder rothe Farbstoffe (46).

Bis jetzt hat weder aus dieser Klasse noch aus der vorhin beschriebenen ein Farbstoff technische Bedeutung erlangt.

Tetrazofarbstoffe oder Disazoverbindungen.

Diese Verbindungen unterscheiden sich von den einfachen Azokörpern dadurch, dass sie die Azogruppe $-N=N-$ an einem Benzolkern (oder Naphtalinkern) zweimal enthalten.

Ihrer Entstehung nach kann man dieselben in zwei Gruppen eintheilen. Die eine derselben, deren erster Repräsentant das Phenol-Bidiazobenzol von GRIESS ist, entsteht, wenn Oxy- oder Amidoazokörper auf Diazoverbindungen einwirken. Die Reaction verläuft hier wie bei der Einwirkung von einfachen Phenolen oder Aminen auf Diazokörper: die Azogruppe tritt in den hydroxylierten oder amidirten Rest ein. Amidokörper dieser Art sind bisher nur aus den Diamidoazoverbindungen dargestellt worden.

Während diese Körper neben den beiden Azogruppen noch Amide oder Hydroxyle im gleichen Kern enthalten, sind die Körper der zweiten Gruppe da-

von frei. Dieselben werden durch Einwirkung der Diazo-Azoverbindungen (aus Amidoazokörpern und salpetriger Säure dargestellt) auf Phenole und Amine erhalten. In letztere Kategorie gehören die technisch wichtigen Tetrazobenzol-Naphtolfarbstoffe.

Im Allgemeinen erhöht die Einführung einer zweiten Azogruppe das Färbvermögen der Körper und erteilt demselben eine tiefere Nüance.

Phenoldisazobenzol, Phenolbidiazobenzol (21, 48), $C_6H_5N=N-C_6H_3HO-N=N-C_6H_5$. Bildet sich bei Einwirkung von kohlen saurem Baryt auf Diazobenzolnitrat, sowie durch Einwirkung des Letzteren auf eine alkalische Lösung von Oxyazobenzol.

Braune, metallglänzende Blättchen. Löslich in Alkalien. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Schmp. 131°.

Phenoldisazobenzoltoluol (48), $C_6H_5-N=N-C_6H_3HO-N=N-C_6H_4CH_3$. Entsteht durch Einwirkung von p-Diazotoluol auf Oxyazobenzol. Braungelbe, bei 110° schmelzende Wäzchen.

Resorcindisazobenzol (30), $C_6H_3-N=N-C_6H_2(HO)_2N=N-C_6H_5$. Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von m-Dioxyazobenzol. Bildet zwei isomere Verbindungen:

α) verfilzte, braunrothe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform. Natronlauge löst es mit bordeauxrother Farbe. Schmp. 215°. Acetylderivat. Schmp. 184°.

β) Schwer löslich in Chloroform. Schmp. 222°. Unlöslich in Natronlauge. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Resorcindisazotoluolbenzol(30), $C_7H_7N=N-C_6H_2(HO)_2N=N-C_6H_5$. Drei Isomere entstehen bei Behandlung des Azotoluolresorcins mit Diazobenzolchlorid:

Löslich in Alkalien. { α) Goldbraune Nadeln. Schmp. 195—196°. Löslich in Alkalien. Acetyl-derivat. Schmp. 176°.
α') Goldglänzende Blättchen. Schmp. 241°. Acetylderivat. Schmp. 196°.
β) Unlöslich in Alkalien. Schmp. 206°.

Schwarze Nadeln, mit blauer Farbe in Schwefelsäure löslich.

Resorcindisazobenzoltoluol (30), $C_6H_3-N=N-C_6H_2(HO)_2N=N-C_6H_4CH_3$. Bei Einwirkung von p-Diazotoluol auf m-Dioxyazobenzol entstehen gleichfalls drei isomere Körper, die mit den obigen identisch sind:

Löslich in Alkalien. { α) Dunkelgoldfarbene Nadeln. Schmp. 196°. Acetylverbindung schmilzt in bei 176°.
α') Schmp. 241°. Acetylderivat 197°.
β) Unlöslich in Alkali. Schmp. 198°.

Resorcindisazotoluol (30), $C_6H_4CH_3-N=N-C_6H_2(HO)_2N=N-C_6H_4CH_3$. Durch Behandlung von Resorcinazo-p-Toluol mit p-Diazotoluol entstehen zwei isomere Verbindungen:

α) In Alkalien löslich. Schmp. 255°.

β) In Alkalien unlöslich, löslich in Schwefelsäure mit blauer Farbe. Schwarzbraune Krystalle. Schmp. 203°.

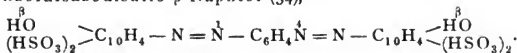
Durch Einwirkung von Orthotoluidin entstehen ebenfalls zwei isomere Verbindungen.

Benzoldisazophenol(29), $HO-C_6H_4-N=N-C_6H_4N=N-C_6H_4HO$. Phenol-Azo-Amidobenzol (pag. 32) wird durch salpetrige Säure in eine Diazo-

verbindung verwandelt und diese mit Phenol combinirt. Dunkelgelbes, in Alkalien lösliches Pulver.

Toluoldisazophenol (30), $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Benzoldisazodisulfo- β -Naphthol (34),



Entsteht durch Paarung des diazotirten p-Amidobenzol-Azodisulfo- β -Naphthol mit Naphtholdisulfosäure. Das Natronsalz bildet einen blauen, gallertartigen Niederschlag oder gelbschimmernde Nadeln. Barium- und Calciumsalz: blaue, unlösliche Niederschläge. Schön indigblauer aber wenig lichtbeständiger Farbstoff. Schwefelsäure löst den Körper mit grüner Farbe.

Azo-Benzol-Phenylendiaminbenzol (49), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$. Entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf m-Diamidoazobenzol (Chrysoidin).

Dunkelrothe Nadeln (aus Chloroform). Schmp. 250°. Schwache Base.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{HCl}$, violettbraune, amorphe Masse.

$(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{HCl})_2\text{PtCl}_2$, violettbrauner, amorpher Niederschlag.

Azo-Benzol-Phenylendiamin-p-Toluol (49), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{N}=\text{N}-\text{C}_7\text{H}_7$. Durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf Azo-Toluol-Phenylendiamin entstehen zwei Isomere:

α) Dunkelrothe, glänzende Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Schmp. 192°.

β) Hellgelbe, haarfeine Nadeln. Schwer löslich in Chloroform. Schmp. 225°.

Azo-p-Toluol-Phenylendiamin-Benzol (49), $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$. Durch Einwirkung von salpetersaurem p-Diazotoluol auf Chrysoidin. Dunkelrothe Nadeln. Schwer löslich in Chloroform. Schmp. 214°.

Azo-p-Sulfoxybenzol-Phenylendiaminbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$. Durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Chrysoidin.

Braune, krystallinische Körnchen.

Kaliumsalz: rothbraune, kupferglänzende Blättchen.

Azo-m-Benzoesäure-Phenylendiaminbenzol (49), $\text{m}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$. Durch Einwirkung von schwefelsaurer Diazobenzoesäure auf Chrysoidin. Braunrother, in Alkohol löslicher Niederschlag.

Siehe ferner (50).

Azofarbstoffe aus Amidoazobenzol und seinen Homologen.

Bei Behandlung der Amidoazobenzolsalze mit salpetriger Säure entsteht das Diazoazobenzol, dessen Chlorid der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NCl}$ entspricht. Ebenso lassen sich durch analoge Behandlung der Amidoazobenzolsulfosäuren die entsprechenden Sulfosäuren des Diazobenzols erhalten. Diese Diazoazoverbindungen vereinigen sich mit Phenolen und Aminen leicht zu Azokörpern, von denen einige, namentlich die Verbindungen mit β -Naphthol und dessen Sulfosäuren, sehr schön rothe Farbstoffe sind.

Die technische Darstellung dieser Körper geschieht in der Weise, dass man die in Wasser gelösten oder fein suspendirten Sulfosäuren unter Zusatz der berechneten Salzsäuremenge mit Natriumnitrit behandelt und darauf die Flüssigkeit in eine alkalische Lösung von Naphthol oder der betreffenden Sulfosäure einfließen lässt. Der Farbstoff wird mittels Kochsalz niedergeschlagen.

Benzoldisazobenzol-Phenol (51), $C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_4OH$. Tetrazobenzol-Phenol. Entsteht durch Einwirkung von Diazoazobenzol auf Phenol.

Benzoldisazobenzol- β -Naphthol (52), $C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6OH$. Tetrazobenzol- β -Naphthol. Entsteht durch Einwirkung von Diazoazobenzol auf alkalische β -Naphthollösung. Ziegelrothes Pulver oder braune, grün-schillernde Blättchen (aus Eisessig). Schmp. 195°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit grüner Farbe.

Die Sulfosäuren des Körpers bilden, je nach der Stellung der Sulfogruppe, die unter dem Namen »Biebricher Scharlach« und Croceïn in den Handel kommenden Farbstoffe.

Sulfobenzoldisazobenzol- β -Naphthol, $HSO_3C_6H_4-N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6OH$. Entsteht durch Paarung von Diazoazobenzolmonosulfosäure mit β -Naphthol. Natriumsalz, braunrothes, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliches Pulver. Aus verdünntem Alkohol kann es in rothen Nadeln erhalten werden. Die heisse, wässrige Lösung scheidet es beim Erkalten in Form einer Gallerte ab. Kalk- und Barytsalze sind unlöslich.

Disulfosäure (52), $HSO_3C_6H_4-N=N-C_6H_3(NHSO_3)-N=N-C_{10}H_6OH$. Entsteht aus Diazoazobenzoldisulfosäure mit β -Naphthol.

Natronsatz in Wasser leicht löslich, zerfliesst mit wenig Wasser zu einem zähen Syrup, welcher bei längerem Stehen krystallinisch wird. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich in hochrothen, feinen Nadeln ab, welche beim Trocknen braun werden. Kalk- und Bariumsalze sind unlöslich.

Die Disulfosäure bildet, entweder für sich oder mit der vorher beschriebenen Monosulfosäure gemengt, den unter dem Namen »Biebricher Scharlach« in den Handel kommenden Farbstoff. Er erzeugt auf Wolle und Seide in saurem Bade eine cochenillrothe Nüance. Das Färbvermögen des Biebricher Scharlachs im reinen Zustande ist mehr als doppelt so gross wie das, der aus Naphthol-Disulfosäure erzeugten rothen Azofarbstoffe. Concentrirte Schwefelsäure löst beide Sulfosäuren mit grüner Farbe.

Sulfobenzoldisazonaphtholmonosulfosäuren, $HSO_3-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_5OH \cdot HSO_3$. Die beiden isomeren Monosulfosäuren des β -Naphthols bilden bei Einwirkung auf Diazoazobenzol Farbstoffe, deren Charakter je nach der Stellung der Sulfogruppe erheblich verschieden ist. Die aus der β -Säure (SCHÄFFER'S Monosulfosäure) erhaltenen Azokörper zeigen im Allgemeinen den Charakter des Biebricher Scharlachs. Sie bilden unlösliche Kalksalze und sind im Allgemeinen etwas bläulicher als die aus den Diazoazobenzolsulfosäuren mit Naphthol erhaltenen Körper. Die mit Hilfe der α -Sulfosäure (38) (BAVER'S Monosulfosäure) dargestellten Produkte sind von Farbe gelbstichiger und reiner und bilden in heissem Wasser leicht lösliche Kalksalze.

Das Einwirkungsprodukt der letzteren Sulfosäure auf Diazoazobenzolmonosulfosäure bildet den färbenden Bestandtheil des unter dem Namen Croceïn 3B in den Handel kommenden Farbstoffes. Das Natronsatz bildet schön rothe Nadeln und Blättchen. Chlorcalcium sowie Alaun erzeugen in der verdünnten Lösung desselben keinen Niederschlag. Auf Wolle und Seide erzeugt es ein sehr schönes Roth. Auch findet das Croceïn in der Baumwollfärberei starke Ver-

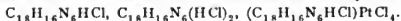
wendung, obwohl die damit erzeugten Färbungen nicht waschecht sind. Der mit Hilfe der Diazoazotoluolsulfosäure erzeugte Farbstoff besitzt eine bläulichere Nuance und kommt unter dem Namen Crocëin 7 B in den Handel.

Auch mit Hilfe der Disulfosäuren des β -Naphthols lassen sich durch Einwirkung auf Diazoazobenzol und dessen Sulfosäuren Farbstoffe erzeugen. Je nach der Stellung der Sulfogruppen zeigen alle hierher gehörigen Körper ein eigenthümliches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Die Sulfosäuren, welche nur Sulfogruppen in den Benzolresten haben, zeigen die Reaction der schwefelfreien Azokörper: sie färben sich mit concentrirter Schwefelsäure grün. Stehen die Sulfogruppen dagegen allein im Naphthalinrest, so werden die Azokörper bei gleicher Behandlung violett gefärbt. Alle Farbstoffe, welche in beiden Resten sulfonirt sind, lösen sich dagegen mit rein blauer Farbe in Schwefelsäure. Erhitzt man die grüne, schwefelsaure Lösung des Benzoldisazobenzol- β -Naphthols, so färbt sich dieselbe nach und nach blau. Der entstehende Farbstoff ist identisch mit dem durch Combination von Diazoazobenzolmonosulfosäure mit β -Naphtol- β -Monosulfosäure erhaltenen.

Durch Einwirkung von α -Naphthylamin auf Diazoazobenzoldisulfosäure entsteht ein brauner Farbstoff, welcher unter dem Namen Orseillebraun zur technischen Verwendung gekommen ist, jedoch keine besondere Wichtigkeit erlangt hat.

Azo-Dibenzol-Phenylendiamin (49), $C_6H_5N=N-C_6H_4N=NC_6H_3(NH_2)_2$. Durch Einwirkung von Diazoazobenzolchlorid auf m-Phenylendiamin erhalten. Braunrothe, in Chloroform, Benzol, Aether und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmp. 185°.



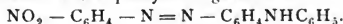
Azo-Dibenzol-Toluyldiamin (49), $C_6H_5N=NC_6H_4N=N-C_7H_3(NH_2)_2$. Aus Diazoazobenzolchlorid und m-Toluyldiamin. Hellbraune Nadeln.

Die Sulfosäuren dieser Körper bilden sich bei Anwendung der Diazoazobenzolsulfosäuren.

Azobenzol-Azoparakresol (32), $C_6H_5N=NC_6H_4N=N-C_6H_3\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$. Durch Einwirkung von Diazoazobenzolchlorid auf p-Kresol. Braune, bei 160° schmelzende Nadeln. In Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich.

MELDOLA stellte Disazoverbindungen dar, indem er Nitrodiazokörper mit Phenolen oder Aminen combinirte, alsdann die Nitrogruppe reducirte, die entstehenden Amidverbindungen durch salpetrige Säure auf's Neue in Diazokörper verwandelte und diese mit Phenolen oder Aminen wieder zu Azokörpern condensirte.

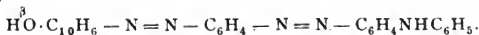
Paranitrodiazobenzol und Diphenylamin gaben z. B.



Dieses erzeugt bei der Reduction



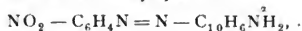
Wird dieses in eine Diazoverbindung verwandelt und letztere mit β -Naphtol combinirt, so entsteht:



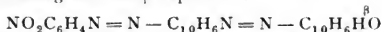
Die auf diesem Wege gebildeten Farbstoffe gehören in dieselbe Reihe mit den aus den Diazoverbindungen des Paraphenylendiamin dargestellten.

Die durch Combination von Nitrodiazokörpern mit primären Aminen erhaltenen Nitroamidiazokörper wurden ferner mit Phenolen combinirt, die entstandenen Nitrodisazokörper durch Reduction in Amidverbindungen und diese in Diazoverbindungen verwandelt, welche sich jetzt mit Phenolen zu tertiären Azoverbindungen, welche die Azogruppe dreimal enthalten, vereinigen liessen.

p-Nitrodiazobenzol bildet mit α -Naphthylamin:



dessen Diazoverbindung sich mit β -Naphthol zu:



vereinigt. Durch Reduction der Nitrogruppe und Behandlung mit salpetriger Säure entsteht ein Diazokörper, welcher sich mit β -Naphthol zu der tertiären Azoverbindung:

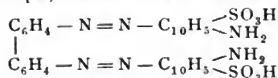
$\overset{\beta}{\text{H}}\text{OC}_{10}\text{H}_6 - \overset{\alpha}{\text{N}} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\beta}{\text{N}} = \text{N} - \text{C}_{10}\text{H}_6 - \overset{\alpha}{\text{N}} = \text{N} - \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \overset{\beta}{\text{H}}\text{O}$
vereinigt.

In Betreff der übrigen von MELDOLA analog den obigen Körpern dargestellten sehr zahlreichen Azoverbindungen, sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Zu den Diazoverbindungen gehören auch die aus dem Tetrazodiphenyl (aus Benzidin mit salpetriger Säure erhalten) durch Combination mit Phenolen und deren Sulfosäuren dargestellten Farbstoffe.

Die durch Erwärmen von Tetrazodiphenylchlorid mit den Sulfosäuren des β -Naphthols erhaltenen Körper besitzen je nach der Natur der Sulfosäuren eine rothe, violette oder blaue Färbung (53).

Mit α -Naphthylaminsulfosäure bildet das Tetrazodiphenylchlorid einen Farbstoff, welcher kürzlich unter dem Namen »Congo« technische Verwendung gefunden hat. Der Azokörper, welchem ohne Zweifel die Formel



zukommt, ist im freien Zustande blau gefärbt, bildet jedoch mit Alkalien schön scharlachrothe Salze, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft zeigen, sich auf ungebeizter Baumwolle mit derselben Farbe zu fixiren.

Säuren, selbst Essigsäure, verwandeln die rothe Färbung in blau, Alkalien stellen sie jedoch wieder her.

Ueberhaupt besitzen alle Benzidiazofarbstoffe eine merkliche Verwandtschaft zur Pflanzenfaser, für welche eine zutreffende Erklärung bisher noch fehlt.

Technik der Azofarbstoffe.

Die technische Darstellung der Azofarbstoffe ist im Allgemeinen eine sehr einfache. Wo es sich darum handelt, Diazoverbindungen mit Phenolen zu combiniren, stellt man aus den entsprechenden Aminen oder deren Sulfosäuren unter Zusatz der berechneten Menge von Natriumnitrit und Salzsäure eine verdünnte Lösung des Diazokörpers her.

Amidoverbindungen, welche sich nicht in Wasser lösen (z. B. Naphtionsäure und Amidoazobenzolsulfosäure, werden möglichst fein suspendirt. Man erreicht dieses bei den Sulfosäuren dadurch, dass man sie aus der Lösung ihrer Salze mit Säure abscheidet. Die entstehenden Diazokörper sind nicht immer in Wasser löslich und bleiben dann nur in der Flüssigkeit suspendirt (z. B. Diazonaphthalinsulfosäure). Eine möglichst niedrige Temperatur ist bei der Darstellung der meisten Diazokörper Hauptbedingung, weshalb in vielen Fällen Eis zur Verwendung kommt.

Nach vollzogener Diazotirung, welche stets eine gewisse Zeit erfordert, lässt man die Flüssigkeit in die alkalische Lösung des Phenols oder der Phenolsulfosäure einlaufen. Dabei muss in letzterer bis zum Ende der Operation stets ein

schwacher Alkaliüberschuss bleiben. Der gebildete Farbstoff wird nach einiger Zeit durch Kochsalz gefällt und, da er meist einen voluminösen Niederschlag bildet, durch Filterpressen abfiltrirt. Er wird häufig durch nochmaliges Auflösen und Fällen gereinigt. Complicirter ist meistens die Combination der Diazokörper mit Aminem. Einige derselben, wie z. B. das Metaphenylendiamin, vereinigen sich in Form ihrer neutralen Lösung leicht mit diesen, andere wie das Diphenylamin müssen in Weingeist gelöst und diese Lösung allmählich der möglichst concentrirt gehaltenen Lösung des Diazokörpers hinzugefügt werden. Für die Darstellung des Amidoazobenzols, sowie überhaupt für die Darstellung aller Amidoazoverbindungen, deren Bildung die eines Diazoamidokörpers vorausgeht, muss ein grosser Ueberschuss des betreffenden Amins angewandt werden, welcher die entstehende Diazoamidoverbindung in Lösung hält.

Von allen Azofarbstoffen haben die mit β -Naphthol und seinen Sulfosäuren hergestellten Körper die ausgedehnteste Verwendung in der Farbentechnik gefunden. Die α -Naphtholfarbstoffe stehen im Allgemeinen den ersteren an Schönheit nach und zeigen die, für ihre Anwendung in der Färberei unangenehme Eigenschaft, dass ihre Färbung durch Alkalien verändert wird.

Gelbe α -Naphthol-Azoverbindungen werden durch einen Alkaliüberschuss meistens roth, rothe violett oder blau gefärbt. Es beruht dieser Farbenwechsel wahrscheinlich auf dem Umstand, dass in den α -Naphtholkörpern die Hydroxylgruppe ihren sauren Charakter noch geltend macht, während dieses bei den entsprechenden β -Verbindungen nicht der Fall ist (1).

Die Anwendung der Azofarbstoffe erstreckt sich hauptsächlich auf die Wollfärberei.

Die rothen Azokörper, namentlich die Ponceaux von MEISTER, LUCIUS und BRÜNING, der Biebricher Scharlach und Crocëin vermögen die Cochenille vollständig zu ersetzen und haben derselben eine empfindliche Concurrenz gemacht. Auf Baumwolle lassen sich die Azofarben nur unvollständig fixiren, wenigstens sind alle bis jetzt damit erzielten Färbungen nicht waschecht. Trotzdem finden einige rothe Azokörper (namentlich Crocëin) auch in der Baumwollfärberei starke Verwendung. Auch die Seidenfärberei benutzt rothe, namentlich aber gelbe Azofarben.

Der Verbrauch an Azofarbstoffen ist ein sehr bedeutender und die jährliche Production derselben kann auf nahezu eine Million Kilo geschätzt werden.

III. Triphenylmethanfarbstoffe.*)

Das Triphenylmethan ist die Muttersubstanz einer Reihe von sehr wichtigen Farbstoffen.

Die durch Einführung von Amido- oder Hydroxylgruppen in die Benzolkerne

*) 1) BÖTTINGER, Ber. 12, pag. 195. 2) E. u. O. FISCHER, Ber. 11, pag. 950, das. 12, pag. 796 und 2348. 3) O. DOEBNER, Ber. 11, pag. 1236. 4) E. u. O. FISCHER, Ann. 206, pag. 130 5) D. Patent No. 4322 v. 26. Febr. 1878. 6) E. u. O. FISCHER, Ber. 13, pag. 672. 7) O. FISCHER, Ber. 14, pag. 2521. 8) D. Patent No. 6714 v. 27. Octbr. 1878. 9) D. Patent No. 10410 v. 10. Juni 1879. 10) D. Patent No. 4988 v. 6. Juni 1878. 11) ROSENSTIEHL, Ann. de chim. et Phys. (5) 8, pag. 192. 12) E. u. O. FISCHER, Ann. 194, pag. 274. 13) DALE u. SCHORLEMMER, Ber. 10, pag. 1016 u. 1123. 14) O. FISCHER, D. Patent No. 16750 v. 8. Febr. 1881. 15) PH. GREIFF, D. Patent No. 15120 v. 26. Jan. 1881. 16) D. Patent No. 16766 v. 31. Decbr. 1881. 17) D. Patent No. 16710 v. 24. Febr. 1881. 18) A. W. HOFMANN, Ber. 6, pag. 352. 19) BRUNNER u. BRANDENBURG, Ber. 10, pag. 1845; 11, pag. 697. 20) O. FISCHER

dieses Kohlenwasserstoffes entstehenden Amido- und Oxytriphenylmethanderivate (s. d. Art. Phenylmethan) gehen bei der Oxydation unter Wasserstoffverlust in solche Farbstoffe über und können als die Leukokörper derselben betrachtet werden. Dabei findet gleichzeitig eine Condensation zwischen einem meist gleichzeitig an Benzol gebundenen Stickstoffatom oder Sauerstoffatom und dem Methan- kohlenstoff statt.

Es enthalten die gefärbten Körper somit die Gruppe: $\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} - \text{NH} - \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} - \text{O} - \end{array}$, welche als die farbgebende Gruppe der Verbindung anzusehen ist. Die der ersten Klasse angehörigen stickstoffhaltigen Triphenylmethanfarbstoffe existiren meist nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form ihrer Salze. Werden letztere durch Alkalien freilegt, so findet eine Addition von Wasser statt und es entstehen Amidoderivate des Triphenylcarbinols, welche nun die Gruppe $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

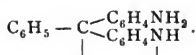
enthalten. Die ringförmige Bindung hat sich somit in eine offene verwandelt. Diese Carbinoldeivate werden meist als die Basen der Farbstoffe und letztere als die Salze der ersteren angesehen. In Wahrheit besitzen beide eine verschiedene Constitution und in Folge davon ganz verschiedene Eigenschaften. Die Carbinol-

- u. GERMANN, Ber. 16, pag. 706. 21) D. Patent No. 8251 v. 24. Juni 1879. 22) FISCHER u. KÖRNER, Ber. 16, pag. 2904. 23) E. u. O. FISCHER, Ber. 12, pag. 798. 24) A. W. HOFMANN, Compt. rend. 54, pag. 428; 56, pag. 1033 u. 945; 57, pag. 1131; Jahresber. 1862, pag. 347. 25) LIEBERMANN, Ber. 5, pag. 144. 26) LIEBERMANN, Ber. 6, pag. 951; 11, pag. 1435. 27) VICTOR MEYER, Ber. 13, pag. 2343. 28) D. Patent No. 2096 und 8764. 29) CARO und GRÄBE, Ann. 179, pag. 203. 30) HOFMANN u. GIRARD, Ber. 2, pag. 447. 31) BECKERHINN, Jahresb. 1870, pag. 768. 32) SCHÜTZENBERGER, Matières color. Paris 1867 I, pag. 506. 33) NATHANSON, Ann. 48, pag. 297. 34) Jahresber. 1858, pag. 351. 35) RENARD frères et FRANC, Franz. Patent v. 8. April 1859 nebst fünf Zusatzpatenten. 36) Gerber KELLER, Franz. Patent v. 29. Oct. 1859. 37) Engl. Patent v. 18. Jan. 1860. 38) Engl. Patent v. 26. Jan. 1860. 39) GIRARD u. DE LAIRE, Franz. Patent v. 26. Mai 1860. 40) Franz. Patent v. 10. Decbr. 1861. 41) GIRARD u. DE LAIRE, Franz. Patent v. 6. Juli 1860. 42) MONNET u. DURY, Franz. Patent v. 30. Mai 1862. 43) NICHOLSON, Monit. scientif. 7, pag. 5; Franz. Patent v. 10. Juli 1862. 44) WANKLYN, Engl. Patent v. November 1862. 45) CARO u. WANKLYN, Journ. f. prakt. Chem. 100, pag. 49. 46) GIRARD, DE LAIRE u. CHAIPOTOT, Franz. Patent v. 21. März 1866. 47) ROSENSTIEHL, Bullet. d. l. Soc. industr. de Mulhouse 1869. 48) D. Patent No. 29060 v. 11. März 1884. 49) KOLBE und SCHMIDT, Ann. 119, pag. 169. 50) NENCKI u. SCHMIDT, Journ. f. pr. Chem. (2) 23, pag. 549. 51) GRÄBE u. CARO, Ber. 11, pag. 1350. 52) LIEBERMANN u. SCHWARZER, Ber. 9, pag. 800. 53) DALE u. SCHORLEMMER, Ann. 166, pag. 281 u. ebendas. 196, pag. 77. 54) ZULKOWSKY, Ann. 194, pag. 119; 202, pag. 184. 55) ZULKOWSKY, Ber. 10, pag. 1201. 56) PESOZ fils, PELOUZE traité de chimie. 57) GUINON, MARNAS et BONNET, Franz. Patent 1862. 58) RUNGE, POGG. Ann. 31, pag. 65 u. 512. 59) REICHENBACH, SCHWEIGER's Journ. f. Chem. u. Phys. 68, pag. 1. 60) LIEBERMANN, Ber. 9, pag. 334. 61) A. W. HOFMANN, Ber. 11, pag. 1455; 12, pag. 1371 und 2216. 62) DOERNER, Ber. 12, pag. 1462. 63) DOERNER, Ber. 13, pag. 610. 64) BAEYER, Ber. 4, pag. 662. 65) CLAUS u. ANDREAF, Ber. 10, pag. 1305. 66) GUKASSIANZ, Ber. 11, pag. 1179. 67) ROSICKI, Ber. 13, pag. 208. 68) FISCHER, Ber. 13, pag. 314. 69) Zeitschrift f. Chem. 1867, pag. 236. 70) BOLLEY, Handb. d. Techn. Abth.: E. KOPF, D. künstl. Farbstoffe, pag. 319 u. 320. 71) O. FISCHER u. KÖRNER, Ber. 17, pag. 98. 72) LAUTH, Bullet. d. l. Soc. chim. 1861, pag. 78; Franz. Patent v. 26. Juni 1861; USEBE, Journ. f. pr. Chem. 92, pag. 337. 73) A. W. HOFMANN, Ber. 3, pag. 761. 74) BAEYER, Ann. 183, pag. 38. 75) HOFMANN, Ber. 8, pag. 62. 76) BAEYER, Ber. 4, pag. 457. 77) BAEYER, Ber. 4, pag. 556 u. 663. 78) REICHL, DINGL. Journ. 235, pag. 232.

verbindungen sind völlig farblos, während ihre Salze oder richtiger die ihrer Anhydride sehr starke Farbstoffe sind. Die Umwandlung der Carbinolverbindungen in Farbstoffe geht übrigens auch nicht mit derselben Leichtigkeit von Statten, wie die Bildung von Salzen aus Basen und Säuren, sondern erfordert in vielen Fällen erst eine längere Einwirkung, welcher häufig erst eine einfache Salzbildung vorauszugehen scheint. Das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol (die farblose Base des Malachitgrüns) löst sich z. B. in verdünnten Säuren zuerst zu einer farblosen Flüssigkeit. Erst beim Erwärmen oder längeren Stehen färbt sich dieselbe intensiv grün; sämtliche hierher gehörige Triphenylmethanfarbstoffe sind Paraderivate, d. h. sie enthalten die stickstoff- oder sauerstoffhaltigen Gruppen in der Parastellung zum Methankohlenstoff.

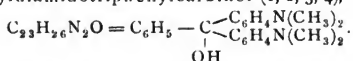
I. Diamidotriphenylmethanfarbstoffe.

Das Diamidotriphenylmethan bildet bei der Oxydation einen violetten Farbstoff, welcher bis jetzt noch nicht näher studirt wurde (1). Vermuthlich gehört derselbe in die Reihe der hier in Frage kommenden Körper und besitzt die Constitution



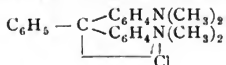
Die in dieser Reihe zunächst genau bekannten Körper sind als Tetramethyl-derivate der obigen Substanz aufzufassen.

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol (1, 2, 3, 4),



Diese Base bildet aus ihren Salzen, durch Alkali abgeschieden, ein farbloses oder schwach graues Pulver. Aus Ligroin krystallisirt sie in glänzenden, farblosen Blättchen oder in rundlichen Aggregaten. Schmp. 120°.

Bei der Behandlung mit Säuren geht der Körper unter Abspaltung von Wasser in intensiv grüngefärbte Salze über. Da die Amidogruppen keinen ersetzbaren Wasserstoff enthalten und es nicht wahrscheinlich ist, dass der für die Wasserbildung nöthige Wasserstoff einer Methylgruppe entzogen wird, lässt sich annehmen, dass hier der Wasserstoff des Säuremoleküls austritt, und dass die entstehenden Salze denen der quartären Ammoniumbasen analog constituirt sind. Dem Chlorhydrat würde demnach die Constitutionsformel (2):



zukommen.

Durch einen grösseren Säureüberschuss entstehen zweiseitige Salze, welche schwach gelb gefärbt und im reinen Zustande vielleicht farblos sind. Die einsäurigen Salze zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus und sind schön grüne, sehr intensive Farbstoffe.

Chlorhydrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{HCl}$, bildet leicht lösliche, grüne Blättchen.

Sulfat, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{H}_2\text{SO}_4$, krystallisirt mit $1\text{H}_2\text{O}$ in grünglänzenden Nadeln, wasserfrei in grünen, dicken Prismen.

Chlorzinkdoppelsalz, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{ZnCl}_2$, grünglänzende Nadeln und Blättchen.

Oxalat, grosse, grüne, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Pikrat, $C_{23}H_{24}N_2C_6H_2(NO_2)_3HO$, schwer löslich.

Aethyläther, $C_{25}H_{30}N_2O : C_6H_5C = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Bildet sich beim



Erhitzen der Base mit Alkohol auf 110° . Farblos. Schmp. 162° .

Jodmethylat (4), $C_{23}H_{25}(OCH_3)N_2 \cdot 2CH_3J + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen der Base mit Jodmethyl und Methylalkohol. Farblose Nadeln.

Das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol oder vielmehr das Chlorhydrat desselben entsteht durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans (2) (s. Triphenylmethan), sowie durch Behandlung von 2 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Benzotrchlorid bei Gegenwart von 3 und 5 Mol. Chlorzink. Es bildet sich ferner bei Behandlung von Dimethylanilin mit Benzoylchlorid (2) unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft.

Die Salze des Tetramethyldiamidotriphenylmethans finden unter dem Namen Malachitgrün, Bittermandelölgrün, sowie unter einer Reihe von Phantasienamen wichtige technische Verwendung. Vor dem älteren Methylgrün hat das Bittermandelölgrün den Vortheil, dass es fast die dreifache Farbstärke hat, dass es in der Hitze nicht verändert wird, und sich ausserdem leichter auf Wolle färbt. In den Handel kommt meist das Chlorzinkdoppelsalz oder das Oxalat.

Das Malachitgrün wurde zuerst von O. FISCHER (1) durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans dargestellt. Kurze Zeit darauf stellte es DOEBNER durch Einwirkung von Benzotrchlorid auf Dimethylanilin dar, ein Verfahren, welches patentirt (5) und zur technischen Darstellung des Produkts benutzt wurde. Eine Darstellung aus dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan war damals nicht ausführbar, weil der zur Erzeugung dieser Base nöthige Benzaldehyd noch zu schwierig zu beschaffen war. Die Schwierigkeiten, welche mit der fabrikmässigen Darstellung des Bittermandelöls verbunden sind, wurden jedoch sehr bald überwunden und gegenwärtig ist das Benzotrchloridverfahren, welches sehr wenig glatte Resultate giebt, vollständig verlassen. Die Darstellung des Malachitgrüns im Grossen ist gegenwärtig folgende:

Man stellt durch Erhitzen von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Dimethylanilin unter Zusatz von Chlorzink die Triphenylmethanbase dar.

Diese wird in der berechneten Menge Salzsäure gelöst, diese Lösung stark verdünnt und mit der berechneten Menge von fein geschlemmtem Bleisuperoxyd versetzt. Man entfernt zunächst aus der Lösung das Blei, indem man es durch Zusatz von Natriumsulfat in Bleisulfat verwandelt und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz in Form des Chlorzinkdoppelsalzes.

Nitroderivate des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols (2 u. 6)

Die Paranitroverbindung entsteht durch Oxydation des aus Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin dargestellten Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans, sowie durch Behandlung von Dimethylanilin mit Paranitrobenzoylchlorid (2) bei Gegenwart des Luftsauerstoffs.

Die Base $C_{23}H_{25}(NO_2)N_2O$ krystallisirt in gelben Prismen. Die Salze sind schön grün gefärbt, werden jedoch schon durch Wasser zersetzt. Bei vorsichtiger Reduction gehen sie in einen violetten Farbstoff (wahrscheinlich Tetramethylparosanilin) über, bei vollständiger Reduction bilden sie Tetramethylparaleucanilin. —

Die Metaverbindung (1 u. 6) entsteht durch Oxydation des aus Metanitrobenzaldehyd und Dimethylanilin erhaltenen Nitrotetramethyldiamidotriphenyl-

carbinols. Sie ist der vorigen ähnlich, geht jedoch bei der Reduction nicht in einen violetten Farbstoff über.

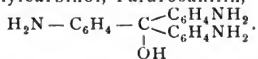
Teträthyldiamidotriphenylcarbinol (7), $C_{27}H_{33}N_2$. Die Salze dieser Base kommen als Farbstoffe unter dem Namen »Brillantgrün« in den Handel. Das Chlorzinkdoppelsalz bildet grünlänzende Nadeln, das Sulfat:

$C_{27}H_{33}N_2 \cdot H_2SO_4$, goldglänzende Prismen. Die Nuance des Farbstoffes ist etwas gelbstichiger als die des Vorigen.

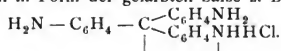
Auch Sulfosäuren (8, 9) der genannten Körper, sowie im Benzolkerne gechlorte Derivate (10) derselben, haben als Farbstoffe Verwendung gefunden.

II. Triamidotriphenylmethanfarbstoff.

Triamidotriphenylcarbinol, Pararosanilin,



Anhydrid desselben in Form der gefärbten Salze z. B. des Chlorhydrats:



Die Amidgruppen stehen hier zum Methankohlenstoff in der Parastellung. Das Pararosanilin entsteht durch Erhitzen von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Paratoluidin (11) mit Arsensäure, Quecksilberchlorid und anderen Oxydationsmitteln, durch partielle Reduction von Trinitrotriphenylcarbinol (12) mit Zinkstaub und Eisessig durch Oxydation des Triamidotriphenylmethans (12) (Paraleucanilin), sowie durch Erhitzen der Pararosanilinsäure (13) (Aurin) mit Ammoniak auf 120° , ferner durch Erhitzen von reinem Anilin mit Kohlenstofftetrachlorid sowie mit Aethylenchlorid oder Jodoform. Es bildet sich ferner durch Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd (14), Paranitrobenzyl- (15) und -benzalchlorid, sowie von Paranitrobenzylalkohol auf Anilin. Die Base bildet farblose, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter lösliche Blättchen. Mit einem Säuremolekül verbindet sie sich unter Wasseraustritt zu intensiv roth gefärbten Salzen. Die durch Säureüberschuss entstehenden dreisäurigen Salze sind nicht gefärbt und werden durch Wasser zerlegt. Reduktionsmittel führen das Pararosanilin in Paraleucanilin (Triamidotriphenylmethan) über.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr zerfällt es in Anilin und Paratoluidin.

Das Pararosanilin wurde zuerst von ROSENSTIEHL (11) dargestellt, doch haben erst E. und O. FISCHER (12) seine Zusammensetzung erkannt.

Die oben gegebene Constitutionsformel geht aus folgenden Thatsachen hervor:

Bei der Behandlung des Pararosanilins mit salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung, bei welcher alle drei Stickstoffgruppen in Diazogruppen verwandelt sind (diese ist also vermuthlich die Carbinolverbindung). Durch Kochen derselben mit Alkohol entsteht Triphenylmethan, $C_{19}H_{16}$.

Bei vorsichtiger Reduction des Trinitrotriphenylcarbinols (12) entsteht Pararosanilin, bei weiterer Reduction Paraleucanilin.

Durch Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht Nitrodiamidodiphenylmethan, welches durch Reduction in Paraleucanilin (12) übergeht.

Das Pararosanilin ist im technisch dargestellten Rosanilin enthalten. Seine Salze sind im Allgemeinen denen des gewöhnlichen Rosanilins (s. weiter unten) ähnlich, meist aber in Wasser etwas leichter löslich als diese.

Die synthetische Darstellung des Pararosanilins (aus Paranitrobenzaldehyd etc.) (14, 15, 16, 17) scheint bis jetzt noch nicht im Grossen ausgeführt zu werden, doch ist es zu erwarten, dass im Laufe der Zeit sich die technischen Schwierigkeiten, welche der Anwendung dieses Verfahrens noch entgegenstehen, überwinden lassen werden.

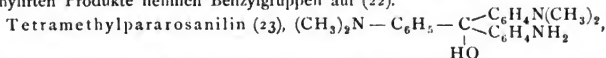
Methylviolett (18). Unter der Bezeichnung Methylviolett kommen Produkte in den Handel, welche durch Oxydation von Dimethylanilin, häufig auch von einem Gemenge dieser Base mit Monomethylanilin dargestellt werden. Man mischt meistens das Dimethylanilin mit Kupferchlorid oder Kupfersulfat, Essigsäure, chloresaurom Kali und einer grossen Menge Kochsalz. Dieses Gemenge wird unter Umrühren einer mässigen Temperatur ausgesetzt und nach Entwicklung des Farbstoffes das Kochsalz durch Auslaugen entfernt. Das Violett bleibt in Form einer schwerlöslichen Kupferchloridverbindung zurück, welche durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Das vom Kupfersulfid getrennte lösliche Chlorhydrat des Violetts wird schliesslich durch Kochsalz gefällt. Die Bildung von Methylviolett geht ausserdem durch Einwirkung mehrerer anderer Oxydationsmittel [Jod, Chloranil (21)] vor sich, wenn diese auf die Base allein oder bei Gegenwart von Essigsäure einwirken. Sie findet nicht statt, wenn salzsaures Dimethylanilin in wässriger Lösung mit Braunstein, Bleisuperoxyd etc. behandelt wird.

Nach BRUNNER und BRANDENBURG (19) bildet sich bei Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin ein bromirtes Methylviolett.

Der Bildungsprocess des Methylvioletts ist bis jetzt noch wenig aufgeklärt. Nach E. und O. FISCHER (12) bewirkt die bei theilweiser Oxydation der Methylgruppen entstehende Ameisensäure die Verkettung der Benzolkerne und giebt den für diese nöthigen Methankohlenstoff her. Da der Bildungsprocess des Violetts keineswegs glatt vor sich geht, ist es sehr schwer, über diese Frage zu entscheiden. In der That haben O. FISCHER und KÖRNER (71) in letzter Zeit durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Orthoameisensäuremethyläther in glatter Reaction Hexamethylparaleucanilin erhalten. Das durch Oxydation des Dimethylanilins mit Chloranil entstehende Violett scheint mit dem nach obigem Verfahren erhaltenen identisch zu sein (20). Es bildet grünglänzende, amorphe Massen, ist in Wasser leicht löslich und färbt Wolle und Seide in neutralem Bade violett. Durch einen Ueberschuss von Mineralsäure wird die Lösung des Violetts zunächst blau, dann grün gefärbt und schliesslich farblos oder schmutzig braun.

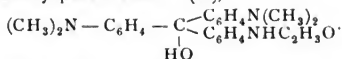
Das Methylviolett ist ein Gemenge, in welchem neben Hexamethylpararosanilin wohl hauptsächlich Pentamethyl- und Tetramethylrosanilin vorkommen. War Monomethylanilin gegenwärtig, so sind hier wohl noch niedrigere Methylirungsstufen vorhanden.

Da die blaue Nuance sich mit der Zahl der Methylgruppen steigert, so sind die blauen Marken des Handels am reichsten an der Hexamethylverbindung. Ausserdem kommen aber noch benzylirte Violetts zur Anwendung, welche durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Violettbase entstehen. Nach FISCHER wird hierbei das Hexamethylpararosanilin nicht angegriffen und nur die niedriger methylirten Produkte nehmen Benzylgruppen auf (22).



ist jedenfalls der von FISCHER durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans oder durch vorsichtige Reduction des Paranitrobittermandelölgrüns erhaltene rothviolette Farbstoff.

Acetyltetramethylpararosanilin (20),

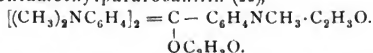


Entsteht durch Oxydation des Acetyltetramethylparaleukanilins. Grüner Farbstoff. Geht durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in Tetramethylpararosanilin über.

Pentamethylpararosanilin (22), $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{OH}}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \end{array}$.

Das Chlorhydrat kommt im käuflichen Methylviolett vor. Man erhält es rein durch Zersetzen des Diacetylderivats mit Salzsäure.

Diacetylpentamethylpararosanilin (22),

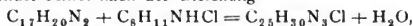


Entsteht beim Behandeln der rohen Methylviolettbase mit Essigsäureanhydrid aus dem darin enthaltenen Pentamethylpararosanilin. Schön grüner, aber unbeständiger Farbstoff. Die durch Oxydation des Acetyltetramethylparaleukanilins entstehende Monacetylverbindung (22) ist ebenfalls grün gefärbt.

Hexamethylpararosanilin (20, 22), $[(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4]_3 = \text{C} - \text{OH}$.

Das Chlorhydrat, $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2 = \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, bildet einen Cl

Hauptbestandtheil des käuflichen Methylvioletts. Ein mit diesen vermuthlich identisches Violet entsteht durch Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, auf Dimethylanilin unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel nach der Gleichung



ferner durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylanilin. Es entsteht ausserdem durch Erhitzen seines Chlor- oder Jodmethylats (Methylgrüns) auf $110 - 120^\circ$. Das Chlorhydrat bildet in reinem Zustande grünglänzende Krystalle, ebenso das Chlorzinkdoppelsalz.

Jodhydrat und Pikrat sind schwer löslich. Durch Reduction geht es in Hexamethylleukanilin über.

Das von A. W. HOFMANN (Ber. 6, pag. 357) untersuchte Methylviolett ist wahrscheinlich nicht völlig reines Hexamethylrosanilin gewesen.

Methylgrün (18, 22). Chlormethylat des Hexamethylpararosanilinchlorids, $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$.

Das Chlorid oder Jodid bildet sich bei Behandlung des käuflichen Methylvioletts mit Chlor- oder Jodmethyl. Dabei werden das Tetra- und Pentamethylrosanilin zunächst in Hexamethylrosanilin übergeführt, welches letztere 1 Mol. Jod- oder Chlormethyl addirt. Für die technische Darstellung bedient man sich ausschliesslich des Chlormethyls.

Man leitet in eine alkoholische Lösung von Methylviolett, welche auf 40° erwärmt und durch successiven Zusatz von Natronlauge stets neutralisirt wird, einen langsamen Strom von Chlormethyl. Die Anwendung von Autoklaven ist dabei nicht nöthig, da sich bei dieser Temperatur das Chlormethyl in genügendem Maasse in Alkohol löst, und fast keinen Druck erzeugt.

Nach vorsichtigem Abdestilliren des Alkohols wird in Wasser gelöst und durch Zusatz von Soda oder Kreide und Kochsalz das noch vorhandene Violett gefällt.

Durch Zusatz von Chlorzink schlägt man nun das Methylgrün in Form seines Zinkdoppelsalzes nieder, welches häufig durch Abwaschen mit Alkohol von dem noch anhaftenden Violett befreit wird.

In den Handel kommt das Methylgrün meist in Form des Chlorzinkdoppelsalzes.

Dasselbe bildet grün glänzende Krystallblätter.

Jodid. In Wasser leicht lösliche, grüne Nadeln. $C_{26}H_{33}N_3J_2$ (18).

Pikrat. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Alkohol (18). $C_{26}H_{33}N_3 [C_6H_3(NO_2)_3O]_2$.

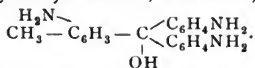
Die Base $C_{26}H_{33}N_3O_2$, durch Einwirkung (18) von Silberoxyd auf die Chlor- oder Jodverbindung erhalten, ist farblos. Ihre alkoholische Lösung bleibt beim Ansäuern, anfangs farblos, erst beim Erwärmen tritt Salzbildung und Färbung ein. Die Salze des Methylgrüns verlieren beim Erhitzen auf $110-120^\circ$ allmählich Chlor- resp. Jodmethyl (18) und verwandeln sich in das violette Hexamethylrosanilinchlorid. Ein dem Methylgrün analoges Bromäthylat wird in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Bromäthyl auf Methylviolett dargestellt. Das in den Handel kommende Zinkdoppelsalz hat vermuthlich die Zusammensetzung $C_{25}H_{30}N_3ClC_2H_5BrZnCl_2$.

Dieses Aethylgrün bietet vor dem Methylgrün den Vortheil einer gelbstichigeren Nilance. Methylgrün und Aethylgrün färben auf Seide und tannirte Baumwolle, nicht aber direkt auf Wolle. Um letztere damit zu färben, muss man das Bad entweder durch Zusatz von Ammoniak alkalisch machen oder man muss die Wolle zuvor durch Einlegen in eine angesäuerte Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit fein zertheiltem Schwefel imprägniren. Aup der Faser erkennt man sie leicht durch die Umwandlung in Violett, welche sie beim Erhitzen erleiden.

Das Methyl- und Aethylgrün sind neuerdings durch die farbkräftigeren und billigeren Bittermandelölgrüne fast vollständig verdrängt worden.

Die grüne Farbe obiger Körper scheint mit der Existenz zweier Säureradiale im Molekül zusammenzuhängen. Die zweisäurigen Salze des Methylvioletts zeigen ebenfalls eine grüne Färbung, dieselben werden jedoch durch Wasser in die einsäurigen violetten Salze und freie Säure zerlegt. Die Anwesenheit der Methylgruppe verleiht den Salzen nach der Analogie aller quartären Ammoniumverbindungen eine grössere Beständigkeit (E. und O. FISCHER).

Triamidodiphenyltoluylcarbinol, Rosanilin, Fuchsin,



Das Rosanilin, das Homologe des Pararosanilins, bildet sich bei Oxydation gleicher Moleküle, Orthotoluidin, Paratoluidin und Anilin.

Als Oxydationsmittel können Zinnchlorid, Quecksilberchlorid oder Nitrat, Arsensäure und Nitrobenzol dienen. Für seine technische Darstellung haben hauptsächlich Quecksilbernitrat, Arsensäure und Nitrobenzol Verwendung gefunden; gegenwärtig benutzt man ausschliesslich die beiden zuletzt genannten Agentien.

Für das Arsensäureverfahren erhitzt man in einem mit Rührer und Destillationsvorrichtung versehenen eisernen Kessel ein den oben angedeuteten Verhältnissen nahe kommendes Basen-

gemisch (Anilin für Roth) mit einer syrupdicken Arsensäurelösung (etwa 70% Arsensäureanhydrid enthaltend) auf 170—180°. Ein Theil des Basengemisches, destillirt mit Wasser während der Operation, welche 8—10 Stunden in Anspruch nimmt, über. Sobald die Schmelze eine gewisse Beschaffenheit erlangt hat, lässt man sie ausfliessen und zerkleinert sie nach dem Erkalten. Dieselbe wird nun in geschlossenen Kesseln unter Druck mit Wasser ausgekocht, während man die vorhandene Arsensäure und arsenige Säure durch Zusatz von Kalk theilweise neutralisirt. Unter Zusatz von Kochsalz wird nun das salzsaure Rosanilin krystallisirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Das Fuchsin des Handels ist, wenn es nach dem Arsensäureverfahren dargestellt wurde, meist etwas arsenhaltig.

Das zweite zur Verwendung kommende Verfahren (das Nitrobenzolverfahren) ist insofern noch etwas unklar, als man nicht weiss, welche Rolle das Nitrobenzol in diesem Prozesse spielt, ob es nur als Oxydationsmittel wirkt, oder ob es in den Rosanilinbildungsprozess mit eingreift. Es sind z. B. noch keine Versuche darüber bekannt, ob Nitrobenzol mit reinem Ortho- und Paratoluidin, oder Nitrotoluol mit Anilin und Orthotoluidin Rosanilin erzeugt.

Zur Ausführung des Nitrobenzolprocesses wird ein Gemenge von Rosanilin mit nitrotoluolhaltigem Nitrobenzol unter Zusatz von Eisen und Salzsäure in ähnlicher Weise, wie beim Arsensäureverfahren erhitzt, das Eisen dient dabei zur Einleitung des Processes. Die Gewinnung des Fuchsins aus der Schmelze ist der oben beschriebenen analog.

Als Farbstoff kommt das salzsaure, seltener das essigsaure Rosanilin in den Handel. Die freie Base wird ausserdem zum Zweck der Blaufabrikation dargestellt.

Rosanilinbase (24), $C_{20}H_{21}N_3O$. Das freie Rosanilin krystallisirt in farblosen, an der Luft sich rothfärbenden Blättchen. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem, noch leichter in Alkohol. In Aether ist es schwer löslich.

Rosanilin vermag beim Kochen mit verdünnter Salmiaklösung das Ammoniak auszutreiben, andererseits fällt Ammoniak in der Kälte aus einer Lösung seiner Salze die Base.

Für seine technische Darstellung kocht man das salzsaure Salz mit der berechneten Menge Kalk oder Aetznatron und viel Wasser. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt die Base in fast farblosen an der Luft bräunlich werdenden Blättchen aus. Erhitzt man Rosanilin mit Wasser auf 235°, so entsteht Phenol, Ammoniak, eine bei 176 schmelzende Base $C_{20}H_{20}N_2O_2$ und eine Säure $C_{20}H_{19}NO_3$ (25).

Bei 270° entsteht Ammoniak, Phenol und Dioxybenzophenon (26), $HOC_6H_4CO_6H_4HO$. Die Salze (24) des Rosanilins entstehen wie beim Pararosanilin unter Wasseraustritt. Die einsäurigen sind intensiv roth gefärbt; die zweisäurigen gelbbraun oder vielleicht in reinem Zustande farblos (24).

Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}N_3HCl$. Grössere grünglänzende Oktaeder oder rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Leicht in Alkohol.

$C_{20}H_{19}N_3(HCl)_3$. Braungelbe Nadeln, leicht löslich. Wird durch Wasser, sowie durch eine Temperatur von 100° zersetzt.

Platinsalz, $(C_{20}H_{22}N_3Cl)_2(PtCl_4)_3$.

Bromhydrat, $C_{20}H_{19}N_3HBr$, schwerlöslich.

Sulfat, $(C_{20}H_{19}N_3)_2H_2SO_4$. Grünglänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Acetat, $C_{20}H_{19}N_3C_2H_4O_2$. Grosse grüne Krystalle, in Wasser leicht löslich.

Pikrat, $C_{20}H_{19}N_3C_6H_2(NO_2)_3OH$. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Tannat bildet einen in Wasser unlöslichen rothen Niederschlag.

Rosanilin und Pararosanilin bilden mit schwefliger Säure und Alkalisulfiten farblose, leicht zersetzliche Verbindungen. Durch Einwirkung von Aldehyden auf diese Körper werden eigenthümliche Farbstoffe gebildet. (Reaktion auf Aldehyde) (28).

Rosanilinsulfosäure (28). Durch Einwirkung von starker rauchender Schwefelsäure auf Rosanilin bei 120° entsteht eine Sulfosäure desselben, wahrscheinlich eine Disulfosäure. Dieselbe ist intensiv roth gefärbt und die Lösung derselben wird nicht, wie es beim Fuchsin der Fall ist, durch einen Säureüberschuss entfärbt. Die neutralen Salze, welche die Säure mit Alkali- und anderen Metallen bildet, sind farblos; die sauren Salze rothgefärbt, beide in Wasser sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar. Aus der Färbung der Säure, sowie aus der Farblosigkeit der Salze lässt sich der Schluss ziehen, dass in der freien Säure zwischen der Sulfogruppe und Amidogruppe eine Art von Salzbindung stattfindet, und dass die farblosen Salze analog der Rosanilinbase die Carbinolgruppe enthalten.

Die Rosanilinsulfosäure färbt Wolle und Seide in saurem Bade und findet in der Färberei starke Verwendung.

Tetrabromrosanilin (29). Durch Behandeln von Rosanilin mit Brom. Base farblos, Salze violett.

Ueber die von HOFMANN untersuchten Methylderivate des Rosanilins herrscht in Folge der Arbeiten von E. und O. FISCHER u. A. augenblicklich eine gewisse Unklarheit.

Wenn das Methylgrün Heptamethylrosanilin ist, so wäre das Jodgrün nicht Penta-, sondern Heptamethylrosanilin und das daraus durch Erhitzen entstehende Violett Hexamethylrosanilin. Doch lassen die von HOFMANN gefundenen analytischen Zahlen diese Annahme kaum zu. Wir führen nun für diese Körper vorläufig die älteren Formeln an, in der Voraussicht, dass weitere Untersuchungen den wahren Sachverhalt feststellen werden.

Trimethylrosanilin (24), $C_{20}H_{18}(CH_3)_3N_3O$.

Das Jodhydrat, $C_{23}H_{26}N_3J$, entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodmethyl und Holzgeist. Violetter, in Wasser schwer löslicher Farbstoff.

Tetramethylrosanilin (24), $C_{20}H_{17}(CH_3)_4N_3O$.

Das Jodür, $C_{24}H_{24}N_3J$. Entsteht durch Erhitzen des Jodmethylats (Jodgrüns) auf 120° , lange blau violette Nadeln.

Pentamethylrosanilin (30) (Jodgrün). Das Jodür, $C_{20}H_{17}(CH_3)_4N_4JCH_3J + H_2O$, entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° . Er wird auf ähnliche Weise, wie beim Methylgrün angegeben, von noch vorhandenem Violett getrennt.

Das Jodür bildet in Wasser-leicht lösliche, metallglänzende Prismen, bei $100-120^{\circ}$ scheidet es Jodmethyl ab und verwandelt sich in das violette Tetramethylrosanilin.

Das Zinkdoppelsalz, $C_{25}H_{31}N_2Cl_2ZnCl_2$, bildet grosse grüne Krystalle. Die Lösung wird durch Säure gelbbraun. $C_{25}H_{31}N_2Cl_4PtCl_4$, brauner Niederschlag.

Pikrat, $C_{25}H_{29}N_3C_6H_3(NO_2)_3O$. Kupferglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Prismen.

Das Jodgrün fand vor der Entdeckung des Methylgrüns als Farbstoff starke Verwendung.

Hexamethylrosanilin (30). Das Jodür, $C_{20}H_{12}(CH_3)_6N_3J$, entsteht

unter gleichzeitiger Bildung von Octomethylleukanilin beim Erhitzen des Jodgrüns mit Holzgeist im Rohr auf 100°. Braungüne Nadeln. Violetter Farbstoff, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Triäthylrosanilin (24), $C_{20}H_{18}(C_2H_5)_3N_3O$.

HOFMANN'S Violet. Das Jodür entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodäthyl und Alkohol.

$C_2H_3N_3J_2$, grünglänzende Nadeln. Löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser. Früher in grossen Mengen dargestellter Farbstoff.

Tetraäthylrosanilin (24), Jodid: $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_4N_3J$.

Tribenzylrosanilinjodmethylat, $C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3CH_3N_3J$. Beim Behandeln von Rosanilin mit Benzylchlorid, Jodmethyl und Holzgeist. Grüne Nadeln unlöslich in Wasser.

Acetylrosanilin (31), $C_{20}H_{18}(C_2H_3O)N_3$. Beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Acetamid.

Löslich in Alkohol mit rother Farbe. Bildet violette Salze.

Triacetylrosanilin (32), $C_{20}H_{16}N_3(C_2H_3O)_3$ und Tribenzoylrosanilin (32), $C_{20}H_{16}N_3(C_7H_5O)_3$, entstehen durch Einwirkung von Acetylchlorid resp. Benzoylchlorid. Sie sind farblos, besitzen basische Eigenschaften und bilden orangefarbige Salze.

Verbindungen des Rosanilins mit Aldehyden s. H. SCHIFF, Ann. 140, pag. 101.

Bei der Darstellung des Rosanilins im Grossen, bei Anwendung des einen oder andern der hier stets angeführten Verfahren ist die erzielte Ausbeute eine sehr schlechte. Es werden selten mehr als 33% von dem angewandten Basengemisch an krystallisiertem Fuchsin erhalten. Im Uebrigen entstehen reichliche Mengen von Nebenprodukten, welche bis jetzt noch wenig studirt sind. Als steter Begleiter des Rosanilins tritt das Chrysanilin (s. unten) in geringen Mengen auf. Im Uebrigen entstehen verschiedene violette und blauschwarze Produkte, welche theils in Wasser, theils in Alkohol löslich, während andere in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Zum Theil gehen solche Körper beim Auslaugen des Fuchsin in Lösung und bleiben dann in den Mutterlaugen des Letzteren.

Bei Weitem der grösste Theil bleibt jedoch in den sehr reichlichen, unlöslichen Rückständen.

Aus Letzteren haben GIRARD, DE LAIRE (69) und CHAPPOTOT drei Basen isolirt, welche sie als Mauvanilin, $C_{19}H_{17}N_3$, Violanilin, $C_{18}H_{15}N_3$, und Chrysotoluidin, $C_{21}H_{21}N_3$, bezeichnen.

Violanilin dürfte vielleicht mit dem einfachsten Indulin, Chrysotoluidin mit Chrysanilin, identisch sein.

Für obige Formeln fehlen übrigens genügende analytische Belege, und es erscheint zweifelhaft, ob die untersuchten Produkte rein chemische Individuen gewesen sind.

Produkte der Indulinreihe scheinen übrigens in den Rückständen der Fuchsinbereitung vorzukommen (s. Induline).

Anilinblau. — Behandelt man Rosanilin in Gegenwart gewisser organischer Säuren bei einer Temperatur von ca. 180° mit überschüssigem Anilin, so treten Phenylgruppen in das Rosanilinmolekül substituierend ein, während die Amidogruppe des Anilins in Form von Ammoniak austritt. Je nach der Zahl der eintretenden Phenylgruppen sind die entstehenden Verbindungen violett oder rein blau gefärbt. Bis jetzt hat man nicht mehr als drei Phenylgruppen in das Rosanilinmolekül einführen können.

Von den erwähnten organischen Säuren hat man in der Technik Essigsäure, Benzoesäure oder auch wohl Stearinsäure angewandt. Gegenwärtig kommt jedoch ausschliesslich nur noch Benzoesäure zur Verwendung, da der Blaubildungsprozess mit derselben am glattesten verläuft, und man nur mit ihrer Hilfe im Stande ist ein reines (grünstichiges) Blau zu erzeugen. Die Rolle,

welche diese Säuren spielen, ist bis jetzt noch keineswegs aufgeklärt. Rosanilin ohne Anwendung organischer Säuren bildet mit Anilin kein Blau, wohl aber entsteht ein solches beim Erhitzen desselben mit Paratoluidin. Zur Einleitung des Blaubildungsprocesses ist nur eine sehr geringe Menge Benzoesäure nöthig, doch verläuft derselbe unter Anwendung einer grösseren Menge glatter und schneller. Die Benzoesäure findet sich nach beendigem Process unverändert wieder, und kann aus der Schmelze mit geringem Verlust durch Alkalilauge ausgezogen werden.

Beim Blaubildungsprocess ist die Menge des angewandten Anilins von grossem Einfluss. Mit einem grossen Anilinüberschuss verläuft die Phenylirung schneller und vollständiger als mit einer geringeren Menge dieser Base. Man wird also für die Darstellung reinen Triphenylrosanilins (grünstichigen Blaus) einen möglichst grossen Anilinüberschuss (bis zum Zehnfachen der theoretischen Menge) und eine verhältnissmässig bedeutende Menge Benzoesäure anwenden müssen. Da die höheren Homologen des Anilins (namentlich Orthotoluidin) meist weniger rein blaue (rothstichige) Derivate bilden, wird für die Blaufabrikation nur das reinste Anilin angewandt. Man verlangt von dem gegenwärtig in den Handel kommenden »Anilin für Blau,« dass es innerhalb eines Thermometergrades überdestillirt, also fast chemisch reines Anilin sei. Zur Erzeugung rothstichigen Blaus werden geringere Quantitäten von Benzoesäure und Anilin, und auch wohl weniger reine Anilinöle angewandt.

Die Ausführung des Blauprocesses im Grossen ist etwa folgende:

Man bringt in einen eisernen, mit Rührer und Destillationsvorrichtung versehenen Kessel das betreffende Gemisch von Rosanilinbase, Benzoesäure und Anilin, und erhitzt bis auf die Siedetemperatur des letzteren. Da das gebildete Blau in der Schmelze in Form seiner farblosen Base enthalten ist, kann man die fortschreitende Blaubildung aus derselben nicht direkt beobachten.

Man übersättigt deshalb von Zeit zu Zeit eine herausgenommene Probe mit essigsäurehaltigem Alkohol und unterbricht die Operation, sobald die gewünschte Nuance erreicht ist. Ein zu langes Erhitzen bewirkt eine theilweise Zerstörung des Farbstoffes. Der Process dauert, je nach der Natur der darzustellenden Blaumarke zwei bis vier Stunden.

Das gebildete Blau wird durch theilweise Sättigung des Anilins mit Salzsäure abgeschieden und häufig durch Behandlung mit Weingeist gereinigt. Die niedriger phenylirten Rosaniline lösen sich in Alkohol leicht, das Triphenylrosanilin dagegen sehr schwer.

Die Zahl der in den Handel kommenden Blaumarken ist eine sehr grosse, da hier einerseits der Grad der Phenylirung, andererseits die Anzahl der Sulfreste, welche zur Erzeugung des wasserlöslichen Blaus in die verschiedenen Phenylrosaniline eingeführt werden, eine Rolle spielen. Einige derselben werden auch aus den, bei Reinigung des Blaus erhaltenen Abfallprodukten gewonnen.

I. Monophenylrosanilin, $C_{20}H_{20}N_3(C_6H_5)O$. Chlorhydrat bronzeglänzende Krystalle in Alkohol mit rothvioletter Farbe löslich.

II. Diphenylrosanilin, $C_{20}H_{19}N_3(C_6H_5)_2O$. Salze blauviolett.

Triphenylrosanilin, Anilinblau, $C_{20}H_{18}N_3(C_6H_5)_3O$. Die Base ist farblos und in Alkohol leicht löslich.

Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{16}N_3(C_6H_5)_3HCl$, welches technisch durch Erhitzen von Rosanilinbase mit Benzoesäure und Anilin und partielle Fällung mit Salzsäure aus dieser Schmelze (s. oben) gewonnen wird, bildet grünschillernde Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind und sich wenig in heissem Alkohol lösen. Anilin löst das Salz etwas leichter. Die alkoholische Lösung ist rein blau gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Triphenylrosanilinsalze mit brauner Farbe. Es bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung des wasserlöslichen Blaus, und findet hie und da als »Spritblau« Verwendung.

Das Sulfat, $[C_{20}H_{16}N_3(C_6H_5)_3]_2H_2SO_4$, ist in Alkohol fast unlöslich. Sulfosäuren des Triphenylrosanilins.

Während das Rosanilin nur schwierig, durch Behandlung mit stärkster rauchender Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt wird, geht die Bildung der Sulfosäure des Anilinblaus mit viel grösserer Leichtigkeit von statten. Es genügt eine kurze Einwirkung von englischer Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung, um die Monosulfosäure zu bilden. Bei energischer Einwirkung treten zwei, drei, ja sogar vier Sulfreste in das Molekül ein.

Aus diesem Verhalten liesse sich schliessen, dass die Schwefelsäurereste hier nicht in den Rosanilinkern, sondern dass sie in die substituierenden Phenylgruppen eingreifen.

Die Sulfosäuren sind sämmtlich amorph und zeigen die blaue Farbe der Triphenylrosanilinsalze. Die Salze der Säuren dagegen sind farblos und daher wohl, analog dem freien Triphenylrosanilin, Carbinolderivate.

Monosulfosäure, $C_{20}H_{16}N_3(HSO_3)$, ist das erste Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure auf Anilinblau. Die freie Säure ist ein im Wasser unlöslicher blauer, amorpher Niederschlag. Die Salze sind farblos oder nur schwach gefärbt, in Wasser leicht löslich und nicht krystallisirbar. Das Natronsalz bildet das Alkaliblau des Handels.

Das Salz hat, abweichend von anderen Sulfosäuren, die Eigenschaft, sich aus schwach alkalischer Lösung auf der Wollen- und Seidenfaser zu fixiren.

Augenscheinlich ist es hier die basische Gruppe des Rosanilins, welche diese Fixirung veranlasst. Die zuerst entstehende Färbung ist wenig intensiv, erst durch Behandlung mit verdünnter Säure (Aviviren) und dadurch bewirktes Freimachen der Sulfosäure, erhält die Faser die werthvolle blaue Farbe. Das Alkaliblau kommt hauptsächlich in der Wollfärberei zur Verwendung.

Disulfosäure, $C_{20}H_{14}N_3(HSO_3)_2$, entsteht durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure auf die vorige. Die Säure ist in reinem Wasser löslich, unlöslich jedoch in verdünnter Schwefelsäure, und wird daher noch aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser gefällt.

Mit Basen bildet sie zwei Reihen von Salzen, von denen die sauren blau gefärbt, im trockenen Zustande kupferglänzend, die neutralen farblos sind. Das saure Natronsalz bildet den, unter dem Namen »Wasserblau für Seide« zur Verwendung kommenden Farbstoff.

Tri- und Tetrasulfosäure. Entstehen durch längere Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Sie unterscheiden sich von der Disulfosäure dadurch, dass sie aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser nicht gefällt werden. Bei ihrer Darstellung wird deshalb die Schwefelsäure mit Kalk übersättigt; das lösliche Kalksalz vom niederfallenden Gyps getrennt und schliesslich in das Natronsalz verwandelt.

Das in den Handel kommende »Wasserblau für Baumwolle« ist vermuthlich ein Gemenge beider Säuren oder von ihren sauren Natronsalzen.

Alle als »Wasserblau« verwendeten Farbstoffe werden auf Seide oder Wolle unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt.

Baumwolle wird zuvor meist mit Seife und Alaun gebeizt.

Homologe des Anilinblaus sind durch Einwirkung von Toluidinen auf Ros-

anilin unter analogen Bedingungen dargestellt worden. Dieselben besitzen meist eine rothstichige, trübe Nüance. Auch Naphtylosaniline sind durch Einwirkung der Naphtylamine auf Rosanilin zu erhalten. Für die Farbenindustrie sind diese Körper ohne Bedeutung.

Diphenylaminblau (GIRARD und DE LAIRE, Jahresber. 1867, pag. 963). Durch Erhitzen des Diphenylamins mit Sesquichlorkohlenstoff (C_2Cl_6) oder Oxalsäure entsteht ein blauer Farbstoff von sehr rein blauer Nüance.

Zur technischen Darstellung desselben erhitzt man ein Gemisch von Diphenylamin mit Oxalsäure längere Zeit auf $110-120^\circ$. Der entstandene Farbstoff, von welchem sich kaum mehr als 10 Procente des angewandten Diphenylamins bilden, wird durch successive Behandlung mit Alkohol, in welchem er fast unlöslich ist, gereinigt. Er kommt meist in Form seiner höheren Sulfosäuren (Wasserblau) in den Handel und wird fast ausschliesslich in der Seide- und Baumwollfärberei angewandt.

Ob dieses Blau mit dem Triphenylpararosanilin identisch ist, wie es seiner Bildung gemäss zu vermuthen wäre, ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden. Aehnliche, vielleicht mit dem Diphenylaminblau identische Körper entstehen durch Behandlung des Methyldiphenylamins mit Oxydationsmitteln, z. B. mit gechlorten Chinonen (21).

Unter dem Namen »Bleu de Mulhouse« stellten GROS, RENAUD und SCHÄFER einen blauen Farbstoff durch Einwirkung von alkalischer Schellacklösung auf Rosanilin dar.

PERSOZ, DE LUYNE und CALVETET erhielten (1861) durch Einwirkung von wasserfreiem Zinnchlorid auf Anilin (reines?) einen blauen wasserlöslichen Farbstoff.

Die Zusammensetzung dieser Körper ist nicht bekannt, ebensowenig finden dieselben technische Verwendung. (70).

Aldehydgrün. Bei der Behandlung des Rosanilins mit Aldehyd und conc. Schwefelsäure entsteht ein violetter Farbstoff von unbekannter Constitution, welcher durch unterschwefligsaures Natron in saurer Lösung in einen schwefelhaltigen grünen Farbstoff übergeführt wird (72).

Man erhitzt für die Darstellung des Körpers ein Gemisch von Rosanilin, Aldehyd und Schwefelsäure, bis sich das Produkt mit blauvioletter Farbe in Wasser löst und giesst dasselbe dann in eine sehr verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Es scheidet sich viel Schwefel und mit diesem eine graue Substanz ab, während die filtrirte Lösung eine schöne grüne Farbe besitzt. Der grüne Körper lässt sich mit Chlorzink oder essigsaurem Natron fällen, im ersteren Falle wahrscheinlich in Form des Chlorzinkdoppelsalzes, im zweiten in Form der freien Base. Auf Seide und Wolle färbt er sich nach Art der basischen Farbstoffe. Das Aldehydgrün fand vor Entdeckung des Jodgrüns in der Färberei eine ziemlich starke Verwendung. Es wurde in Form des Chlorzinkdoppelsalzes meist als Paste in den Handel gebracht oder in den Färbereien selbst dargestellt und als Lösung verwendet. Ausserdem wurde das Tannat, welches durch Fällen der Farbstofflösung mit Tannin erhalten wird, auf Kattune gedruckt und durch Dämpfen fixirt.

Nach HOFMANN (73) besitzt das Aldehydgrün die Zusammensetzung $C_{25}H_{27}N_3S_2O$. Das Aldehydgrün bildet ein grünes nicht krystallinisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist, sich aber im schwefelsäurehaltigem Alkohol löst.

Geschichte der Rosanilinfarbstoffe.

Die erste Beobachtung des Rosanilins rührt von NATHANSON (33) her, welcher im Jahre 1856 beim Erhitzen von Anilin mit Aethylenchlorid auf 200° eine rothgefärbte Flüssigkeit erhielt, welche seiner Beschreibung nach ohne Zweifel Rosanilin enthielt.

Zwei Jahre später (September 1858) berichtet A. W. HOFMANN (34) der Pariser Akademie über das rothe Produkt, welches er durch Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Anilin erhalten hatte. Beide Forscher haben, falls sie mit reinem Anilin arbeiteten, bereits das Pararosanilin in Händen gehabt.

Am 8. April 1859 wurde von RENARD frères et FRANC in Lyon (35) das erste Patent auf ein von v. VERGUIN erfundenes Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffes durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin genommen. Bald darauf erschienen in England und Frankreich eine Menge von Patenten, in welchen statt des Zinnchlorids andere Oxydationsmittel vorgeschlagen wurden. Es ist nicht ersichtlich, ob bei allen diesen Verfahren Rosanilin oder andere Farbstoffe (Arsuvein) gebildet wurden. Von RENARD frères wurde zuerst der Name »Fuchsin« für das, damals noch sehr unreine Handelsprodukt eingeführt.

Von Bedeutung ist unter den vielen Oxydationsmitteln nur das von GERBER (36), KELLER vorgeschlagene salpetersaure Quecksilber (Oktober 1859).

Im folgenden Jahre (1869) wurde in England gleichzeitig von H. MEDLOCK (37) und von NICHOLSON (38) die Arsensäure als Oxydationsmittel eingeführt.

Einige Monate später wurde dieses Verfahren von GIRARD und DE LAIRE (39) in Frankreich patentirt.

In einem im Jahre 1861 von LAURENT und CASTELHAZ (40) genommenen Patent (Einwirkung von Nitrobenzol auf Eisen und Salzsäure) kann man die ersten Anfänge des Nitrobenzolverfahrens erblicken.

In dasselbe Jahr fällt die erste Beobachtung des Blaus durch GIRARD und DE LAIRE und in das Jahr 1862 die weitere Ausbildung dieses Processes durch NICHOLSON (43) und MONNET und DURY (42), welche die Essigsäure, und WANKLYN (44), welcher die Benzoesäure im Blaubildungsprocess anwenden.

Im selben Jahre stellte A. W. HOFMANN (24) die Zusammensetzung des Rosanilins und seiner Bildung aus Anilin und Toluidin fest.

Im Jahre 1863 entdeckte HOFMANN (24) die Aethyl- und Methyl-derivate des Rosanilins, und erkannte das Anilinblau als Triphenylrosanilin. 1866 wiesen CARO und WANKLYN (45) den Zusammenhang zwischen Rosanilin und Rosolsäure nach. In demselben Jahr stellte KEISSER in Lyon das erste Jodgrün dar. 1867 stellten GIRARD und DE LAIRE (46) das Diphenylaminblau dar. In demselben Jahre wurde zuerst Methylviolett von der Fabrik Poirier und Chapat im Grossen dargestellt. Die Bildung desselben war bereits von LAUTH im Jahre 1861 beobachtet worden.

1869 wurde von HOFMANN und GIRARD (30) die Zusammensetzung des Jodgrüns festgestellt.

In demselben Jahre wies ROSENSTIEHL (47) die Existenz mehrerer Rosaniline nach.

1873 untersuchte HOFMANN das Methylviolett und Methylgrün (18).

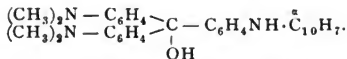
1876 entdeckten E. und O. FISCHER (12) das Pararosanilin und stellten den Zusammenhang desselben mit dem Triphenylmethan fest. Sie erhielten durch Kochen der Diazoverbindung des Pararosanilins mit Alkohol Triphenylmethan, $C_{19}H_{16}$, und stellten durch Reduction des Trinitrotriphenylcarbinols Pararosanilin dar. Aus dem gewöhnlichen Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$, erhielten sie Tolyldiphenylmethan, $C_{20}H_{18}$.

1878 stellten E. und O. FISCHER (4) und O. DOEBNER (3) fast gleichzeitig auf verschiedenen Wegen das Malachitgrün dar.

Victoriablau. Unter obigem Namen kommt ein blauer Farbstoff in den

Handel, welcher durch Einwirkung von α -Naphthyl-Phenylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenon oder dessen Chlorid dargestellt wird.

Seiner Synthese zu Folge ist derselbe ein Salz des α -Naphthyltetramethyl-Pararos-anilins:

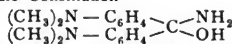


Das Victoriablau kommt in Form seines Zinkdoppelsalzes in den Handel. Es ist ein wasserlösliches Blau, welches sich nach Art des Methylenblaus auf tannirte Baumwolle färbt.

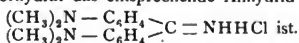
Auramin (48). Unter dieser Bezeichnung kommt gegenwärtig ein schön gelber Farbstoff in den Handel, welcher vermuthlich ein Repräsentant der den Rosanilinfarbstoffen entsprechenden Diphenylmethanfarbstoffe ist.

Das Auramin entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das Tetramethyldiamidobenzophenon, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, oder dessen Chlorid.

Das Auramin bildet schön krystallisirte, gelb gefärbte Salze, aus welchen Alkalien eine farblose Base abscheiden. Durch Kochen mit Salzsäure wird es in Tetramethyldiamidobenzophenon und Ammoniak gespalten. Vermuthlich kommt der freien Auraminbase die Constitution



zu, während das Chlorhydrat das entsprechende Anhydrid



Das Auramin ist ein geschätzter gelber Farbstoff. In Folge seiner basischen Eigenschaften färbt es sich auf tannirte Baumwolle und lässt sich mit andern rothen und grünen basischen Farbstoffen beliebig nüanciren.

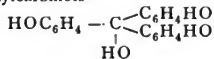
Lässt man statt des Ammoniaks, Anilin auf das Tetramethyldiamidobenzophenon einwirken, so entsteht gleichfalls ein gelber Farbstoff, welcher vermuthlich ein phenylirtes Auramin ist.

Das Tetramethyldiamidobenzophenon wird technisch durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd oder von gechlortem Chlorameisensäuremethyläther auf Dimethylanilin dargestellt.

Rosolsäurefarbstoffe.

Diese Farbstoffe stehen zu den Rosanilfarbstoffen in naher Beziehung und sind gewissermaassen als Rosaniline aufzufassen, in denen der Stickstoff durch sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt ist.

Die Rosolsäurefarbstoffe sind analog den gefärbten Salzen des Rosanilins, Anhydride eines Carbinols. So ist z. B. das Aurin, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$, als Anhydrid eines unbekanntem Trioxytriphenylcarbinols



aufzufassen.

Die Körper besitzen sämmtlich sauren Charakter und sind in freiem Zustande gelbgefärbt, während sich die Salze in Wasser mit prächtig rother Farbe lösen. Da sie sich auf die Zeugfaser nur unvollkommen fixiren lassen, sind sie für die Färberei fast ohne Bedeutung, und finden nur in Form ihrer Lacke in der Tapeten- und Papierindustrie Verwendung.

Aurin, Pararosolsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3 = (\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 = \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4\text{O} (12)$. Das

Aurin bildet sich durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure (49) auf 120–130°, ferner durch Erhitzen von Phenol mit Ameisensäure und Zinnchlorid (50), durch Kochen der Diazoverbindung des Pararosanilins mit Wasser (12), durch Erhitzen von Dioxybenzophenonchlorid (51) mit Phenol und durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf Phenol bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure (52). Für seine Darstellung erhitzt man 6 Thle. Phenol mit 3 Thln. Schwefelsäure und 4 Thle. entwässerter Oxalsäure etwa 24 Stunden auf 120–130°, kocht wiederholt mit Wasser aus, löst den Rückstand in heissem Alkohol, leitet Ammoniak ein und kocht den entstandenen Niederschlag mit Essigsäure (53) oder Salzsäure.

Vergleiche ferner (54).

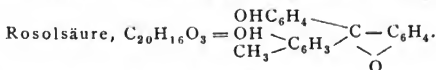
Das Aurin bildet dunkelrothe, rhombische Krystalle oder grünglänzende, rothe Nadeln. Es ist nicht schmelzbar. Es löst sich mit gelbrother Farbe in Alkohol und Eisessig, mit fuchsinrother Farbe in Alkalien. Mit Alkalibisulfiten bildet es farblose, leichtlösliche Verbindungen, welche durch Säuren zersetzt werden.

$\text{KHSO}_3\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$, farblose Täfelchen.

Mit Salzsäure bildet das Aurin sehr lose Verbindungen.

Durch Reduktionsmittel wird es in Leukoaurin, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$, (Trioxytriphenylmethan: siehe Art. Phenylmethan) übergeführt. Wässriges Ammoniak verwandelt es bei 120° in Pararosanilin (13).

Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Phenol und Dioxybenzophenon. Nebenprodukte bei der Aurindarstellung siehe die Originalabhandlungen (54).



Entsteht durch Kochen der Diazoverbindung des Rosanilins, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$, mit Wasser (45), ferner durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Schwefelsäure (55).

Vermuthlich ist die von RUNGE (58) im Jahre 1834 aus den Destillationsrückständen des rohen Phenols dargestellte »Rosolsäure« mit der hier behandelten identisch.

Die Rosolsäure bildet unschmelzbare grünglänzende Krystalle. Sie ist fast unlöslich in Wasser und löst sich ziemlich leicht mit orangegelber Farbe in Alkohol und Eisessig. In Alkalien löst sie sich mit rother Farbe. Verbindet sich mit Bisulfiten zu farblosen löslichen Körpern, und zeigt im Uebrigen das Verhalten des Aurins. Durch Reduktionsmittel wird sie in Trioxydiphenyltolylmethan, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$, (Leukorosolsäure) übergeführt. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt die Rosolsäure in Dioxyphenyltolylketon und Phenol (29).

Vom Aurin leiten sich zwei Produkte ab, welche unter dem Namen des »rothen Corallin (56) oder Päonin« und »Azulin« (57) technische Verwendung gefunden haben.

Ersterer Körper entsteht beim Erhitzen des rohen Aurins mit Ammoniak unter Druck, und ist vermuthlich ein Zwischenprodukt zwischen Aurin und Pararosanilin, in welchem Hydroxyle durch Amidogruppen ersetzt sind.

Das Azulin dagegen dürfte ein theilweise durch Anilinreste substituirtes Aurin sein. Vor Entdeckung des Anilinblaus hat dasselbe ziemlich starke Verwendung gefunden.

Pittakall (Eupittonsäure). Im Jahre 1835 beobachtete REICHENBACH (59)

dass gewisse Fractionen des Buchenholzkreosots beim Behandeln mit Barytwasser an der Luft einen blauen Farbstoff bilden.

Die Bildung ähnlicher Produkte wurde neuerdings von GRÄTZEL beobachtet, was LIEBERMANN und später A. W. HOFMANN zur Untersuchung derselben veranlasste.

LIEBERMANN legte einem von ihm untersuchten Farbstoff, dessen Identität mit dem Pittakall REICHENBACH's nicht völlig erwiesen wurde, den Namen Eupiton oder Eupittonsäure (60) bei. Durch spätere Untersuchungen von HOFMANN (61) wurde die Constitution und die Bildungsweise des Körpers aufgeklärt.

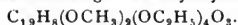
Eupittonsäure, Hexaoxymethylaurin (60), $C_{25}H_{26}O_9 = C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$ (61), entsteht durch Einwirkung von Kohlenstoffesquichlorid (C_2Cl_6) auf eine Lösung von 2 Mol. Pyrogalloldimethyläther und 1 Mol. Methylpyrogalloldimethyläther in alkalischer Kalilauge bei 160—170°, sowie durch Einwirkung von Luft auf die alkalische Lösung beider Aether (61).

Die Eupittonsäure bildet orangegelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet Salze, deren Lösungen blau gefärbt sind. Dieselben werden durch einen Alkaliüberschuss gefällt. Mit Schwermetallen (Pb, Sn) bildet sie blaue schwerlösliche Lacke. Mit Säuren geht sie, analog den Rosolsäuren, lose Verbindungen ein.

Dimethyläther (16), $C_{25}H_{24}O_9(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natronsalz. Goldgelbe bei 242° schmelzende Nadeln.

Diäthyläther (61), $C_{25}H_{24}O_9(C_2H_5)_2$. Schmp. 202°.

Diacetat (61), $C_{25}H_{24}(C_2H_3O)_2O_9$. Gelbe bei 265° schmelzende Nadeln. Durch Oxydation des Pyrogalloldiäthyläthers mit Methylpyrogalloldimethyläther entsteht das der Eupittonsäure analoge Tetraoxyäthyl-Dioxyethylaurin (61):



Dieser Körper bildet ziegelrothe, in Aether lösliche Nadeln.

Hexaoxymethyl-Pararosanilin (61), $C_{25}H_{31}N_3O_7 = C_{19}H_{13}(OCH_3)_6N_3O$. Entsteht wenn die Eupittonsäure einige Stunden mit wässrigem Ammoniak unter Druck auf 160—170° erhitzt wird. Die Bildung dieses Körpers ist der Umwandlung des Aurins im Pararosanilin analog. Die entstehende Base bildet baarfeine farblose Nadeln, welche sich an der Luft schnell blau färben. Durch Erhitzen mit Wasser wird sie unter Ammoniakabschaltung in Eupittonsäure zurückverwandelt.

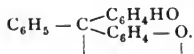
Die einsäurigen Salze dieser Base sind blau, die mehrsäurigen (dreisäurigen?) gelblich gefärbt. Eine technische Verwendung scheinen die Eupittonsäurefarbstoffe bisher nicht gefunden zu haben.

Farbstoffe aus Benzotrichlorid und Phenolen.

Benzotrichlorid wirkt nach DÖBNER (62) auf Phenole in ähnlicher Weise wie auf Dimethylanilin. Die hier entstehenden Farbstoffe sind der Rosolsäure in ihrer Constitution verwandt, Derivate des Triphenylmethans, und enthalten ein mit dem Methankohlenstoff und einem Benzolkern gebundenes Sauerstoffatom. Sie sind jedoch durchweg nur in zwei Benzolkern durch sauerstoffhaltige Radikale substituirt, während das dritte Benzol frei ist.

Der erste Repräsentant dieser Klasse entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Phenol auf 1 Mol. Benzotrichlorid und wird von DÖBNER als Benzaurin bezeichnet. Das Benzaurin steht zum Dioxytriphenylmethan in derselben Be-

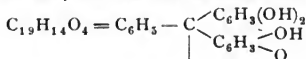
ziehung, wie das Aurin zum Trioxytriphenylmethan. Seine Constitutionsformel ist demnach folgende:



Das Benzaurin bildet harte, metallglänzende Krusten, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelber Farbe löslich. Alkalien lösen es mit violetter Farbe, Säuren fällen es durchaus in Form von gelben Flocken. Mit Alkalibisulfiten bildet es, analog den Rosolsäurefarbstoffen, eine in Wasser lösliche Verbindung.

Durch Reduction wird es in Dioxytriphenylmethan übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln (Schmp. 161) krystallisirt. Das Benzaurin färbt in saurem Bade Wolle und Seide gelb.

Durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Resorcin (63) entsteht ein analoger Körper das Resorcinbenzëin, welchem nach DOEBNER die Formel:



zukommt.

Das Resorcinbenzëin krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig in grossen Prismen, welche im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden violett erscheinen und $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. Es löst sich in Alkalien mit gelbbrauner Farbe. Es färbt die thierische Faser gelb. Beim Erhitzen auf 130° geht es in ein eigenthümliches Anhydrid $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_7$ über.

Durch Reduction wird es in das bei 171° schmelzende Tetraoxytriphenylmethan übergeführt.

Das Resorcinbenzëin geht bei der Behandlung mit Brom in das Tetrabromderivat $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_4$ (63) über, welches Seide in ähnlicher Nüance wie Eosin anfärbt.

Eine technische Verwendung scheinen alle diese Farbstoffe bis jetzt nicht gefunden zu haben.

Durch Erhitzen von Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure entsteht nach BAEYER (64) ein gelber Farbstoff, welcher vielleicht mit Euxanthon identisch ist. Nach CLAUS und ANDREAE (65) besitzt derselbe die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4$. GUKASSIANZ (66) erhielt in derselben Reaction zwei Körper, denen er beiden die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ zuertheilt.

J. ROSICKI (67) erhielt aus dem Resorcin durch Erhitzen mit Isobernsteinsäure und Schwefelsäure einen Farbstoff den er Resorcinisosuccinëin nennt.

Derselbe besitzt die Zusammensetzung des Brasilëins $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ und ist in seinen Eigenschaften diesem ähnlich.

Phtalsäurefarbstoffe.

Den Triphenylmethanfarbstoffen gehören ihrer Constitution gemäss die Phtaleine an (s. d. Art. Phtaleine). Die Phtaleine der Phenole, welche hier hauptsächlich in Betracht kommen, sind sämmtlich saure Farbstoffe, ihr Farbstoffcharakter kommt jedoch meistens erst zur Geltung, wenn die saure Eigenschaft der Körper durch Einführung von Halogenen oder Nitrogruppen verstärkt wird.

Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe, namentlich die Derivate des Resorcins, Phtaleins (Eosinfarbstoffe) sind von rother Farbe, und übertreffen alle anderen künstlichen Farbstoffe an Glanz und Schönheit, besitzen jedoch meist eine geringe Lichtbeständigkeit.

Die Ausgangsmaterialien für ihre Darstellung sind:

A. Fluorescëin, $C_{20}H_{12}O_5$ (Anhydrid des Resorcinphthalëins s. d. Art. Phthalëine).

Für die technische Darstellung des Fluorescëins werden 2 Mol. Resorcin mit 1 Mol. Phthalensäureanhydrid innig gemischt und das Gemenge im Oelbade so lange auf 190–200° erhitzt, als noch Wasser entweicht. Hauptbedingung ist dabei die Anwendung durchaus reiner Materialien, namentlich eines sehr reinen Resorcins. Man erhält so durch Auskochen der Schmelze mit Wasser, Lösen in Alkalilauge und Fällen mit Säure, ein fast reines Fluorescëin. Ein unreines Fluorescëin, wie es bei Anwendung weniger reiner Rohprodukte entsteht, lässt sich nur schwierig und mit grossen Verlusten reinigen.

Das so erhaltene Fluorescëin bildet ein gebrothes, in Wasser fast unlösliches, in Alkohol schwerlösliches Pulver. Es löst sich in Alkalilauge leicht zu einer rothgelben, beim Verdünnen stark grün fluorescirenden Flüssigkeit. Wolle und Seide färbt es in saurem Bade schön gelb, findet jedoch wegen seines geringen Färbvermögens und der geringen Beständigkeit der damit erzielten Färbungen als solches, keine technische Verwendung.

B. Dichlorfluorescëin, $C_{20}H_{10}Cl_2O_5$.

Entsteht auf ähnliche Weise durch Erhitzen des Dichlorphthalensäureanhydrids mit Resorcin.

C. Tetrachlorfluorescëin, $C_{20}H_8Cl_4O_5$.

Wird in analoger Weise aus dem Anhydrid der Tetrachlorphthalensäure erhalten.

Die gechlorten Derivate des Fluorescëins sind diesem in ihren Eigenschaften ähnlich und nur etwas tiefer gefärbt. Eine Beschreibung derselben liegt bis jetzt nicht vor. Sie dienen in der Farbentechnik zur Erzeugung einer Klasse von Eosinfarbstoffen, welche sich vor den, aus dem Fluorescëin dargestellten, durch eine viel bläulichere Nüance auszeichnen.

Eosin. Wird Fluorescëin mit Brom behandelt, so erfolgt die Substituierung des in den Resorcinresten enthaltenen Wasserstoffs durch Brom. Es können im Fluorescëin vier Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden und das entstehende Produkt ist das Tetrabromfluorescëin, $C_{20}H_8O_5Br_4$.

Sowohl letzteres, als auch die niedrigeren Bromirungsprodukte des Fluorescëins sind schön rothe Farbstoffe, und zwar ist die Nuance derselben um so gelblicher, je weniger, und um so bläulicher, je mehr Brom darin enthalten ist.

Das reine Tetrabromfluorescëin (74) krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen, alkoholhaltigen Krystallen. Es ist in Wasser fast unlöslich, bildet jedoch mit Alkalien leicht lösliche, zweibasische Salze, deren Lösung eine schön gelbe Fluorescenz zeigt.

Mineralsäuren scheiden aus dieser Lösung die Farbsäure in Form eines gelbrothen Niederschlags ab.

Essigsäure zersetzt die Salze nur unvollkommen. Mit Blei, Zinn, Thonerde etc. bildet es schön gefärbte, unlösliche Lacke.

Das Tetrabromfluorescëin, sowie die niedrigeren Bromirungsstufen bilden in Form ihrer Natrium- und Kaliumsalze die verschiedenen im Handel vorkommenden Marken des wasserlöslichen Eosins.♦

Auf Wolle und Seide erzeugen sie im schwach sauren Bade prachtvoll rothe Nüancen. Die Seidenfärbungen zeichnen sich namentlich durch ihre eigenthümliche gelbrothe Fluorescenz aus.

Von den vier Bromatomen befinden sich je zwei in einem Resorcinreste.

Durch Reduction mit Zinkstaub werden die Bromatome wieder durch Wasserstoff ersetzt, und es entsteht schliesslich durch Wasserstoffaddition das farblose Fluorescein, $C_{20}H_{14}O_5$, welches bei der Oxydation in Fluorescein übergeht. Durch Schmelzen mit Kali wird es in Phtalsäure und Dibromresorcin (75) gespalten.

Für die technische Bromirung des Fluoresceins sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

Man hat z. B. eine alkalische Fluoresceinlösung mit einer Lösung des berechneten Broms in Alkali (Bromür-Bromat) gemischt, und alsdann durch Zusatz von Säure das Fluorescein und das Brom gleichzeitig in Freiheit gesetzt. Es scheint sich dieses Verfahren nicht bewährt zu haben, und man nimmt gegenwärtig das Bromiren allgemein in alkoholischer Lösung vor. Fluorescein wird in Weingeist möglichst fein suspendirt, dann unter guter Kühlung das Brom allmählich hinzugefügt. Um die bei der Reaktion entstehende Bromwasserstoffsäure auszunutzen, fügt man eine berechnete Menge von Kaliumchlorat hinzu, welches aus der Bromwasserstoffsäure wieder Brom frei macht. Auf diese Weise wird die Hälfte des Broms erspart, und es sind daher zur Erzeugung des Tetrabromfluoresceins nur vier Bromatome nöthig, während unter den gewöhnlichen Bedingungen vier weitere Bromatome als Bromwasserstoffsäure austreten, mithin acht Bromatome verbraucht werden.

Aether der Eosine (74).

Die durch Behandeln der Eosinsalze (namentlich das Tetrabromfluoresceinkaliums) mit Chlor oder Jodmethyl oder Bromäthyl erhaltenen Monomethyl- und Monoäthyläther bilden Farbstoffe, welche an Schönheit der Nüance die Eosine noch übertreffen und im Allgemeinen einen etwas bläulichen Ton besitzen.

Da sie noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten, sind sie einbasische Säuren. Ihre Salze lösen sich jedoch weder in Wasser noch in absolutem Alkohol, mit ziemlicher Leichtigkeit jedoch in 50proc. Weingeist. Die Lösung zeigt eine prachtvolle Fluorescenz.

Das Kaliumsalz des Monoäthyl-Tetrabromfluoresceins, $C_{20}H_6Br_4O_5 \leftarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ K \end{matrix}$, bildet grössere rubinrothe Krystalle, welche einen prachtvoll grünen Flächenschimmer zeigen.

Unter dem Namen »Spiteosin« oder Primerose à l'alcool finden die Eosinäther, namentlich der Aethyläther in Form des Natron oder Kalisalzes, ziemlich starke Verwendung in der Seidenfärberei. Man löst sie für den Gebrauch in verdünntem Weingeist, und setzt die Lösung allmählich dem mit Essigsäure angesäuerten Färbebad zu.

Jodderivate des Fluoresceins.

Unter dem Handelsnamen »Erythrosin« kommen die den Eosinen entsprechenden Jodderivate des Fluoresceins (namentlich das Tetrajodfluorescein, $C_{20}H_6J_4O_5$) in Form ihrer Alkalisalze in den Handel. Sie sind in Wasser löslich und zeigen im Allgemeinen einen viel bläulichen Ton als die entsprechenden Eosine und unterscheiden sich von diesen dadurch, dass ihre alkalischen Lösungen nicht fluoresciren.

Das Erythrosin, welches je nach seinem Jodgehalte in verschiedenen Marken in den Handel kommt, lässt sich in Form seines Thonerdelacks auf Baumwolle fixiren und findet deshalb in der Baumwollenfärberei, ausserdem aber auch in der Papierfärberei eine ziemlich starke Verwendung.

Dinitrodibromfluorescein, $C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_4$. Entsteht durch Be-

handlung des Dinitrofluoresceïns mit Brom, sowie durch Behandlung des Di- oder Tetrabromfluoresceïns mit Salpetersäure. Technisch wird es durch Behandeln des Dibromfluoresceïns mit Salpetersäure in alkoholischer Lösung dargestellt. Das reine Tetranitrodibromfluoresceïn bildet gelbe, in Alkohol und Eisessig schwer lösliche Nadeln. Es ist eine starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien leicht in Wasser lösliche Salze, deren Lösung nicht fluorescirt, im concentrirten Zustande gelb, im verdünnten rosenroth ist.

Das Natronsalz kommt unter dem Handelsnamen »Eosinscharlach«, »Kaiserroth«, »Safrosin« oder »Lutetienne« in den Handel.

Auf Wolle erzeugt der Farbstoff ein schönes, etwas blaustichiges Roth, mit gelben Farbstoffen giebt er schöne Scharlachttöne. Der Körper fand namentlich vor Entdeckung der rothen Azofarbstoffe Verwendung in der Wollfärberei. Seitdem hat seine Anwendung bedeutend abgenommen.

Tetrabromdichlorfluoresceïn, $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_5$, und Tetrabromtetrachlorfluoresceïn, $C_{20}H_4Cl_4Br_4O_5$. Werden durch Bromiren der oben erwähnten Di- und Tetrachlorfluoresceïne analog dem Eosin erhalten.

Die wasserlöslichen Alkalisalze dieser Säuren bilden die verschiedenen Marken des unter dem Namen »Phloxin« in den Handel kommenden Farbstoffes.

Die Aethyläther derselben, welche analog den Eosinäthern und in verdünntem Weingeist löslich sind, kommen unter dem Namen »Cyanosin« zur Verwendung.

Die Tetrajodderivate des Di- und Tetrachlorfluoresceïns bilden den färbenden Bestandtheil des unter dem Namen »Rose bengale« zur Verwendung kommenden Produktes.

Alle diese, mit Hilfe der chlorirten Phtalsäuren dargestellten Farbstoffe zeichnen sich vor den entsprechenden Derivaten des gewöhnlichen Fluoresceïns durch eine viel blaustichigere, prachtvoll rosenrothe Nüance aus, und finden namentlich in der Seidenfärberei Verwendung. Von allen diesen Körpern besitzt das mittels der Tetrachlorphtalsäure erhaltene Rose bengale die blaustichigste, das mit Hilfe der Dichlorphtalsäure erhaltene Phloxin, die gelbstichigste Nüance.

Selbstverständlich lassen sich auch hier durch Einführung von mehr oder weniger Brom und Jod, die Farbnuancen beliebig variiren. Die gechlorten Phtalsäuren sind zuerst von E. NOELTING in die Farbenindustrie eingeführt worden.

Gallëin und Coeruleïn.

Gallëin (76), $C_{20}H_{10}O_7$. Das Anhydrid des Pyrogallolphtalëins (s. Phtalëine) ist einerseits in der Kattundruckerei zur Verwendung gekommen, andererseits dient es als Zwischenprodukt für die Darstellung des Coeruleïns. Das Gallëin wird durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Pyrogallol auf 200° dargestellt. Es bildet im reinen Zustande grünschillernde Krystalle oder ein braunrothes Pulver, löst sich leicht mit dunkelrother Farbe in Alkohol, schwierig in Aether. Die Salze mit Alkalien, Kalk und Baryt lösen sich mit rother Farbe in Wasser, ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung blau. Durch Reduction wird es in Hydrogallëin und schliesslich in Gallin übergeführt. Mit Thonerde und Chromoxyd bildet es grauviolette, unlösliche Lacke. Für die Verwendung des Gallëins in der Druckerei wird es mit Thonerde- oder Chromacetat aufgedruckt. Beim Dämpfen entsteht unter Abspaltung von Essigsäure der Thonerde- oder Chromlack des Galleïns, welcher sich auf der Faser befestigt.

Coeruleïn (77), $C_{20}H_8O_6$. Das Coeruleïn entsteht, wenn Gallëin mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 200° erhitzt wird.

Das mit Wasser ausgefällte Produkt bildet ein bläulich schwarzes Pulver,

welches beim Reiben Metallglanz annimmt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, löst sich etwas mit grüner Farbe in Eisessig, leicht mit oliven-grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure und mit blauer in heissem Anilin.

Aus heisser concentrirter Schwefelsäure krystallisirt es in warzigen Krystallen. Durch Reductionsmittel geht es in das rothbraune Coerulein, $C_{20}H_{12}O_6$, über. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet es Triacetylcoerulein, $C_{20}H_9O_6$ (C_2H_3O)₃. Mit Alkalibisulfiten bildet das Coerulein farblose, lösliche Verbindungen, welche sich beim Kochen sowie durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren leicht zersetzen. Auf der Bildung dieser Verbindungen beruht die Anwendung des Coeruleins in der Kattundruckerei. Man druckt die lösliche Natriumbisulfitverbindung gemischt mit Thonerde- oder Chromalaun auf. Durch Dämpfen der bedruckten Stoffe wird die Bisulfitverbindung zersetzt und das freiwerdende Coerulein fixirt sich in Gestalt seines Thonerde- oder Chromoxydlacks auf der Zeugfaser.

Man erhält mit Hilfe des Coerulein's dunkelgrüne Töne, dieselben zeichnen sich durch grosse Echtheit, namentlich Beständigkeit gegen Seife aus.

Glycereine.

Mit obigem Namen bezeichnet REICHL (78) eine Klasse von Farbstoffen, welche durch Einwirkung von Glycerin auf Phenole bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure entstehen. Dieselben besitzen durchweg einen Säurecharakter, sind meistens gelb gefärbt, bilden jedoch mit Alkalien rothe oder violette, lösliche Salze, mit Bleioxyd und Thonerde unlösliche Lacke von derselben Farbe. In Form der letzteren lassen sie sich auf der Zeugfaser fixiren.

Das aus Phenol und Glycerin entstehende Phenolglycerein entspricht in seiner Zusammensetzung nach REICHL der Formel $C_9H_{10}O_2$.

Es bildet eine braungelbe amorphe Masse und löst sich in Alkalien mit rother Farbe.

Thymol und Metakresol geben Farbstoffe die sich mit violetter Farbe in Alkalien lösen.

Hydrochinon, Resorcin und Orcin bilden gelbe, Pyrogallol einen rothen Farbstoff.

Glycol, Mannit, Quercit und Erythrit, sollen ähnliche Farbstoffe bilden. Alle diese Körper sowie die Glycereine selbst sind noch sehr wenig studirt.

IV. Indamine und Indophenole.*)

Werden Paradiamine oder Paraamidophenole bei Gegenwart von Monaminen oder Phenolen oxydirt, so entstehen eigenthümliche Farbstoffe welche meistens

* 1) NIETZKI, Ber. 16, pag. 464. 2) BINDSCHEDLER, Ber. 16, pag. 865. 3) BINDSCHEDLER, Ber. 13, pag. 207. 4) O. N. WITT, Ber. 12, pag. 931. 5) WURSTER u. SENDTNER, Ber. 12, pag. 1803; WURSTER, Ber. 12, pag. 2072. 6) WURSTER u. SCHOBIG, Ber. 12, pag. 1809. 7) KÜCHLIN u. WITT, D. Patent No. 15915. 8) O. N. WITT, Journ. of the chem. Ind. 1882. 9) CASSELLA, D. Zus. Patent No. 15915. 10) SCHMITT u. ANDRESSEN, Journ. f. pr. Ch. (2) 24, pag. 435. 11) HIRSCH, Ber. 13, pag. 1909. 12) MÖHLAU, Ber. 16, pag. 2845. 13) BERNTHSEN, Ber. 17, pag. 611. 14) LAUTH, Ber. 9, pag. 1035. 15) D. Patent No. 1886 v. 15. Dec. 1877. Engl. Pat. No. 3751. 16) BERNTHSEN, Ber. 16, pag. 2903. 17) MÖHLAU, Ber. 16, pag. 2728 u. 1025. 18) NIETZKI, Ber. 17, pag. 223. 19) KOCH, Ber. 12, pag. 592. 20) D. Pat. No. 12932 v. 14. Juli 1880. 21) MÜHLHÄUSER, D. Patent No. 23291 v. 3. Jan. 1883. 22) O. N. WITT, Ber. 12, pag. 939. 23) O. N. WITT, Journ. of the chem. Industr. 1882. 24) HOFMANN u. GEYGER, Ber. 5, pag. 526. 25) WITT, Ber. 18, pag. 1119. 26) Privatmittheilung. 27) A. W. HOFMANN, Ber. 3, pag. 374. 28) PERKIN, Jahresber. 1859—1863; Proc. of R. Soc. 35, pag. 717. 29) MELDOLA, Ber. 12,

eine violette, blaue oder grüne Nüance besitzen. Dieselben zeigen fast durchgehend einen mehr oder weniger basischen Charakter, sind jedoch gegen einen Säureüberschuss unbeständig und werden durch diesen gewöhnlich unter Chinonbildung zersetzt.

Durch Reduction gehen sie in Leukobasen über, welche als die amidirten oder hydroxylierten Derivate des Diphenylamins oder dessen Homologen und Analogen, aufgefasst werden müssen.

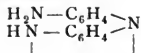
Bei der Oxydation geht zunächst die eine Amidogruppe eine Condensation mit dem Benzolkern des Monamins oder Phenols ein, und zwar ersetzt die entstehende Imidgruppe zumeist den, im Verhältniss zu der vorhandenen Amido- oder Hydroxylgruppe in der Parastellung stehenden Wasserstoff. Amine oder Phenole bei denen die Parastellen besetzt sind, sind deshalb meist zur Condensation mit Diaminen unfähig, wenigstens sind solche Fälle bei reinen Benzolderivaten nicht bekannt.

In einzelnen, theilweise der Naphtalinreihe angehörigen, Körpern scheint jedoch auch im Naphtalinkern die Orthostellung besetzt zu werden. Der Umstand, dass Paradiamine, welche in beiden Amidogruppen je einen substituirten Wasserstoff enthalten, z. B. das symmetrische Diäthylparaphenylendiamin, $C_2H_5HN - C_6H_4 - NHC_2H_5$, keine derartigen Farbstoffe bilden, lässt darauf schliessen, dass das Stickstoffatom, welches beide Benzolkerne vereinigt, kein freies Wasserstoffatom bindet, und es muss daher angenommen werden, dass dasselbe mit dem Rest der einen Amido- oder Hydroxylgruppe in Bindung steht.

Durch Oxydation gleicher Moleküle p-Phenylendiamin und Anilin entsteht z. B. ein Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}N_3$, welcher als das erste Glied der Indamine betrachtet werden muss. Derselbe geht bei der Reduction

in p-Diamidodiphenylamin, $C_{12}H_{13}N_3 = \begin{matrix} H_2\overset{p}{N} - C_6H_4 \\ H_2\overset{p}{N} - C_6H_4 \end{matrix} \rangle NH$, über, und kann

durch Oxydation desselben dargestellt werden. Der einbasische Charakter der ganzen Körperklasse spricht dafür, dass hier keine Condensation zwischen beiden Amidogruppen stattfindet, und die oben angeführten Thatsachen zeigen deutlich, dass der Wasserstoff der Imidgruppe durch die Oxydation entfernt ist. Dem Körper muss daher die Constitutionsformel:



zukommen (1).

Das Indamin, $C_{12}H_{11}N_3$, kann als Typus der ganzen Klasse der Indamine, ferner der Indophenole und auch der schwefelhaltigen Farbstoffe (Methylenblau) angesehen werden.

Die Indophenole leiten sich in gleicher Weise von den Amido-Oxydiphenylaminen und ihren Analogen ab.

Es wäre an sich zweifelhaft, ob hier zwei Stickstoffatome oder ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom in Bindung treten, ob demnach dem einfachsten Indophenol die Formel:

pag. 229. 30) LIEBERMANN, Ber. 7, pag. 247 u. 1098. 31) WESELSKY, Ann. 162, pag. 273. 32) H. KÖCHLIN, D. Patent No. 19580 v. 17. Dec. 1881. 33) WESELSKY u. BENEDIKT, Wiener Monatsh. 1, pag. 886; Ber. 14, pag. 530. 34) BRUNNER u. KRÄMER, Ber. 17, pag. 1847. 35) BUNDSCHIEDLER u. BUSCH, D. Patent No. 14622. 36) BERNTHSEN, Ann. 330, pag. 73 u. 211. 37) WITT, Ber. 18, pag. 1119.



zukäme. Die Eigenschaften der Indophenole sprechen jedoch zu Gunsten ersterer Formel. Dieselben sind schwache Basen, während den daraus entstehenden Leukokörpern (den Oxyamidodiphenylaminen) ein ausgesprochener Phenolcharakter zukommt. Wäre nun die zweite Formel die Richtige, so müsste das Indophenol einen Phenolcharakter, die Leukoverbindung dagegen viel eher einen Basencharakter besitzen.

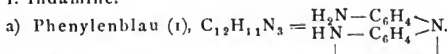
Die Indamine entstehen durch Oxydation in neutraler, die Indophenole in alkalischer Lösung.

Beide werden durch einen Säureüberschuss mit grosser Leichtigkeit unter Bildung von Chinonen zersetzt. Daneben werden häufig die Paradiamine zurückgebildet.

Die Bildung der Indamine und Indophenole findet auch statt, wenn Körper, welche bei der Reduction Diamine erzeugen, unter geeigneten Bedingungen mit Aminen oder Phenolen behandelt werden. Solche Körper sind: die Nitrosoderivate tertiärer Amine (z. B. Nitrosodimethylanilin), ferner das Dichlorchinonimid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{< NHCl} \\ \text{< NHCl} \end{array}$, und schliesslich der durch Oxydation des Dimethylparaphenylen-diamins von WURSTER dargestellte rothe Farbstoff.

Als Farbstoffe sind nur die Indophenole zur Verwendung gekommen, während die Indamine nur als Zwischenprodukte bei der Darstellung der Safranine eine Rolle spielen.

1. Indamine.

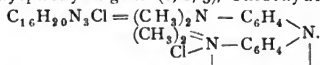


Entsteht durch Oxydation gleicher Moleküle p-Phenyldiamin und Anilin mit Kaliumbichromat oder andern Oxydationsmitteln. Bildet meist in Wasser leicht lösliche, grünlich blaue Salze. Ein Säureüberschuss färbt es grün, und zersetzt es in kurzer Zeit unter Chinonbildung.

Das Jodid scheidet sich auf Zusatz von Jodkalium zur Lösung des Chlorhydrats in Form von langen, grünschillernden Nadeln ab. Sehr zersetzlicher Körper. Wird durch Reduction in p-Diamidodiphenylamin übergeführt. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in wässriger Lösung entsteht Safranin.

Aus p-Diamidotoluol, o-Toluidin oder Anilin, sowie aus p-Phenyldiamin und Ortho- oder Metatoluidin entstehen analoge Körper.

b) Tetramethylphenylengrün (1, 2, 3), Chlorhydrat,



Entsteht durch Oxydation von 1 Mol. Dimethylparaphenyldiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin. Die Lösung der Salze ist schön grün gefärbt. Alkalien färben die Lösung blau. Erwärmt man den Körper mit verdünnten Säuren, so wird er unter Bildung von Chinon und Dimethylamin zersetzt. Durch Reduction geht der Körper in Tetramethyldiamidodiphenylamin über.

Jodhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{J}$. Entsteht durch doppelte Zersetzung des Chlorzinkdoppelsalzes mit Jodkalium. Centimeterlange grünschimmernde Nadeln. Ziemlich löslich in reinem Wasser, unlöslich in Jodkaliumlösung.

Chlorzinkdoppelsalz, $(C_{16}H_{20}N_3Cl)_2ZnCl_2$, kupferglänzende Krystalle, in Wasser leicht löslich.

Quecksilberdoppelsalz (3), $(C_{16}H_{20}N_3Cl)_2HgCl_2$.

Platinsalz (1), $C_{16}H_{21}N_3Cl_2PtCl_4$.

c) Toluylenblau (4, 1), $C_{15}H_{18}N_4 = (CH_3)_2NC_6H_4 - N - \underset{\substack{| \\ N \\ | \\ H}}{C_7H_5} - NH_2$.

Durch Vermischen der wässrigen Lösungen von 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 1 Mol. Metatoluylendiamin oder durch Oxydation eines Gemisches von Dimethylparaphenyldiamin und Metatoluylendiamin. Die Lösung der einsäurigen Salze ist blau gefärbt, sie werden durch Mineralsäuren unter Bildung der zweisäurigen Salze entfärbt. Alkalien fällen die harzartige farblose Base.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{18}N_4HCl$. Kupferglänzende Nadeln in Wasser leicht löslich. Durch Reduction wird das Toluylenblau in seine Leukoverbindung das Triamidotoluyphenylamin verwandelt. Beim Erhitzen geht es in Toluylenroth über (s. Safranin).

In naher Beziehung zu den Indaminen steht vielleicht der von WURSTER (5), durch Oxydation des Dimethylparaphenyldiamins erhaltene rothe Farbstoff. Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln wie Ferricyankalium oder Brom auf obige Base entsteht ein Körper, welcher schön rothe, krystallinische Salze bildet, und mit den Indaminen die Unbeständigkeit gegen Säuren und Alkalien gemein hat.

Nach den Analysen von WURSTER und SENDTNER (5) kommt der demselben zu Grunde liegenden Base die Formel $C_8H_{10}N_2$, dem Bromhydrat die Formel $C_8H_{11}N_2Br$ zu.

Eine bemerkenswerthe Eigenschaft des Körpers ist, dass er auf Amine unter Bildung von Indaminen, auf Phenole unter Bildung von Indophenolen reagirt.

Durch vorsichtige Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird er in Methylenblau übergeführt.

Tetramethylparaphenyldiamin erzeugt einen blauen Farbstoff von der Formel $C_{10}H_{14}N_2$ (6).

2. Indophenole (7, 8).

Die durch Oxydation von Paradiaminen mit Phenolen oder von Paraamidophenolen mit primären Monaminen in alkalischer Lösung entstehenden Farbstoffe zeigen mit den Indaminen grosse Verwandtschaft. Sie sind im Allgemeinen schwächere Basen als diese. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, dass die Indophenole im freien Zustande Farbstoffe, ihre Salze dagegen ungefärbt sind, während bei den Indaminen das umgekehrte Verhältniss vorliegt. Die Salze, welche die Indophenole mit Säuren bilden, sind unbeständig und zersetzen sich leicht unter Chinonbildung.

Auch hier herrscht zwischen dem bindenden Stickstoffatom und den anderen sauerstoff- und stickstoffhaltigen Gruppen meist die Parastellung vor.

Durch Reduction werden die Indophenole in Leukokörper übergeführt, welche gegen Alkalien einen schwachen Säurecharakter zeigen. Im sauren Zustande sind dieselben luftbeständig. Ihre alkalische Lösung oxydirt sich jedoch sehr schnell unter Abscheidung von Indophenolen.

Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung der Indophenole in der Färberei. Die Farbstoffe selbst sind sämmtlich in Wasser unlöslich und zeigen keine Verwandtschaft zur Faser. Man führt sie deshalb in die alkalilöslichen Leukokörper

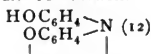
über, imprägnirt die Faser mit der Lösung derselben, und entwickelt durch Oxydation an der Luft, oder durch ein verdünntes Bad von Kaliumbichromat den Farbstoff. Man hat ebenso Gemische von Diaminen und Phenolen direkt auf Kattun gedruckt, und durch eine nachträgliche Kaliumbichromatpassage den Farbstoff entwickelt. Die Anwendung der Körper beschränkt sich auf den Kattundruck, doch steht die grosse Empfindlichkeit gegen Säure ihrer allgemeinen Anwendung als Ersatz für Indigo entgegen.

Für ihre technische Darstellung oxydirt man meist Dimethylparaphenyldiamin mit dem betreffenden Phenol in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natron oder ähnlichen Oxydationsmitteln.

Dimethylparaphenyldiamin giebt mit Phenol einen grünblauen, mit α -Naphtol einen indigo-blauen Farbstoff. Letzterer krystallisirt aus Benzol in grünschillernden Nadeln, löst sich in Säuren farblos, bei längerer Berührung mit einem Säureüberschuss spaltet er sich in α -Naphtochinon und Dimethylparaphenyldiamin (12).

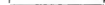
Durch Reduction wird er in die Leukoverbindung übergeführt, welche in Säuren unlöslich und bei Gegenwart derselben beständig ist. Alkalien lösen sie zu einer, sich an der Luft schnell blau färbenden Kùpe. Der Körper entsteht ferner durch Einwirkung von α -Bibromnaphtol auf Dimethyl p-Phenyldiamin.

Den Indophenolen analog sind offenbar die Körper welche durch Einwirkung von Nitrosophenol-Chinonchlorimid (10, 11) oder dessen gechlorten und gebromten Derivaten auf alkalische Lösungen der Phenole entstehen. Der Körper, welcher durch Einwirkung von Nitrosophenol (11) auf alkalische Phenollösung entsteht, besitzt vermuthlich die Constitution:



und ist wahrscheinlich identisch mit dem aus Paraamidophenol und Phenol durch Oxydation entstehenden Farbstoff.

Das Trichlorchinonchlorimid (10) bildet mit Dimethylanilin einen in grünen Nadeln krystallisirenden Farbstoff, welcher als ein gechlortes Indophenol von der Formel $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$ aufgefasset werden kann.



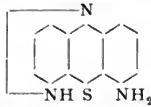
Die von LIEBERMANN durch Einwirkung von Nitrosophenolen auf Phenole in concentrirter Schwefelsäure dargestellten Farbstoffe unterscheiden sich von den Indophenolen durch ihre Beständigkeit gegen Säuren sowie durch den Mehrgehalt eines Phenolrestes. Vielleicht stehen sie zu den Indophenolen in derselben Beziehung wie die Safranine (siehe unten) zu den Indaminen.

3. Schwefelhaltige Indamine und Indophenole.

Mit den Indaminen und Indophenolen correspondirt eine Reihe von Farbstoffen, welche in ihrem Molekül ein Schwefelatom enthalten. Dieses Schwefelatom ist mit je einer Valenz an einen der beiden Benzolreste gebunden, so dass dadurch eine Verkettung der Letzteren bewirkt wird. Die Körper stehen daher in einem ähnlichen Verhältniss zum Thiodiphenylamin, $\text{HN} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{S}$, wie die Indophenole und Indamine zum Diphenylamin. Dem Indamin $\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$

entspricht das LAUTH'sche Violett $\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NH} \end{array}$.

Das Schwefelatom scheint dabei zu der Amid- und Imidgruppe meist in die Orthostellung einzugreifen, während diese letzteren zum Bindestickstoff, ebenso wie in den Indaminen die Parastellung einnehmen. Dadurch wird aus Schwefel, Stickstoff und den beiden Benzolkernen ein neuer sechsgliedriger Ring gebildet, wie das folgende Schema für das LAUTH'sche Violett verdeutlicht (36):



Vermuthlich in Folge dieser ringförmigen Struktur besitzt das Molekül der schwefelhaltigen Farbstoffe eine viel grössere Stabilität als das der Indamine und Indophenole. Während letztere bei der Behandlung mit Säuren sofort unter Chinonbildung zersetzt werden, sind die entsprechenden Thiokörper gegen Säuren völlig beständig. Bei der Behandlung mit Alkalien tauschen sie den Stickstoff theilweise gegen Sauerstoff (36) aus, wie dieses vermuthlich auch bei den Indaminen der Fall ist (12). Die Bildung der schwefelhaltigen Farbstoffe ist eines-theils derjenigen der gewöhnlichen Indamine und Indophenole analog, andererseits davon verschieden. Wie durch Oxydation aus den amidirten Diphenylaminen Indamine entstehen, so bilden sich aus den entsprechenden Derivaten des Thio-diphenylamins (36) die correspondirenden Thiokörper. Abweichend von jenen ist jedoch ihre Bildung aus den Paradiaminen. Oxydirt man z. B. das Thio-derivat des Paraphenylendiamins (14), oder die letztere Base bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff (14), so treten zwei Moleküle unter Austritt eines Stickstoff-atoms und Bildung des schwefelhaltigen Farbstoffes zusammen.

Die Entdeckung der schwefelhaltigen Farbstoffe verdanken wir LAUTH (14), während CARO (15) dieselben in die Technik eingeführt und BERNTHSEN (13, 16, 36) ihre Constitution festgestellt hat.

LAUTH'sches Violett (Thionin) (36) $C_{12}H_9N_3S$. Entsteht durch Erhitzen von Paraphenylendiamin mit Schwefel und nachherige Oxydation der entstandenen Thioverbindung (14), sowie durch Oxydation des Paraphenylendiamins in saurer schwefelwasserstoffhaltiger Lösung (14) (LAUTH'sche Reaction), ferner durch Oxydation des Paradiamidothiodiphenylamins (36). (Constitution: s. oben!)

Base, $C_{12}H_9N_3S$. Schwarzes krystallinisches Pulver oder schwach grün-schimmernde Nadeln. In Alkohol mit rothvioletter, in Aether mit gelbrother Farbe löslich.

Chlorhydrat, $C_{12}H_9N_3SHCl$. Kantharidenglänzende Nadeln mit violetter Farbe in Wasser löslich.

Jodhydrat. Im Wasser schwer löslich.

Das LAUTH'sche Violett färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure grün. Beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe durch Blau in Violett über. Durch Reduction wird es leicht in seine Leukobase, das Paradiamidothio-diphenylamin, übergeführt. Aus einem andern Diamidothiodiphenylamin unbekannter Constitution wurde ein isomerer Farbstoff (Isothionin) (36) erhalten.

Methylenblau (15, 13, 16, 36). Dieser Farbstoff wurde zuerst von CARO (15) durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff dargestellt.

Für seine technische Darstellung reducirt man eine stark salzsaure Lösung von Nitrosodimethylanilin mit Schwefelwasserstoff oder auf andern Wege. Das

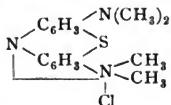
entstandene Dimethylparaphenyldiamin wird in Gegenwart eines bestimmten Schwefelwasserstoffüberschusses mit Eisenchlorid oxydirt und der entstandene blaue Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes ausgefällt.

Es treten bei dieser Oxydation zwei Moleküle des Dimethylparaphenyldiamins zusammen, während ein Stickstoffatom in Form von Ammoniak ausgeschieden wird.

Der Farbstoff entsteht ferner in sehr geringer Menge bei der Oxydation des Tetramethylparadiamidodiphenylamins (16, 17, 18) bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff.

Das Methylenblau ist ohne Zweifel das Tetramethylderivat des LAUTH'schen Violetts, obwohl es bisher nicht durch Methyliren desselben dargestellt werden konnte. Da letzteres nur drei vertretbare Wasserstoffatome enthält so muss die vierte Methylgruppe wie in den quartären Ammoniumbasen mit einer Hydroxylgruppe oder einem Säureradikal an fünfwerthigen Stickstoff gebunden sein.

Es lässt sich demnach als Thioderivat des Tetramethylphenylengrüns betrachten und sein Chlorhydrat besitzt die nachstehende Constitution (36):



Die Eigenschaften des Methylenblaus stimmen mit dieser Auffassung überein und sind die einer Ammoniumbase. Aus seinen Salzen lässt sich die freie Base durch Alkalien nur schwierig abscheiden.

Die Base. Durch Zersetzen des Chlorhydrat's mit Silberoxyd erhalten, blau, in Wasser leicht löslich, ist bisher nicht analysirt. Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\cdot\text{Cl}$. Kleine, glänzende, mikroskopische Blättchen. In Wasser leicht löslich.

Chlorzinkdoppelsalz (Methylenblau des Handels). In reinem Wasser leicht, in chlorzinkhaltigem schwerlösliche kupferglänzende Nadeln.

Jodhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\cdot\text{J}$. Braunglänzende Nadeln. In Wasser schwer löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Methylenblau mit grüner Farbe. Durch Reduktionsmittel wird es sehr leicht entfärbt. Es geht dabei in seine Leukobase

das Tetramethyldiamidothiodiphenylamin, $\text{NH} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$, über.

Diese Base bildet farblose glänzende Blättchen, welche sich an der Luft sehr schnell zu Methylenblau oxydiren. Jodmethyl führt es in das Dijodmethylat des

Pentamethyldiamidothiodiphenylamins, $\text{CH}_3 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$, über.

Da die letztere Verbindung auch durch Methyliren des Diamidothiodiphenylamins, der Leukobase des LAUTH'schen Violetts, entsteht, so ist dadurch der Zusammenhang beider Farbstoffe festgestellt (36).

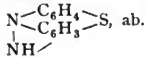
Das Methylenblau färbt, analog den meisten Ammoniumbasen, Wolle nur schwierig an, wird jedoch von Seide und tannirter Baumwolle mit Leichtigkeit fixirt. Auch gegen die ungebeizte Pflanzenfaser zeigt es einige Verwandtschaft.

Da es ausser dem Viktoriablauf der einzige basische, blaue Farbstoff ist, und als solcher die tannirte Pflanzenfaser anfärbt, besitzt es für die Kattundruckerei und Baumwollfärberei eine grosse Bedeutung. Die damit erzeugte Nüance ist ein grünstichiges Blau, welches, namentlich auf Baumwolle, einen etwas matten indigoähnlichen Ton zeigt. Es wird häufig mit Methylviolett, Malachitgrün und anderen Farbstoffen in verschiedener Weise nüancirt.

Für die Darstellung des Methylenblaus sind eine Unzahl von verschiedenen Patenten angemeldet worden, welche meist auf einer anderen Herstellung des Dimethylparaphenylendiamins oder auf einem Ersatz des Schwefelwasserstoffs durch ähnlich wirkende Schwefelverbindungen basiren. Da dieselben meist in die Kategorie der Umgehungspatente gehören, können sie hier füglich übergangen werden.

Dem Methylenblau verwandte Farbstoffe entstehen nach OEHLER (20) durch Oxydation von Monoäthylparaphenylendiamin, nach MÜHLHAUSER (21) durch Oxydation des Orthooxymethyl-Dimethylparaphenylendiamins bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff. Sie haben ein technisches Interesse nicht erlangt.

In ähnlicher Weise wie das LAUTH'sche Violett vom Diamidodithiodiphenylamin leitet sich vom Monamidodithiodiphenylamin das »Imidodithiodiphenylimid« (36),



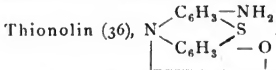
Base: kleine rothbraune Nadeln in Alkohol und Aether mit braunrother Farbe löslich.

Chlorhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{SHCl} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

In Aether unlöslicher brauner Niederschlag, in Wasser leicht löslich, färbt Seide grauviolett. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure grün.

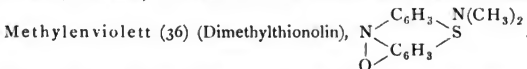
Chlorzinkdoppelsalz, $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{SHCl})_2\text{ZnCl}_2$, lange braunviolette Nadeln.

Während die hier beschriebenen Farbstoffe den Indaminen entsprechen, müssen die Nachstehenden als Thioderivate der Indophenole angesehen werden, da in ihnen die stickstoffhaltigen Gruppen theilweise durch Sauerstoff ersetzt sind. Durch die Gegenwart des Schwefels erhalten auch die sauerstoffreicheren Verbindungen dieser Art eine gewisse Beständigkeit, während die entsprechenden schwefelfreien Indophenole höchst zersetzlich sind.



Entsteht durch Oxydation von p-Amidophenol bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, sowie aus dem LAUTH'schen Violett durch Behandeln mit Alkalilauge. Für letzteren Farbstoff wird hier die Imidgruppe unter Bildung von Ammoniak durch ein Sauerstoffatom ersetzt.

Die Base $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}$ bildet grünlänzende, gelbbraune Blättchen. Das Chlorhydrat feine, schwarze, in Wasser mit rothvioletter Farbe lösliche Nadeln.



Entsteht beim Kochen des Methylenblaus mit Alkalilauge (neben Methylenzur dem Sulfon des Methylenblaus, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{SO}_2$) (36).

Die Base bildet lange in Wasser schwer, in Alkohol leichter, mit violetter Farbe lösliche Nadeln. Die alkoholische Lösung fluorescirt rothbraun. Chlor-

hydrat, $C_{14}H_{12}SON_2HCl$, grünlänzende Nadeln, färbt Seide und Baumwolle violett. Wird durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt.

Oxythiodiphenylimid (36), $N \begin{array}{l} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown C_6H_3 \\ | O \end{array} S$, bildet sich durch Oxydation

des Oxythiodiphenylamins, $C_{12}H_8NSOH$, (aus Oxydiphenylamin und Schwefel erhalten). Rothbraune Nadelchen in Aether, Aceton etc. schwer mit orangerothter Farbe löslich.

Dioxythiodiphenylimid (Thionol), $N \begin{array}{l} \diagup C_6H_3 \\ \diagdown C_6H_3 \\ | O \end{array} S-OH$.

Entsteht neben Thionolin (s. oben) beim Kochen des LAUTH'schen Violetts mit Alkalilauge oder verdünnter Schwefelsäure, ferner durch Behandlung des Thiodiphenylamins mit 75proc. Schwefelsäure.

In Wasser unlöslich. Krystallisirt aus Salzsäure in grünen Nadeln, welche Salzsäure enthalten. Zeigt gleichzeitig einen schwachen Basen- und einen stärkeren Säurecharakter. Die sauren Lösungen sind violettroth, die alkalischen violett gefärbt.

Bariumsalz, $C_{12}H_7NSO_2BaO$. Grünglänzende in Wasser lösliche Blättchen.

Methylenroth, $C_{16}H_{18}N_4S_4$, (19, 36). Oxydirt man Dimethylparaphenylen-diamin bei Gegenwart eines grossen Schwefelwasserstoffüberschusses, so entsteht neben Methylenblau ein rother Farbstoff.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_4S_4(HCl)_2$, ist in Wasser leicht löslich und wird durch Phenol aus dieser Lösung extrahirt. Das Jodhydrat ist schwieriger löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in dicken Prismen.

Alkalien zerstören die Färbung der Salze, Säuren stellen sie wieder her.

Wird die Lösung des Farbstoffs mit Zinkstaub reducirt, so entweicht Schwefelwasserstoff und bei der Oxydation entsteht ein blauer Farbstoff (Methylenblau?) neben regenerirtem Methylenroth.

V. Safranine und verwandte Farbstoffe.

Unter der Bezeichnung Safranine kann man eine Klasse von Farbstoffen zusammenfassen, welche sämtliche vier Stickstoffatome im Molekül enthalten. Dieselben bilden drei Reihen von Salzen, von denen die einsäurigen beständig sind, während die zwei- und dreisäurigen Salze bereits durch Wasser zersetzt werden. Die einsäurigen Salze werden meistens selbst durch kaustische Alkalien nicht zerlegt.

Die Safranine enthalten zwei ihrer Stickstoffatome in Form von Amidogruppen. Es lassen sich vier Wasserstoffatome durch Alkoholradikale, zwei durch Säureradikale (z. B. durch Acetyl) ersetzen. Ausserdem lassen sie sich in Diazokörper überführen, in welchen für gewöhnlich eine, unter Umständen jedoch auch zwei, Amidogruppen in Diazogruppen umgewandelt sind.

Bei allen diesen Substitutionen wird jedoch die stark basische, stickstoffhaltige Gruppe, welche zur Bildung der einbasischen Salze Anlass giebt, nicht angegriffen. Die Acetyl-derivate des Safranins bilden noch Salze und die primären Diazoverbindungen zeigen einen stark zweibasischen Charakter, enthalten also noch ein Säuremolekül, welches nicht an die Diazogruppe gebunden ist.

Die Bildung des Safranins aus Paradiamidodiphenylamin bei gleichzeitiger Oxydation mit Monaminen lässt darauf schliessen, dass in ihm zwei Benzolkerne

durch ein Stickstoffatom gebunden sind, dass die oben erwähnten beiden Amidogruppen diesem Benzolkerne angehören, und dass diese zu dem bindenden Stickstoffatom in der Parastellung stehen.

Die Safranine stehen daher in naher Beziehung zu den Indaminen (s. pag. 65) und entstehen aus diesen, wenn dieselben mit Monaminen in wässriger Lösung erhitzt werden, unter Wasserstoffabspaltung, welche, falls kein Oxydationsmittel vorhanden ist, eine theilweise Reduktion des Indamins bewirkt.

Die amidirten Indamine (z. B. Toluylenblau) gehen beim Erhitzen direkt unter theilweiser Reduction in safraninartige Farbstoffe über. In welcher Weise das vierte Stickstoffatom im Safranin gebunden ist, muss vorläufig als unentschieden betrachtet werden. Dasselbe steht jedenfalls mit dem Bindestickstoff der Benzolkerne in irgend welcher Verbindung. Weder dieses vierte, noch das Diphenylaminstickstoffatom scheint ersetzbare Wasserstoffatome zu enthalten, denn die Indamine bilden mit sekundären oder tertiären Basen keine Safranine, andererseits ist in den Indaminen das bindende Stickstoffatom frei von ersetzbarem Wasserstoff.

Die Safranine entstehen ausser den schon angeführten Bildungsweisen durch gemeinsame Oxydation von 1 Mol. eines Paradiamins mit 2 Mol. eines Monamins oder 1 Mol. eines Metadiamins mit unbesetzten Parastellen, in der Hitze. Bei ihrer Bildung treten die Indamine als Zwischenprodukte auf. Ferner bilden sie sich in kleiner Quantität beim Erhitzen von Amidoazokörpern mit den Salzen eines Monamins und ebenso durch Oxydation eines Gemenges beider Körper. Sie entstehen ferner in der Wärme unter fast allen Bedingungen, welche in der Kälte Indamine erzeugen, wie z. B. bei der Einwirkung der Dichlorchinondiimide und der Nitrosoderivate aromatischer Basen auf Monamine, wobei von letzteren stets zwei Moleküle auf eins der ersteren in Angriff genommen werden.

Da für die Bildung der Indamine nur Monamine mit unbesetzten Parastellen geeignet sind, so muss auch für das Safranin mindestens eins der beiden Monamin-Moleküle freie Parastellen besitzen. Die Stellung des dritten Monamins ist gleichgültig. So erzeugt z. B. das Diamidodiphenylamin bei der Oxydation mit Paratoluidin oder ähnlichen in der Parastelle besetzten Basen, einen Safranin-farbstoff. Dagegen darf dieses dritte Monamin in der Amidogruppe nicht substituirt sein. Diamidodiphenylamin und Mono- oder Dimethylanilin erzeugt z. B. kein Safranin (1). Safraninartige Farbstoffe entstehen ferner durch Oxydation der Mauvéine mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung (28).

Die Safraninfarbstoffe sind in Gestalt ihrer einsäurigen Salze meist roth gefärbt, durch Einführung von Alkoholradikalen in die Amidogruppen wird diese Färbung nach violett hin modificirt.

Die Einführung von Methoxyl- und Aethoxylgruppen in die Benzolkerne bewirkt dagegen eine Aenderung der Nüance nach gelb.

Auf der thierischen Faser sowie auf mit Tannin gebeizter Baumwolle fixiren sich die Safranine mit grosser Leichtigkeit und erzeugen darauf die Nüance ihrer einsäurigen Salze. Ungebeizte Baumwolle fixirt ebenfalls geringe Mengen davon.

Die zweisäurigen Salze entstehen durch concentrirte Salzsäure und sind blau, die dreisäurigen durch concentrirte Schwefelsäure und sind grün gefärbt. Beide existiren nur bei Gegenwart eines Ueberschusses der betreffenden Säure und werden durch Wasser in die einsäurigen umgewandelt.

Die Basen, welche man durch Zersetzen der Sulfate mit Barythydrat dar-

stellen kann, sind in Wasser leicht löslich, und besitzen meist die Färbung der einsäurigen Salze. Durch Kohlensäure werden sie in Carbonate übergeführt.

Durch Reduction gehen die Safranine in Leukokörper über, welche in saurer Lösung ziemlich beständig sind, in alkalischer jedoch fast augenblicklich durch den Luftsauerstoff wieder in die ursprünglichen Farbstoffe übergeführt werden. Nimmt man die Reduction mit saurer Zinnchlorürlösung vor, so wird für 1 Mol. Safranin 1 Mol. SnCl_2 verbraucht. Daraus geht hervor, dass das Safranin bei seinem Uebergang in die Leukobase zwei Wasserstoffatome addirt.

Alle Safranine zeigen in alkoholischer Lösung eine starke Fluorescenz, welche sich bei den rothen Farbstoffen nach gelb, bei den violetten nach roth zieht. Als Farbstoffe kommen fast nur die Toluosafranine zur Verwendung, letztere erstreckt sich hauptsächlich auf die Baumwollfärberei. Man benutzt das Safranin meistens unter Zusatz von gelben Farbstoffen (Chrysoidin, Phosphin, Auramin, Curcuma) zur Erzeugung scharlachrother Töne, welche dem mit Alizarin hervorgebrachten Türkischroth ähnlich sind, diesem jedoch an Echtheit bedeutend nachstehen. Auch in der Seidenfärberei wird Safranin angewandt.

Für die technische Darstellung des Safranins sind verschiedene Verfahren in Anwendung gekommen. Man hat früher Amidoazotoluol in Gegenwart von überschüssigem Anilin oder Toluidin mit Arsensäure oder Chromsäure oxydirt. Ebenso ist die Bildung des Körpers beim Erhitzen von salzsaurem Amidoazotoluol mit salzsaurem Toluidin zu seiner Darstellung benutzt worden.

Gegenwärtig sind alle diese Methoden verlassen worden, und man bedient sich ausschliesslich des Verfahrens, welches auf der Oxydation von 1 Mol. eines Paradiamins mit 2 Mol. eines Monamins beruht.

Man erhält das betreffende Bäsengemisch durch Reduction von Amidoazokörpern. Man stellt gewöhnlich aus Orthotoluidin (meistens benutzt man die aus Orthotoluidin und Anilin bestehenden Fuchsinéchappés) durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure, ein Gemisch von Amidoazotoluol und Orthotoluidin oder Anilin dar. Man reducirt darauf mit Zinkstaub und Salzsäure und erhält so ein Gemisch von 1 Mol. p-Toluylendiamin mit 2 Mol. o-Toluidin oder 1 Mol. Toluidin und 1 Mol. Anilin. Dieses Gemisch wird in verdünnter neutraler Lösung mit Kaliumbichromat versetzt und längere Zeit gekocht. Es entstehen dabei zunächst Indamine, welche beim Kochen mit überschüssigem Monamin bei Gegenwart des Oxydationsmittels in Safranin übergeführt werden. Gleichzeitig bilden sich dabei violette Farbstoffe (Mauvein?), welche einen schwächer basischen Charakter besitzen, und sich deshalb durch Zusatz von Soda oder Kreide fällen lassen, während das Safranin in Lösung bleibt, und daraus durch Kochsalz abgeschieden wird.

1. Phenosafranin*) (22, 1, 2, 3), $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4$. Entsteht durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin und 2 Mol. Anilin (4). Ferner durch Oxydation gleicher Moleküle p-Diamidodiphenylamin und Anilin (1).

Das Chlorhydrat bildet grünlänzende Blätter von der Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{HCl}$. In Wasser ist es mit schön rother Farbe löslich, und wird daraus durch Salzsäure, sowie durch Kochsalz abgeschieden.

Nitrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{HNO}_3$, grüne Krystalle, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure (1, 2).

*) Das erste Phenosafranin wurde auf der Pariser Ausstellung 1878 von der Firma WILLIAM THOMAS in Dower ausgestellt. Vergl. LAUTH, Ber. über d. Paris. Weltausstellung.

Sulfat (1), $C_{18}H_{14}N_4H_2SO_4$. Stahlblaue Nadeln.

Platinsalz (1), $(C_{18}H_{14}N_4HCl)_2PtCl_4$, goldglänzende Blättchen, unlöslich in Wasser.

Diacetylchlorhydrat (1), $C_{18}H_{12}N_4(C_2H_3O)_2HCl$. Entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Chlorhydrat des Phenosafranins. Unlösliche braunschillernde Blättchen. Löst sich in alkoholischer Alkalilauge mit violetter Farbe. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Essigsäure und Phenosafranin gespalten. Jodhydrat (1), $C_{22}H_{19}N_4O_2I$.

Diazoverbindungen (1).

Chlorid: $C_{18}H_{12}N_3HCl$, bildet sich bei Einwirkung von salpetriger Säure
 $\sim N = NCl$

auf die saure Lösung des Phenosafraninchlorhydrats. Die Lösung des Körpers ist blau gefärbt wie die zweisäurigen Salze des Safranins, ändert ihre Farbe jedoch beim Verdünnen nicht.

Platinsalz, breite blaue Nadeln.

Goldsalz, $C_{18}H_{13}N_3Cl_2(AuCl_3)_2$. Grünlich graue Nadeln. Spaltet beim Kochen mit Wasser 2N ab.

Behandelt man die grüne Lösung des Safranins in concentrirter Schwefelsäure mit salpetriger Säure, so entsteht eine Diazoverbindung, welche sich mit grüner Farbe in Wasser löst. Wahrscheinlich kommt dem Chlorid derselben die Formel $C_{18}H_{10}N_2HCl(N = NCl)_2$ zu.

Dimethylphenosafranin (2), $C_{18}H_{12}N_4(CH_3)_2$. Entsteht durch Oxydation von 1 Mol. Dimethylparaphenyldiamin mit 2 Mol. Anilin.

Chlorhydrat, $C_{20}H_{18}N_4HCl$. Fuchsinrother Farbstoff.

Nitrat, $C_{20}H_{18}N_4HNO_3$.

Platinsalz, $(C_{20}H_{18}N_4HCl)_2PtCl_4$.

Tetramethylphenosafranin (2), $C_{18}H_{10}N_4(CH_3)_4$. Entsteht aus 1 Mol. Dimethylparaphenyldiamin, 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Anilin.

Chlorhydrat, $C_{22}H_{22}N_4HCl$.

Nitrat, $C_{22}H_{22}N_4HNO_3 + H_2O$. Bräunlich violette, millimeterdicke Krystalle. Violetter, stark fluorescirender Farbstoff.

Diäthylsafranin (1), $C_{18}H_{12}N_4(C_2H_5)_2$, α) aus einem Molekül Diäthylparaphenyldiamin und 2 Mol. Anilin. β) Aus gleichen Molekülen Paraphenyldiamin, Diäthylanilin und Anilin. Beide Modificationen bilden in grünschillernden Nadeln krystallisirende Chlorhydrate, welche roth violette Farbstoffe sind. Das Chlorhydrat der β -Modification ist in Wasser viel löslicher als das der α -Modification.

Platinsalze, $(C_{22}H_{23}N_4Cl)_2PtCl_4$.

Acetylderivate (1).

Die Diäthylsafranine geben beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat basische Monacetylderivate, deren Chlorhydrate nach der Formel $C_{22}H_{22}N_4ClC_2H_3O$ zusammengesetzt sind. Diese bilden braunschillernde Nadeln, welche in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt keine Fluorescenz.

Diazokörper. Die Diäthylsafranine bilden mit salpetriger Säure Diazokörper, welche den primären Diazoverbindungen des Phenosafranins analog sind. Die Lösungen derselben sind grünlich blau gefärbt.

Das Chlorid entspricht der Formel $C_{22}H_{20}N_3HClN = NCl$.

Platinsalze. Kupferschillernde, fast schwarze Nadeln: $C_{22}H_{21}N_3Cl_2PtCl_4$.

Tetraäthylphenosafranin (1), $C_{18}H_{10}N_4(C_2H_5)_4$. Entsteht durch Oxydation gleicher Moleküle Diäthylparaphenyldiamin, Diäthylanilin und Anilin.

Bildet ein sehr schön krystallisirendes Zinkdoppelsalz, welches einen goldgelben Reflex zeigt. Blauvioletter Farbstoff, welcher auf Seide eine prachtvolle Fluorescenz zeigt, am Licht jedoch sehr schnell verändert wird.

Platinsalz, $(C_{26}H_{30}N_4HCl)_2PtCl_4$.

Das Tetraäthylsafranin wird weder durch salpetrige Säure noch durch Essigsäureanhydrid angegriffen.

2. Toluosafranin (24), $C_{31}H_{20}N_4$. Chlorhydrat, $C_{31}H_{20}N_4HCl$, feine röthlichbraune Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

$(C_{31}H_{20}N_4HCl)_2PtCl_4$, gelbrothes krystallinisches Pulver.

Nitrat, $C_{31}H_{20}N_4HNO_3$, rothbraune, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Pikrat, $C_{31}H_{20}N_4C_6H_2(NO_2)_2OH$.

In Wasser und Alkohol unlösliche, braunrothe Nadeln.

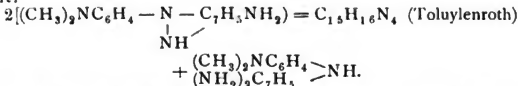
Ausser der Orthoverbindung, welche durch Oxydation von 1 Mol. p-Toluyldiamin und 2 Mol. Orthotoluidin entsteht, existirt eine Verbindung, welche aus gleichen Molekülen Toluyldiamin Para- und Orthotoluidin entsteht. Beide kommen in Gestalt ihrer Chlorhydrate im Safranin des Handels vor. Letzteres enthält, wenn es, wie dieses üblich ist, aus einem Gemisch von Anilin und Toluidin bereitet wurde, das niedere Homologe $C_{20}H_{16}N_4$. Alle diese Farbstoffe sind in der Nüance fast nicht von einander unterschieden. Sie erzeugen auf Seide, Wolle oder tannirter Baumwolle Farbtöne, welche zwischen Fuchsin und Ponceau etwa die Mitte halten.

Oxydirt man Paraphenyldiamin mit 2 Mol. Orthoanisidin oder 2 Mol. Orthoamidophenetol, so entstehen Farbstoffe, welche als Oxymethyl- oder Oxyäthyl-derivate des Phenosafranins aufzufassen sind. Dem Orthoanisidinkörper dürfte die Zusammensetzung: $C_{18}H_{14}(OCH_3)_2N_4$ zukommen.

Aehnliche Produkte entstehen, wenn das Orthoanisidin zur Hälfte durch Paraanisidin oder ein anderes primäres Monamin ersetzt wird. Diese Farbstoffe zeichnen sich vor dem Safranin durch eine gelbstichige, sehr reine Nüance aus. Auf Seide gefärbt, fluoresciren dieselben stark und erzeugen Nüancen, welche den mit Eosin erhaltenen ähnlich sind. Wegen ihres hohen Preises haben dieselben bisher keine technische Verwendung gefunden.

3. Toluylenroth, $C_{15}H_{16}N_4$. Das Toluylenroth ist der Repräsentant einer Klasse von Farbstoffen, welche ihrem ganzen Charakter nach den Safraninen einzureihen sind. Dieselben enthalten, zum Unterschied von den Safraninen im engeren Sinne, nur zwei Benzolreste, von welchen der eine mit drei, der andre mit zwei Stickstoffatomen in Verbindung steht.

Während die gewöhnlichen Safranine aus den Indaminen unter Anlagerung eines Monamins entstehen, bildet sich das Toluylenroth direkt aus dem amidirten Indamin (Toluylenblau pag. 68) unter Wasserstoffabspaltung, welche, falls kein Oxydationsmittel vorhanden war, einen Theil des Indamins in seine Leukobase überführt:



Diese Umsetzung findet beim Kochen der wässrigen Lösung des Toluylenblaus statt. Das Toluylenroth bildet sich ferner bei der Oxydation gleicher Moleküle Dimethylparaphenyldiamin und Metatoluyldiamin in der Siedehitze. Die Base bildet orangerothe Nadeln, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten. Bei 150° geht sie in die blutrothe wasserfreie Verbindung über.

Das einsäurige Chlorhydrat ist ein schöner, rosenrother Farbstoff; durch Salzsäure wird seine Lösung prachtvoll himmelblau gefärbt. Das Zinnchlorid-doppelsalz bildet metallisch glänzende Krystalle.

In welcher Beziehung das, ebenfalls durch Einwirkung von Toluylenblau auf Toluylendiamin entstehende, Toluylenviolett, $C_{14}H_{14}N_4$ (4), zu diesem Farbstoff steht, ist zweifelhaft. Die Eigenschaften desselben sprechen jedoch für seine Zugehörigkeit zu den Safraninen.

Dem Toluylenroth analoge Farbstoffe entstehen durch gemeinsame Oxydation der meisten Paradiamine mit Metadiaminen, welche eine unbesetzte Parastelle besitzen.

Zu einer, den Safraninen nahe stehenden Körperklasse, gehört ein Farbstoff, welchen WITT (37) durch Einwirkung des Orthoamidoazotoluols (aus Paratoluidin dargestellt) auf salzsaures α -Naphthylamin darstellt.

Die Farbstoffbase bildet gelbe, in Alkohol schwer, in Anilin leicht lösliche Nadeln von der Formel $C_{24}H_{18}N_4$. Die alkoholische und ätherische Lösung derselben zeichnet sich durch schön grüne Fluorescenz aus. Die Salze sind roth gefärbt, und werden bereits durch Wasser zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit rother Farbe, welche beim Verdünnen zunächst schwarz, dann grün und schliesslich wieder roth wird.

Da dem Orthoamidoazotoluol keine freien Parastellen zukommen, so ist zu vermuthen, dass hier die Condensation in der Orthostellung stattfindet.

Andere, in der Orthostellung condensirte Azokörper bilden ähnliche Farbstoffe.

Hierher gehört möglicherweise eine gleichzeitig von WITT (26) und CARO entdeckte Körperklasse, welche der letztere Chemiker mit dem Namen der Fluorindine belegt. Die Fluorindine bilden sich beim Erhitzen des Azophenins (WITT) und analoger Körper, sowie beim Erhitzen der Chlorhydrate von Ortho-diaminen (CARO). Sie sind meistens blau oder violett gefärbt, und zeigen in alkoholischer oder schwefelsaurer Lösung eine prachtvolle, ziegelrothe Fluorescenz.

Erhitzt man Azophenin, ($C_{36}H_{29}N_5O$), mit viel concentrirter Schwefelsäure bis zum Sieden der letzteren, so entsteht eine Fluorindinsulfosäure, deren schwefelsaure Lösung im durchfallenden Licht blau gefärbt ist, im auffallenden prachtvoll roth fluorescirt.

4. Naphthalinrosa (27), $C_{30}H_{21}N_3$, Magdalaroth. Das Naphthalinrosa bildet sich in sehr kleiner Menge beim Erhitzen des α -Anidoazonaphthalins mit α -Naphthylamin und Eisessig.

Das Chlorhydrat, $C_{30}H_{21}N_3HCl + H_2O$, bildet in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter lösliche, grünschillernde Nadeln. Wird beim Kochen mit Natronlauge oder Ammoniak nicht zerlegt. Die alkoholische Lösung zeigt eine prachtvoll gelbrothe Fluorescenz.

Platinsalz, $(C_{30}H_{21}N_3HCl)_2PtCl_4 + H_2O$.

Pikrat, $C_{30}H_{21}N_3C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$.

Auf Seide erzeugt das Naphthalinrosa einen etwas violettstichigen Rosaton mit prachtvoller Fluorescenz, welche namentlich in ganz verdünnten Färbungen zur Geltung kommt. Es findet trotz seines sehr hohen Preises noch immer eine, allerdings beschränkte, Verwendung in der Seidenfärberei. Das Naphthalinrosa wird mit Unrecht häufig den Indulinfarbstoffen zugezählt. Das Indulin der Naphthalinreihe, welches in obigem Process das Hauptprodukt bildet, ist ein schmutziges Violett. Der ganze Charakter des Farbstoffes, die Beständigkeit seiner Salze, die Fluorescenz der alkoholischen Lösung spricht dafür, dass er seiner Constitution nach, mit dem Safranin verwandt ist. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit blauschwarzer Farbe.

Mauvëin (28), $C_{27}H_{24}N_4$. Das Mauvëin, der erste technisch dargestellte

Anilinfarbstoff (PERKIN 1856), steht jedenfalls zu den Safraninfarbstoffen in naher Beziehung. Es besitzt wie diese einen starken Basencharakter und zeigt gegen Schwefelsäure ganz analoge Reactionen. Endlich bildet sich Safranin bei der Oxydation des Mauvéins in essigsaurer Lösung. (Parasafranin: $C_{20}H_{18}N_4$) (28). Der alkoholischen Mauvéinlösung fehlt jedoch die für die Safranine charakteristische Fluorescenz.

Das freie Mauvéin bildet ein schwarzes Krystallpulver, in Wasser unlöslich, in Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich. Starke Base, zieht Kohlensäure aus der Luft an und treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Es bildet mit Säuren drei Reihen von Salzen, welche sich denen des Safranins ganz analog verhalten. Die dreisäurigen entstehen nur mit concentrirter Schwefelsäure und sind grün, die zweisäurigen sind blau und wie erstere durch Wasser zersetzlich. Die einsäurigen hingegen sind beständig, krystallinisch und von rothvioletter Farbe.

Chlorhydrat, $C_{27}H_{24}N_4HCl$.

Kleine, grünlänzende, büschelförmig vereinigte Prismen. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Acetat, $C_{27}H_{24}N_4C_2H_4O_2$. Grünlänzende Prismen.

Carbonat. Metallgrüne Prismen. Beim Trocknen oder Kochen zersetzlich.

Die Mauvéinsalze färben auf Wolle nicht mit der, ihrer Lösung eigenthümlichen, rothvioletten Farbe, sondern mit der blautichigeren Farbe der freien Base.

Platinsalz, $(C_{27}H_{24}N_4HCl)_2PtCl_4$, grosse, goldfarbene Krystalle, schwer löslich in Alkohol.

$C_{27}H_{24}N_4(HCl)_2PtCl_4$, dunkelblauer Niederschlag.

$C_{27}H_{24}N_4AuCl_3$, krystallinisches Pulver.

Aethylderivat, $C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_4$.

Durch Einwirkung von Jodäthyl und Alkohol.

Chlorhydrat, $C_{29}H_{28}N_4HCl$.

Rothbraunes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser, leicht mit purpurrother Farbe in Alkohol.

$(C_{29}H_{28}N_4HCl)_2PtCl_4$, goldgrüner Niederschlag.

Jodid, $C_{29}H_{28}N_4HJ \cdot J_2$, goldgrüne Krystalle.

Pseudomauvéin, $C_{24}H_{20}N_4$.

Entsteht durch Oxydation von reinem Anilin. Dem Vorigen sehr ähnlich.

$C_{24}H_{20}N_4HCl$. Grüne Krystalle.

$(C_{24}H_{20}N_4HCl)_2PtCl_4$.

Die Mauvéinfarbstoffe entstehen mit geringer Ausbeute bei der Oxydation primärer Monamine in neutraler Lösung durch Kaliumbichromat, Kupferchlorid, Bleisuperoxyd und andere Oxydationsmittel. Es ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, welche Monamine zur Bildung des Mauvéins fähig sind. Wahrscheinlich entsteht das Mauvéin, $C_{27}H_{24}N_4$, aus 3 Mol. Toluidin (Para und Ortho?) und 1 Mol. Anilin nach der Gleichung: $3 C_7H_9N + C_6H_7N = C_{27}H_{24}N_4 + 10 H$.

Ob die violette Reaction, welche Anilinlösung mit Chlorkalk giebt, auf der Bildung von Mauvéin beruht, wie dieses oft behauptet wird, scheint zweifelhaft.

Das Mauvéin wird gegenwärtig nur noch in kleinen Mengen fabricirt, und zum Drucken der englischen Briefmarken verwandt. Als ältester Anilinfarbstoff ist es von historischem Interesse. Es wurde von PERKIN zuerst durch Oxydation von Allyltoluidin (unreinem?) mit chromsaurem Kali erhalten.

Aehnliche Beziehungen, wie sie sich zwischen den Safraninen und den Indaminen vorfinden, scheinen zwischen den Indophenolen und gewissen Phenolfarbstoffen vorzuliegen. Solche Körper entstehen, wenn Nitrosoderivate von tertiären Aminen oder von Phenolen, oder Chinonchlorimide, in saurer Lösung in der Wärme auf Phenole reagieren, also unter denselben Bedingungen, welche in kalter alkalischer Lösung Indophenole erzeugen. Sie bilden sich ferner, wenn Diamine oder Amidophenole mit Phenolen zusammen oxydirt werden. Es treten hier zuweilen zwei, häufig auch nur ein Molekül des Phenols in Reaction. Je nachdem die sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Gruppen vorwalten, besitzen diese Körper phenolartige oder basische Eigenschaften.

Hierher gehören die von MELDOLA (29) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole dargestellten Körper. Ferner vermuthlich die LIEBERMANN'schen Phenolfarbstoffe (30) und die WESELSKY'schen Resorcinfarbstoffe: das Diazo-resorcin und Diazo-resorufin.

6. Farbstoffe aus Nitrosodimethylanilin und Phenolen (28). Erhitzt man salzsaures Nitrosodimethylanilin in Eisessiglösung mit Phenolen auf 110° , so entstehen meist blau oder violett gefärbte Körper, welche basische Eigenschaften besitzen.

Der β -Naphtholfarbstoff besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}N_2O$ und entsteht durch Eintragen von 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in eine auf 110° erhitzte Lösung von 1 Mol. β -Naphthol in dem gleichen Gewicht Eisessig.

Chlorhydrat, $C_{18}H_{16}N_2OHCl$, grosse bronzefarbene Nadeln. In Wasser und Alkohol mit violetter, in Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löslich. Die freie Base bildet ein in Benzol mit rother Farbe lösliches, amorphes Pulver.

$(C_{18}H_{16}N_2OHCl)_2PtCl_4$, bronzefarbene, in Alkohol unlösliche Nadeln.

Aus α -Naphthol entsteht unter denselben Bedingungen ein Farbstoff, welcher sich in verdünnter Salzsäure mit rother Farbe löst, sich jedoch mit grauvioletter Farbe auf der Faser fixirt.

Resorcin bildet mit Nitrosodimethylanilin einen violetten Körper. Auch Sulfosäuren dieser Körper sind aus den Sulfosäuren der Phenole dargestellt worden.

Eine technische Verwendung haben diese Farbstoffe trotz mannigfacher Versuche bis jetzt nicht gefunden.

Galloycyanine. Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf gewisse Oxycarbonsäuren z. B. Gallussäure, Tannin, Catechusäure in der Wärme entstehen eigenthümliche saure Farbstoffe, denen meistens eine violette oder blaue, in einzelnen Fällen eine grüne Färbung zukommt. HORACE KÖCHLIN (32) nennt dieselben Galloycyanine. Dieselben besitzen vielleicht eine den Safraninen verwandte Constitution. Das Galloycyanin der Gallussäure ist ein bläulichviolett, welches in Form einer Paste von der Firma DURAND und HUGUENIN in Basel unter der Bezeichnung »Violet solide D. H.« in den Handel gebracht wird. Er löst sich in Wasser schwierig, mit violettblauer, in Anilin sowie in concentrirter Schwefelsäure leicht, mit blauer Farbe.

Alkalien und Natriumbisulfidlösung lösen die Körper leicht.

Der aus Catechusäure erhaltene Farbstoff besitzt eine blaue Nuance. Morin liefert ein grünes Produkt.

Die Galloycyanine haben in der Kattundruckerei, namentlich durch ihre grosse Beständigkeit, eine gewisse Bedeutung erlangt. Sie werden meistens in

Form ihres Chromoxydlackes fixirt. Man druckt meistens die mit Chromacetat gemengte Bisulfitverbindung auf und dämpft, wobei die unlösliche Chromoxydverbindung auf der Faser niedergeschlagen wird (vergl. HORACE KÖCHLIN, Chemiker Zeitung 1883, No. 41).

LIEBERMANN'sche Phenolfarbstoffe (30).

Werden Phenole in concentrirter Schwefelsäurelösung bei einer Temperatur von 40—50° mit salpetriger Säure behandelt, so entstehen eigenthümliche, meist violett oder blau gefärbte Körper, welche einen ausgesprochenen Säurecharakter zeigen, sich in Alkalien lösen und durch Säuren aus dieser Lösung gefällt werden. Die alkalischen Lösungen zeigen meist eine bemerkenswerthe Fluorescenz.

Der aus Phenol erhaltene Farbstoff besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}NO_3$. Er bildet ein braunes, in Wasser unlösliches, in Alkalien mit blauer Farbe lösliches Pulver.

Der Thymolfarbstoff besitzt die Zusammensetzung $C_{30}H_{36}N_2O_4$, der Orcin-farbstoff $C_{21}H_{18}N_2O_6$. Beide zeigen eine violette Färbung.

7. Diazoresorcin und Diazaresorufin. Diese durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin entstehenden Körper sind vermuthlich dem vorigen in Betreff ihrer Constitution verwandt.

Dieselben sind weder Diazoverbindungen, noch dürfen sie, wie dieses geschehen ist, zu den Azokörpern gezählt werden, da ihre sämtlichen Eigenschaften von denen der letzteren abweichen.

Charakteristisch für diese Körper ist die auffallend starke Fluorescenz ihrer alkalischen Lösungen, während in der ganzen Klasse der Azoverbindungen die Fluorescenzerscheinung zu fehlen scheint. Ueber die Zusammensetzung der Körper herrschen gegenwärtig unter den verschiedenen Chemikern starke Meinungsverschiedenheiten.

Diazaresorcin (31), $C_{18}H_{10}N_2O_6$ (31, 33) oder $C_{17}H_9NO_4$. Dieser Körper bildet sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Resorcinlösung. Er bildet dunkelrothe, kleine, grünschillernde Krystalle, welche in Wasser und Aether unlöslich sind, sich schwierig in Alkohol mit gelber, leicht in Alkalilauge mit violetter Farbe lösen. Letztere Lösung besitzt eine stark braune Fluorescenz.

Acetylchlorid erzeugt ein Hexaacetylderivat. Beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure auf 100° entsteht der Diäthyläther (Schmp. 202°).

Diazaresorufin (31, 33), $C_{18}H_{10}N_2O_5$ oder $C_{24}H_{16}N_2O_7$ (34). Entsteht durch Erhitzen des Diazaresorcins mit 25 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 210°. Ferner durch Einwirkung von Nitro- oder Nitrosoresorcin sowie von Nitrobenzol auf Resorcin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure bei 170°. Im letzteren Fall entsteht gleichzeitig p-Amidophenol-sulfosäure.

Das Diazaresorufin bildet kleine rothe Krystalle, welche in Wasser unlöslich sind, sich wenig in Alkohol und Aether, leicht in heisser concentrirter Salzsäure lösen. Alkalien lösen es leicht zu einer rothvioletten, prachtvoll zinnoberroth fluorescirende Lösung.

Mit Aethylchlorid bildet das Diazaresorufin ein Aethylderivat (34).

Reductions-mittel bilden einen grünen, basischen Hydrokörper. Aus dem Diazaresorufin sind ferner Aether, Bromderivate und Nitroderivate dargestellt worden. Die Zusammensetzung aller dieser Körper muss als zweifelhaft angesehen werden, solange die Ansichten über die Formel des Diazaresorufins getheilt sind. Das Diazaresorufin ist ebenso wie das Diazaresorcin als Farbstoff unbrauchbar, dagegen hat ein Bromderivat (35) des ersteren technische Verwendung gefunden. Dieses Bromderivat entsteht durch Versetzen einer alkalischen Diazaresorufinlösung mit alkalischer Bromlösung und Ansäuern der Flüssigkeit.

Der Farbstoff erzeugt auf Wolle und Seide im sauren Bade eine blauviolette Färbung, welche sich durch prachtvolle rothe Fluorescenz auszeichnet.

VI. Anilinschwarz.*)

Die meisten, in saurer Lösung zur Wirkung kommenden Oxydationsmittel erzeugen aus Anilinsalzen einen eigenthümlichen Körper, welcher sich durch seine dunkle Färbung sowie durch seine Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln auszeichnet.

Die Bildung dieser Substanz aus Anilinsalzen ist beobachtet worden durch Einwirkung von Mangansuperoxyd (1) und Bleisuperoxyd, Chromsäure (2), Eisenchlorid (3), Ferricyankalium (3), Uebermangansäure (5), von Chlorsäure (6) allein und von chlorsauren Salzen bei Gegenwart gewisser Metallsalze (7), unter denen namentlich Kupfer und Vanadverbindungen eine bedeutende Rolle spielen.

Das letztere Verfahren ist insofern von Interesse, als hier meist nur geringe Mengen dieser Metallverbindungen nöthig sind, um eine relativ grosse Menge von Anilinsalz mit Hilfe der Chlorate zu oxydiren, dass demnach den Metallsalzen nur eine übertragende Wirkung zukommt.

Am wirksamsten von allen Metallverbindungen erweisen sich die höheren Oxydationsstufen oder Chloride des Vanads. Nach WITZ (8) genügt 1 Thl. Vanadin, um mit Hilfe des nöthigen Kaliumchlorats 270000 Thle. Anilinsalz in Anilinschwarz zu verwandeln.

Nächst dem Vanad sind Kupfer und Cer die wirksamsten Metalle, bedeutend schwächer wirkt das Eisen.

Ueber die Wirkung dieser Metallverbindungen bei der Anilinschwarzbildung sind viele Vermuthungen aufgestellt worden, es scheint jedoch, dass diese Körper einfach durch das Anilin zu ihrer niedrigeren Oxydationsstufe reducirt, und dann durch das chlorsaure Kali wieder oxydirt werden.

Versetzt man z. B. eine saure Anilinslösung mit Kupferchlorid und einer zur Schwarzbildung ungenügenden Menge von Kaliumchlorat, so lässt sich nach vollzogener Reaction die Gegenwart von Kupferchlorid in dem Gemisch nachweisen (9). Für die Bildung von Anilinschwarz ist es, solange man mit Lösungen

*) 1) LAUTH, *Bullet. d. l. Soc. Chim.*, Dec. 1864. 2) CASTELLAZ, *Dtsch. Industriz.* 1874. 3) PERSOZ, *D. Industriz.* 1868. 4) E. KOPP, *Moniteur scientif.* 1861, pag. 79. 5) RICH. MEYER, *Ber. 9*, pag. 141. 6) FRITZSCHE, *Journ. f. pr. Ch.* 28, pag. 202. 7) LIGHTFOOT, *Jahresber.* 1872, pag. 1076. 8) WITZ, *Jahresber.* 1877. 9) R. NIETZKI, *unpublicirte Beobachtungen.* 10) COQUILLON, *Compt. rend.* 81, pag. 404. 11) NIETZKI, *Ber. 9*, pag. 616. 12) R. KAYSER, *Verh. d. Königl. Gewerbemuseums z. Nürnberg* 1877. 13) WITT u. THOMAS, *Ber. 16*, pag. 1102. 14) CALVERT, LOWE, CLIFFT, *Engl. Patent v. 11. Juni 1860.* 17) NIETZKI, *Ber. 17*, pag. 223. 18) NIETZKI, *Ber. 9*, pag. 1168. 19) LAUTH, *Bull. d. l. Soc. chim.*, Dec. 1864. 20) CORDILLO, *Monit. scientif.* 6, pag. 569. 21) CARO u. DALE, *DINGL. Journ.* 159, pag. 465. 22) MARTIUS u. GRIESS, *Zeitschr. f. Chem.* 1866, pag. 136. 23) HOFMANN u. GREYER, *Ber. 5*, pag. 472. 24) v. DECHEND u. WICHELHAUS, *Ber. 8*, pag. 1609. 25) STÄDELER, *DINGL. Journ.* 177, pag. 395. 26) WITZ, *Ber. 17*, pag. 74. 27) WITT u. THOMAS, *Chem. Soc.* 1883, 1, pag. 112. 28) KIMMICH, *Ber. 8*, pag. 1311. 29) CARO, *Neues Handwörterb. d. Chem.*, Art. Indulin. 30) COUPIER, *Franz. Patent No. 77854.* 31) JUST. WOLFF, *Chem. News.* 40, pag. 4. 32) JACOBSON u. REIMER, *Ber. 16*, pag. 1082. 33) A. W. HOFMANN, *Jahresber.* 1862, pag. 351. 34) NADLER u. MERZ, *Jahresber.* 1867, pag. 343. 35) E. JACOBSON, *Deutsch. Patent No. 19306 v. 14. Februar 1882 u. No. 23962 v. 16. Dec. 1882.* 36) E. JACOBSON, *D. Patent No. 23188 v. 4. Novemb. 1882.* 37) JACOBSON u. REIMER, *Ber. 16*, pag. 2604. 38) O. FISCHER u. C. RUDOLPH, *Ber. 15*, pag. 1500. 39) O. FISCHER u. BESTHORN, *Ber. 16*, pag. 68. 40) O. FISCHER u. TAUBER, *Ber. 17*, pag. 2925. 41) A. W. HOFMANN, *Jahresber.* 1862, pag. 346; *Ber. 2*, pag. 379. 42) O. FISCHER u. KÖRNER, *Ber. 17*, pag. 203. 43) ANSCIÜTZ, *Ber. 17*, pag. 434. 44) BERNTHSEN, *Ber. 16*, pag. 1809. 45) RENOUF, *Ber. 16*, pag. 1304.

arbeitet, n6thig, dass diese sauer sind. Die Schwarzbildung geht jedoch z. B. mit Kaliumchlorat und Kupfer, selbst bei Gegenwart eines Anilin6berschusses von statten, sobald man die Fl6ssigkeit eintrocknen l6sst, wie dieses beim Schwarzdruck auf der Zeugfaser geschieht.

Das Anilinschwarz bildet sich ferner bei der Elektrolyse von Anilinsalzen am Sauerstoffpol (10). Die nach allen diesen Verfahren erhaltenen Produkte zeigen im Grossen und Ganzen dieselben Eigenschaften. Als Hauptprodukt bildet sich ein K6rper von schwachen, aber ausgesprochenen basischen Eigenschaften. Die Salze dieser Base besitzen eine dunkelgr6ne Farbe, werden jedoch schon durch Waschen mit Wasser, leichter durch Behandlung mit Alkalien in die blauschwarze Base verwandelt. Diese Base ist wie die Salze unl6slich in den meisten L6sungsmitteln. Sie l6st sich in Anilin, wenn auch schwierig mit violetter (11) Farbe, welche bei l6ngerem Stehen in eine braune 6bergeht, leichter mit blaugr6ner Farbe in Phenol (12). Concentrirte Schwefels6ure l6st sie leicht mit blauvioletter Farbe. Wasser scheidet aus dieser L6sung das Sulfat in Form dunkelgr6ner Flocken ab.

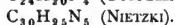
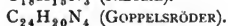
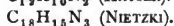
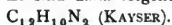
Die Salze der Anilinschwarzbase sind unbest6ndig. Das Chlorhydrat verliert beim Trocknen sofort Salzs6ure. Bei der Behandlung mit Platinchlorid fixirt es wechselnde Mengen von diesen.

Zinnchlor6ur sowie Natriumhydrosulfit f6hren das Anilinschwarz in eine ebenfalls unl6sliche Leukoverbindung 6ber, welche sich bei Gegenwart von S6uren langsam, bei Gegenwart von Alkalien sehr schnell an der Luft zu Anilinschwarz oxydirt. Bei anhaltendem Kochen mit Salzs6ure oder mit Jodwasserstoffs6ure und Phospor spaltet sich das Anilinschwarz unter Bildung von Paraphenylendiamin und p-Diamidophenylamin.

Durch energische Oxydationsmittel, z. B. Chroms6ure, wird es in stark saurer L6sung in Chinon 6bergef6hrt.

Die Zusammensetzung des Anilinschwarz entspricht der einfachsten Formel: C_6H_5N . Die Unbest6ndigkeit seiner Salze liess jedoch die wahre Molekulargr6sse des K6rpers noch nicht ermitteln.

Es sind daf6ur folgende Formeln aufgestellt worden:



Die letzte Formel $C_{30}H_{25}N_5$ st6tzt sich haupts6chlich auf die Bildung eines blauen Farbstoffs von der Formel $C_{36}H_{29}N_5$, welcher durch Einwirkung von Anilin auf Anilinschwarz entsteht und von NIETZKI als phenylirtes Anilinschwarz aufgefasst wurde.

Der K6rper weicht jedoch vom Anilinschwarz in seinen Eigenschaften zu sehr ab, um als einfaches Substitutionsprodukt desselben gelten zu k6nnen, vielmehr n6hert er sich in seinem ganzen Verhalten den Indulinfarbstoffen. Seit nun WITT (13) durch Behandlung des Indulins, $C_{18}H_{15}N_3$, mit Anilin K6rper von ganz 6hnlicher Zusammensetzung dargestellt hat, ist dieses Argument f6r die Formel $C_{30}H_{25}N_5$ hinf6llig geworden. Wandelt man das Anilinschwarz durch Erw6rmen mit saurer Zinnchlor6url6sung in die Leukoverbindung um, so entspricht die verbrauchte Zinnchlor6urmenge ziemlich genau 1 Mol. $SnCl_2$ f6r das Molek6l $C_{18}H_{15}N_3$ (9).

Es gewinnt dadurch diese zuerst aufgestellte Formel an Wahrscheinlichkeit

Das Anilinschwarz wäre somit dem einfachsten Indulin (Azodiphenylblau von HOFMANN und GEYGER) isomer oder vielleicht auch polymer (9).

Essigsäureanhydrid verwandelt das Anilinschwarz in ein, in concentrirter Schwefelsäure unlösliches, hellgraues Acetylderivat. Jodmethyl und Jodäthyl scheinen Substitutionsprodukte zu erzeugen, welche jedoch in ihrem Verhalten wenig von dem ursprünglichen Körper abweichen. Durch Behandlung mit Kaliumchromat entsteht aus dem Anilinschwarz eine chromsäurehaltige violett-schwarze Verbindung, welche durch Säuren nicht grün gefärbt wird und das Chromat der Schwarzbase zu sein scheint (Chromschwarz) (17). Rauchende Schwefelsäure wandelt das Anilinschwarz je nach Concentration und Quantität in verschiedene Sulfosäuren um (11).

Die Bildung von Paradiaminen durch Reduktion des Anilinschwarz, sowie die leichte Bildung von Chinon bei der Oxydation desselben lässt darauf schliessen, dass die Anilinreste C_6H_5N derart aneinander gekettet sind, dass der Stickstoff derselben in die Parastelle des benachbarten Benzolrestes eingreift, einige Eigenschaften der Anilinschwarzkörper lassen auf Beziehungen derselben zu der Klasse der »Indamine« schliessen (17).

Orthotoluidin wird unter analogen Bedingungen in eine dem Anilinschwarz offenbar homologe Substanz, C_7H_7N , umgewandelt.

Dieser Körper ist in seinen Eigenschaften dem Anilinschwarz durchaus ähnlich. Die Salze desselben sind dunkelgrün, die Base blauschwarz. Letztere unterscheidet sich von der Anilinschwarzbase dadurch, dass sie sich mit blauvioletter Farbe in Chloroform löst (17). Paratoluidin giebt bei der Oxydation keinen anilinschwarzähnlichen Körper.

Ausser dem hier beschriebenen Körper enthält das auf dem einen oder anderen Wege dargestellte Anilinschwarz meist noch andere Produkte. Eines derselben bildet sich bei Anwendung gelinderer Oxydationsmittel, und zeichnet sich vor dem obigen Anilinschwarz durch eine lebhaftere grüne Färbung seiner Salze und lebhafter violette Färbung seiner Base, sowie durch bedeutende Löslichkeit in Alkohol, Eisessig etc. aus. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit rothvioletter Farbe.

Dieser Körper bildet in Form seiner Salze vermuthlich den Hauptbestandtheil des unter dem Namen Emeraldin (14) zur Verwendung gekommenen grünen Farbstoffes und ist vielleicht identisch mit dem, durch gemeinsame Oxydation von *p*-Phenylendiamin und Diphenylamin erhaltenen Körper (15).

Auch höhere Oxydationsstufen des Anilinschwarz sowie Chlorirungsprodukte desselben dürften namentlich in dem technisch auf der Faser erzeugten Schwarz vorkommen.

Kocht man essigsäures oder einfacher salzsaures Anilinschwarz längere Zeit mit Anilin, so entsteht neben anderen Farbstoffen ein Körper von der Zusammensetzung $C_{36}H_{29}N_3$. Die freie Base löst sich in Aether mit fuchsinrother Farbe und bildet mit Säuren in Wasser unlösliche, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Salze (18).

$C_{36}H_{29}N_3HCl$. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, kupferglänzenden Nadeln.

$(C_{36}H_{29}N_3HCl)_2PtCl_4$, violetter, in Alkohol schwer löslicher Niederschlag. $C_{36}H_{29}N_3HJ$, dem Chlorhydrat ähnlich.

$C_{36}H_{29}N_3C_6H_2(NO_2)_3HO$. Schwer löslicher Niederschlag.

Technisches Anilinschwarz.

Das Anilinschwarz wird fast niemals wie die übrigen Farbstoffe in den Farbenfabriken dargestellt, sondern fast stets auf der Faser erzeugt. Es findet in der Kattundruckerei und Baumwollfärberei eine sehr ausgedehnte Verwendung, für Wolle wird es bis jetzt nur wenig angewandt. Für den Druck von Anilinschwarz sind unzählige Recepte veröffentlicht, und Patente genommen worden, welche alle auf der einen oder anderen der am Eingang mitgetheilten Bildungsweisen des Körpers beruhen.

Am häufigsten ist Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kupfersalzen (7) als Oxydationsmittel verwendet worden. Da nun die löslichen Kupferverbindungen die eisernen Theile des Druckapparates stark angreifen, hat man diese durch Schwefelkupfer (19) ersetzt, welches nach dem Aufdrucken an der Luft theilweise in Kupfersulfat verwandelt wird, und als solches zur Wirkung kommt.

Man druckt z. B. ein mit Stärkekleister verdicktes Gemisch von salzsaurem Anilin, Kaliumchlorat und Kupfersulfid auf. Die bedruckten Zeuge kommen nun in die warme Hänge, einen auf ca. 30° geheizten feuchten Raum. Hier findet zunächst eine Oxydation des Schwefelkupfers und in demselben Maasse die Oxydation des Anilins zu Anilinschwarz statt.

In neuerer Zeit hat man das Schwefelkupfer durch Vanadverbindungen (Vanadsäure, Vanadiumchlorid) zu ersetzen versucht. Die minimalen Quantitäten, welche von diesen Körpern verbraucht werden, gestatten die Anwendung dieses an sich sehr kostspieligen Materials.

Auch Gemische von Ferri- und Ferrocyankalium (20) mit Kaliumchlorat und Anilinsalz finden in der Schwarzdruckerei eine starke Verwendung. Diese Körper scheinen hier eine ähnliche, die Oxydation übertragende Rolle zu spielen wie die Kupfersalze. Vermuthlich wirkt zunächst das Ferricyanalkalium oxydirend auf das Anilin. Das gebildete Ferrocyanalkalium wird alsdann durch das vorhandene Chlorat stets in Ferricyanalkalium zurückverwandelt. Vermuthlich wird in diesem Process etwas Berlinerblau auf der Faser gebildet, welches die Eigenschaften des entstehenden Schwarz modificirt.

Um Anilinschwarz auf Baumwolle zu färben benutzt man meist die Bildung desselben aus Mangansuperoxyd und Anilinsalzen. Man imprägnirt zunächst die Baumwolle mit Mangansuperoxyd indem man zuerst durch Manganchlorür und Alkalilauge Manganoxydul darauf niederschlägt, und dieses durch Oxydation an der Luft, oder durch ein Chlorkalkbad in Superoxyd verwandelt. Durch Einbringen in Anilinsalzlösung entsteht Anilinschwarz, welches sich fest auf der Baumwollfaser niederschlägt. Auch Chromsäureverbindungen wie Bleichromat, Zinkchromat sind in der Anilinschwarzfärberei und Druckerei zur Verwendung gekommen. In allen Fällen wird durch ein schwach alkalisches Bad das entstehende Anilinschwarzsalz in die schwarze Base verwandelt.

Ob das auf der Faser erzeugte Schwarz in allen Fällen mit den bis jetzt untersuchten Produkten identisch ist, ist nicht ersichtlich. Jedenfalls sind die Bedingungen beim Schwarzdruck wesentlich andere als bei der Darstellung des oben beschriebenen Körpers im Laboratorium. Wie schon bemerkt findet die Schwarzbildung aus Anilinsalzlösungen mit Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kupfer und Vanadverbindungen nur statt, wenn die Lösungen einen Ueberschuss von Mineralsäure enthalten.

Im Zeugdruck muss jedoch ein solcher Säureüberschuss streng vermieden werden. Man wendet sogar meist einen Ueberschuss von freiem Anilina an, und ersetzt häufig noch einen Theil des salzsauren Anilins durch das weinsaure Salz.

Ein solches Gemisch bildet selbst bei längerem Stehen kein Anilinschwarz, die Bildung desselben geht erst von Statten wenn die Masse auf der Zeugfaser bis zu einem gewissen Grad eintrocknet.

Im Allgemeinen scheint die Oxydation auf der Zeugfaser eine höhere und weiter gehende zu sein, als beim Arbeiten in Lösungen.

Das in Substanz dargestellte Schwarz wird bei der Behandlung mit Säure stets in das dunkelgrüne Salz übergeführt. Für das auf der Faser erzeugte Schwarz ist dieses »Nachgrünen« ein grosser Uebelstand. Saure Dämpfe, wie sie häufig in den Arbeitslokalen auftreten, namentlich schweflige Säure, welche sich beim Brennen des Leuchtgases entwickelt, ändert die Nüance der schon fertigen Druckwaare.

Durch energischere Oxydation hat man nun dieses Nachgrünen des Anilinschwarz zu ver-

meiden oder wenigstens auf ein Minimum zu reduciren gesucht. Die hierbei entstehenden Körper sind jedenfalls von dem oben beschriebenen verschieden und vielleicht höhere Oxydations- oder Chlorirungsprodukte desselben.

Auch durch nachträgliche Behandlung mit Kaliumbichromat (Bildung des Anilinschwarzchromats) sowie durch eine schwache Chlorkalkbehandlung sucht man dem Uebelstand des Nachgrünes abzuhefen.

Das auf der Faser erzeugte Anilinschwarz gehört zu den solidesten Farben. Es ist völlig beständig gegen Seifenbäder, wird von Licht und Luft sehr wenig angegriffen und verträgt eine schwache Behandlung mit Chlor. Stärkere Chlorbehandlungen führen es in ein röthliches Braun über.

VII. Induline und Nigrosine.

Unter obigen Bezeichnungen fasst man eine Reihe von Farbstoffen zusammen, welche durch Einwirkung gewisser Azo- und Nitrokörper auf aromatische Amine entstehen, und sämmtlich eine blaugraue oder schwarzblaue Farbe zeigen.

Die Bildung solcher indulinartiger Farbstoffe ist eine sehr mannigfaltige. Fast alle Azo- Azoxy- und Amidoazokörper bilden beim Erhitzen mit Anilinsalzen und den Salzen anderer aromatischer Basen blauviolette Farbstoffe, und es lässt sich nicht sagen, in wie weit die bei verschiedenen Reaktionen entstehenden Körper identisch sind. Auch bei Oxydation aromatischer Amine bilden sich Körper, welche in die Reihe der Indulinfarbstoffe zu gehören scheinen.

Am sorgfältigsten studirt sind die Körper, welche durch Einwirkung von Amidoazobenzol auf Anilinsalze entstehen.

Die Reaktion des Amidoazobenzols auf Anilinsalze wurde zuerst von CARO und DALE (21) später von MARTIUS und GRIESS (22) beobachtet. Sie wurde von HOFMANN und GEYGER (23) zuerst näher studirt.

Beim Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin auf 160° entsteht unter Austritt von Ammoniak ein blauvioletter Farbstoff, $C_{18}H_{15}N_3$ (Azodiphenylblau), welcher als das erste Glied der Indulinreihe betrachtet werden kann (23).

Die freie Base bildet ein braunviolettes Pulver welches, in Wasser unlöslich, sich mit rothbrauner Farbe in Alkohol löst.

Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{15}N_3HCl$, bildet blaue, undeutliche Krystalle, welche sich nicht in Wasser, mit blauvioletter Farbe in Alkohol lösen. Das Jodhydrat, $C_{18}H_{15}N_3HJ$, ist dem Vorigen ähnlich.

Pikrat, $C_{18}H_{15}N_3C_6H_3(NO_2)_3O$, blaues unlösliches Pulver (23).

Nach v. DECHEND und WICHELHAUS (24) bildet sich derselbe Körper bei gemässiger Einwirkung von Nitrobenzol auf salzsaures Anilin, eine Reaktion, welche zuerst von STÄDELER (25) beobachtet wurde.

Nach WITT (26) entsteht der Körper beim Erhitzen des Anilinsalzes der Phenylamidoazobenzolsulfosäure (Tropäolin OO) unter Abspaltung von Sulfanilsäure. Letztere Bildung ist insofern für die Theorie der Körper von Interesse, als sie vermuthen lässt, dass in denselben ein Rest des Diphenylamins enthalten sei. Durch Einwirkung von Azoxybenzol auf salzsaures Anilin entsteht ebenfalls Azodiphenylblau (24).

Nach WICHELHAUS und v. DECHEND geht das salzsaure Indulin beim Erhitzen auf 230° unter Salmiakabspaltung glatt in einen blauen Farbstoff über, welchen diese Chemiker als Triphenylendiamin, $C_{18}H_{16}N_2$, bezeichnen.

Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass dieser schon von STÄDELER beobachteten Substanz ein höheres Molekulargewicht, als das angenommene, zukommt.

Für die technische Darstellung des Indulins erhitzt man meistens ein Ge-

menge von Amidoazobenzol, salzsaurem und freiem Anilin allmählich auf den Siedepunkt des letzteren. Es ist eine bekannte Thatsache, dass zunächst rothviolette Körper entstehen und die Farbe des Produktes nach und nach immer blauer wird.

WITT und THOMAS (27) haben die hier stattfindende Reaction näher studirt, und einige der entstehenden höher constituirten Induline isolirt. Sie zeigten, dass sich beim Erhitzen von Anilin, salzsaurem Anilin und Amidoazobenzol zunächst Azophenin, $C_{36}H_{23}N_5$ (28), bildet.

Erhitzt man diesen Körper in obigem Gemisch auf 130° , so bildet sich zunächst ein Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{30}H_{23}N_5$, welchen sie Indulin 3B nennen. Das Chlorhydrat dieser Substanz bildet braunglänzende in Alkohol schwer lösliche Blättchen.

Neben diesem Farbstoff bildet sich Indulin B ($C_{18}H_{15}N_3$?).

Erhitzt man obige Schmelze längere Zeit auf ca. 170° , so entsteht ein Phenyl-derivat des Indulin 3B, $C_{36}H_{27}N_5$, welches als Indulin 6B bezeichnet wird. Das Chlorhydrat bildet grünglänzende, in Alkohol ganz unlösliche Krystallblättchen. Seine Sulfosäure färbt Wolle fast rein blau.

Vermuthlich sind alle diese Körper im technisch dargestellten Indulin enthalten.

Als Nebenprodukte treten in der Indulinschmelze stets Paraphenylendiamin und Diphenylamin auf.

Nach CARO (29) bildet sich beim Erhitzen von salzsaurem Amidoazobenzol mit ganz neutralem, salzsauren Anilin unter Zusatz von etwas Wasser auf 100° ein wasserlösliches Indulin, welches tannirte Baumwolle anfärbt.

Auch durch Erhitzen von Azobenzol mit salzsaurem Anilin entstehen indulinartige (25) Farbstoffe, ein Process, welcher ebenfalls zur technischen Darstellung der Körper angewandt wird.

Unter Nigrosinen (30) versteht man meistens die aus Nitrobenzol und Anilinsalzen gebildeten Farbstoffe. Zu ihrer Darstellung erhitzt man ein Gemisch von Nitrobenzol, Anilin und Salzsäure unter Zusatz von Eisenspänen je nach der zu erzielenden Nüance auf 180 — 220° . Auch hier geht die Farbe aus Rothviolett bei längerem Erhitzen in ein tiefes Schwarzblau über. Ein anderes Nigrosin wird unter ähnlichen Bedingungen aus Nitrophenol (para und ortho) und Anilinsalz erhalten.

Die Nigrosine unterscheiden sich von den Indulinen durch eine mehr graustichige Nüance. Ob diese durch Verunreinigungen oder durch chemische Verschiedenheit des färbenden Principis bewirkt wird, ist noch nicht ermittelt.

In welcher Beziehung alle diese Körper zu dem bei der Oxydation des reinen Anilins mit Arsensäure erhaltenen Produkte stehen, ist bis jetzt nicht festgestellt. Von J. WOLFF (31) sind eine Menge Formeln für letztere Körper aufgestellt worden, für welche jedoch alle Belege fehlen.

Die Eigenschaften der Indulinfarbstoffe lassen sich in folgenden kurz zusammenfassen.

Die meisten sind sowohl in Form ihrer Salze, als in der ihrer Base unlöslich in Wasser, und lösen sich mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit in Weingeist.

Die Lösungen der Base sind meist roth oder rothviolett, die der Salze blauviolett, blau oder blaugrau gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rein blauer Farbe. Durch Oxydation werden sie meist unter Chinonbildung zersetzt, Reduktionsmittel führen sie in Leukokörper über, welche sich an der Luft schnell wieder oxydiren.

Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure werden sie ziemlich leicht in Sulfosäuren übergeführt, welche in Wasser schwer löslich sind, mit Alkalien jedoch leicht lösliche Salze bilden. Die Lösung dieser Salze besitzt die Färbung der entsprechenden freien Indulinbase, während die Säuren im freien Zustande den Indulinsalzen ähnlich gefärbt sind.

Induline und Nigosine werden in Form ihrer Chlorhydrate als spirituslösliche, oder in Form der Alkalisalze ihrer Sulfosäuren als wasserlösliche Farbstoffe angewandt.

Die spritlöslichen Körper dienen hauptsächlich zur Färbung von Lacken und Firnissen, die wasserlöslichen in der Woll- und Seidenfärberei meist als Ersatzmittel für Indigo.

Letztere werden nach Art der Säurefarbstoffe unter Zusatz von Schwefelsäure oder Alaun gefärbt, und erzeugen ein mehr oder weniger graustichiges Blau.

VIII. Chinolin und Acridinfarbstoffe.

Aus dem Chinolin und seinen Homologen, dem Lepidin und Chinaldin, ist eine Anzahl von Farbstoffen dargestellt worden, von denen einige in neuerer Zeit technische Verwendung zu finden scheinen.

Die meisten entstehen nicht aus den reinen Chinolinbasen, sondern, analog der Bildung des Rosanilins aus Anilin und Toluidin, aus einem Gemenge von Chinolin mit seinen höheren Homologen. Für ihre Darstellung ist meist das Steinkohlentheerchinolin verwandt worden, welches hauptsächlich aus einem Gemenge von Chinolin und Chinaldin besteht (32).

1. Cyanin (33, 34) s. den Artikel »Chinolin«.

2. Chinolinroth (35, 32).

Entsteht durch Einwirkung von Benzotrithlorid auf ein Gemisch von Chinolin und Chinaldin (oder Steinkohlentheerchinolin) bei Gegenwart von Chlorzink.

Der Farbstoff färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle schön roth. Die Färbung auf Seide zeichnet sich durch sehr schöne feuerrothe Fluorescenz aus. Ueber die Eigenschaften des Farbstoffs ist nichts Näheres bekannt. Technische Verwendung scheint derselbe nicht gefunden zu haben. Aehnliche aber mit den vorigen nicht identische Farbstoffe entstehen nach JACOBSEN (35), wenn in obiger Reaction Benzalchlorid angewandt wurde.

3. Chinolingelb (36, 32) (Chinophtalon), $C_{18}H_{11}NO_9$, vergl. a. Bd. II, p. 567.

Entsteht durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinaldin oder chinaldinhaltiges Steinkohlentheerchinolin bei Gegenwart von Chlorzink.

Das Chinolingelb bildet aus Alkohol krystallisirt feine, gelbe, bei 235° schmelzende Nadeln.

Es ist in Wasser und Aether unlöslich, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, leicht in concentrirter Schwefelsäure. Es zeigt keine basischen Eigenschaften, färbt jedoch Wolle und Seide gelb.

Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wird es in eine Sulfosäure übergeführt, welche Wolle und Seide rein gelb, wie Pikrinsäure färbt, während beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck (wahrscheinlich durch Ersetzen von Sauerstoff durch Amidgruppen), basische Farbstoffe entstehen.

Ueber die technische Verwendung dieser gelben Chinolinfarbstoffe ist noch wenig bekannt.

Aus den Homologen des Chinaldins sind mit Hilfe von Phtalsäureanhydrid ähnliche Farbstoffe dargestellt worden (37).

Auch aus Steinkohlentheer-Picolin und Phtalsäureanhydrid entsteht ein ähnliches Produkt von der Zusammensetzung $C_{14}H_9NO_2$ (Pyrophtalon) (37).

In allen diesen Reaktionen kann das Phtalsäureanhydrid durch die Anhydride der gechlorten Phtalsäuren ersetzt werden.

4. Flavanilin (38), $C_{16}H_{14}N_2$. S. Bd. II, pag. 572.

Entsteht durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf 250—270°. Der Farbstoff wird aus der Schmelze durch Salzsäure ausgezogen und durch Zusatz von essigsaurem Natron und Kochsalz gefällt. Die Ausbeute ist eine sehr geringe.

Das Flavanilin ist eine starke Base, es bildet im freien Zustande lange farblose Nadeln, welche schwierig in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol löslich sind. Schmp. 97°. Bei höherer Temperatur ist es unzersetzt flüchtig. Die einsäurigen Salze des Flavanilins sind schön gelbe Farbstoffe, welche Wolle und Seide in ziemlich rein gelber Nüance färben.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl$, bildet gelbrothe Prismen mit blaurothem Reflex. Es ist ziemlich leicht in Wasser löslich.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2$, bildet sich bei Zusatz von concentrirter Salzsäure zur wässrigen Lösung des Vorigen. Durch Wasser sowie durch höhere Temperatur wird es zersetzt.

$C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$, gelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethylflavanilin. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf die alkoholische Lösung der Base.

Jodid, $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5)HJ$, lange, rubinrothe Nadeln.

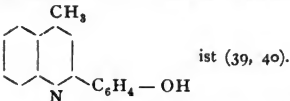
Das Flavanilin enthält eine Amidogruppe und bildet eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser in Flavenol, $C_{16}H_{13}NO$, übergeht.

Dieser Körper zeigt sowohl schwach basische, als schwach saure Eigenschaften. Das Flavenol bildet farblose Blättchen, welche bei 128° schmelzen und theilweise unzersetzt sublimiren. Mit Säuren bildet es farblose Salze. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht es in Flavolin, $C_{16}H_{13}N$, über.

Glänzende, farblose Krystalle. Schmp. 65°. Bildet einsäurige Salze.

Das Verhalten des Flavolins bei der Oxydation zeigt deutlich, dass dasselbe, und mithin auch das Flavanilin, der Chinolinreihe angehört. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht dasselbe zunächst in Lepidincarbonensäure, $C_9H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$,

bei weiterer Oxydation in Picolintricarbonensäure, $C_5H \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}_3$, und schliesslich in Pyridintetracarbonensäure, $C_5H(COOH)_4$, über, diese Thatsachen machten es wahrscheinlich, dass das Flavenol ein Oxyphenyllepidin von der Constitution



Das Flavanilin würde als basischer, gelber Farbstoff grosse Bedeutung für die Baumwollfärberei besitzen, wenn es weniger theuer und lichtbeständiger wäre. Gegenwärtig scheint es durch das Auramin völlig verdrängt zu sein.

5. Chrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$ und $C_{20}H_{17}N_3$.

Das Chrysanilin entsteht in geringen Mengen als Nebenprodukt bei der Fuchsin Darstellung, sowohl bei Anwendung des Arsensäure- als auch des Nitrobenzolverfahrens. Es wird aus den ersten Fuchsinmutterlaugen durch partielle

Fällung mit Soda abgeschieden und schliesslich aus ziemlich concentrirter Salpetersäure in Form des schwer löslichen Nitrats krystallisirt.

Dem Chrysanilin kommt nach HOFMANN (41) die Formel $C_{20}H_{17}N_3$ zu. Die Untersuchungen von FISCHER und KÖRNER (41) machen es jedoch wahrscheinlich, dass im rohen Chrysanilin zwei homologe Basen, $C_{19}H_{15}N_3$ und $C_{20}H_{17}N_3$, vorhanden sind. Wenigstens lassen sich die Analysen von HOFMANN mit der von den letztgenannten Chemikern aufgestellten Formel $C_{19}H_{15}N_3$ nicht mehr in Einklang bringen.

Das Chrysanilin, $C_{20}H_{17}N_3$ (41), bildet, aus seinen Salzen durch Alkali abgeschieden, ein hellgelbes, dem gefällten Bleichromat ähnliches Pulver. Es ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Die Lösung in letzteren Lösungsmitteln zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz. Mit Säuren bildet das Chrysanilin zwei Reihen von Salzen, welchen sämmtlich eine gelbe bis gelbrothe Färbung zukommt. Mit Ausnahme des Pikrats und des Jodhydrats sind dieselben in Wasser ziemlich löslich, in einem Säureüberschuss jedoch schwer löslich. Die zweisäurigen Salze werden durch Wasser meist in die einsäurigen und in freie Säure zerlegt.

Nitrat, $C_{20}H_{17}N_3HNO_3$, orangegelbe Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Salpetersäure scheidet aus der Lösung das zweisäurige Nitrat ab.

$C_{20}H_{17}N_3(HNO_3)_2$, in orangegelben, sternförmig gruppirten Nadeln ab. Das Chrysanilin verträgt ohne Veränderung zu erleiden eine Behandlung mit ziemlich concentrirter Salpetersäure. Unreines Chrysanilin löst sich leicht in concentrirter Salpetersäure, und bei längerem Stehen dieser Lösung scheidet sich daraus das Nitrat krystallinisch ab.

$C_{20}H_{17}N_3HCl$ und $C_{20}H_{17}N_3(HCl)_2$, sind leichter löslich als die entsprechenden Nitrate.

Pikrat, $C_{20}H_{17}N_3 \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3HO + HO$, rothe, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Nadeln.

Trimethylechrysanilin, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3$.

Dijodhydrat, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3(HJ)_2$. Durch fünfständiges Erhitzen von Chrysanilin Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° . Orangerothe, in heissem Wasser lösliche Nadeln. Durch Versetzen der heissen Lösung mit Ammoniak scheidet sich das Monojodhydrat, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3HJ$, in gelben Nadeln aus. Silberoxyd setzt aus diesen Jodiden das Trimethylechrysanilin in Freiheit. Es bildet mit den meisten Säuren leicht lösliche Salze.

$C_{20}H_{14}(CII_3)_3N_3(HCl)_2PtCl_4$, gelbe, verfilzte Nadeln.

Bei analoger Behandlung mit Jodäthyl entstehen aus dem Chrysanilin den obigen Körpern entsprechende Aethylderivate.

Auch Amylderivate sind dargestellt worden.

Chrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$ (42). Wurde von FISCHER und KÖRNER aus dem Chrysanilin des Handels dargestellt.

Die Base krystallisirt aus Benzol in sternförmig gruppirten, goldgelben Nadeln, welche 1 Mol. Krystallbenzol enthalten und dieses beim Trocknen verlieren. Schmilzt über 200° und destillirt theilweise unzersetzt.

Chrysophenol, $C_{19}H_{15}N_2O$ (42). Entsteht, wenn obiges Chrysanilin mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt wird.

Kleine, gelbrothe Nadeln, bildet einerseits mit Säuren Salze, zeigt andererseits gegen Alkalien das Verhalten einer schwachen Säure. Es löst sich in Natronlauge zu einer hellgelben Flüssigkeit und wird daraus durch Neutralisation mit Säuren als rothgelber Niederschlag abgeschieden.

Das Chrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$, wird durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt, welche beim Kochen mit Alkohol in Phenylacridin, $C_{19}H_{13}N$, übergeht.

Beim Erhitzen des Chrysanilins mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetyl-derivat (43), $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2$, welches noch basische Eigenschaften besitzt und mit Säuren einsäurige Salze bildet.

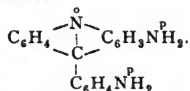
$C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2HCl$, lange, gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Das entsprechende Nitrat ist schwer löslich.

Die Bildung von Phenylacridin aus Chrysanilin macht die Annahme wahrscheinlich, dass dasselbe ein Diamidophenylacridin ist.

Der Zusammenhang des Phenylacridins mit dem Triphenylmethan (44) lässt nähere Beziehungen des Chrysanilins mit den Rosanilinfarbstoffen vermuthen, welche durch die von FISCHER und KÖRNER (42) ausgeführte Synthese des Chrysanilins mit Hilfe des Orthonitrobenzaldehydes an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Durch Condensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Anilin und nachherige Reduktion entsteht Orthodiparaamidotriphenylmethan (45) und dieses bildet bei der Oxydation mit Arsensäure bei 150° Chrysanilin.

Es sprechen diese Thatfachen für folgende von FISCHER und KÖRNER aufgestellte Formel des Chrysanilins:



Das Chrysanilin war lange Zeit der einzige, zur technischen Verwendung kommende, basische gelbe Farbstoff. Es färbt in Gestalt seiner neutralen Salze Wolle und Seide direkt, Baumwolle auf Tanninbeize. Seine technische Bedeutung, welche sich namentlich auf die Baumwollfärberei concentrirt, wird durch den hohen Preis des Produkts verringert. Es wird meist in Form seines Nitrats unter dem Handelsnamen Phosphin in den Handel gebracht. Die damit erzeugte Nuance ist ein orangestichiges Gelb.

IX. Anthrachinonfarbstoffe.*)

Die Anthrachinonfarbstoffe bilden eine Gruppe von Körpern, welche sich in ihrem Verhalten zur Faser vor allen anderen künstlichen Farbstoffen wesentlich unterscheiden. Während die bisher beschriebenen künstlichen Farbstoffe direkt auf der thierischen Faser fixirt werden, kommen die Anthracenderivate nur in Form ihrer Metallverbindungen (Lacke) zur Verwendung, und zwar variirt die Färbung dieser Verbindungen sehr, je nach der Natur der gewählten Metalle. Man kann daher sagen, dass die gefärbten Anthracenderivate keine eigentlichen Farbstoffe sind, und es müssen die verschiedenen Metalllacke derselben als ebensoviel verschiedene Farbstoffe angesehen werden.

Das Ausgangsmaterial für die technische Darstellung der Anthracenfarbstoffe bildet das aus dem Steinkohlentheer gewonnene Anthracen (s. Bd. I, pag. 669).

Für die Darstellung der Farbstoffe (namentlich des Alizarins) ist eine möglichst sorgfältige Reinigung des Anthracens Hauptbedingung. Man verfährt dabei im Allgemeinen nach dem Bd. I, pag. 671–672 angegebenen Verfahren. Da eine

*) 1) LUCK, Ber. 6, pag. 1347. 2) GRÄBE u. LIEBERMANN, Ber. 2, pag. 14; Ann. Supl. 7, pag. 300. 3) Engl. Patent No. 1936 v. 25. Juni 1869. 4) PERKIN, Engl. Patent No. 1948 v. 26. Juni 1869. 5) MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING, Jahresber. 1873. 6) PERKIN, Ber. 9, pag. 281. 7) SCHUNK u. RÖMER, Ber. 9, pag. 379 u. 679. 8) D. Patent No. 17695 v. 14. August 1881. 9) WITT, Ber. 6, pag. 1530 u. 1746. 10) MARKOZNIKOW, Journ. d. russ. Ch. Ges. 1884 (1), pag. 380; LINDOW, ebendasselbst 1884 (1), pag. 271. 11) PROCHOROFF u. O. MILLER, DINGLER'S Journ. 253, pag. 130.

genaue Kenntniss des Anthracengehaltes im Rohanthracen von grosser Wichtigkeit für die Anthracenfarbenindustrie ist, hat man verschiedene analytische Methoden für die Bestimmung dieses Körpers ausgearbeitet.

Gegenwärtig ist die Anthracenbestimmungsmethode von LUCK (1) wohl die allgemein gebräuchliche. Dieselbe basirt auf der Thatsache, dass das Anthracen beim Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig glatt in Anthrachinon übergeht, während alle anderen Kohlenwasserstoffe in Säuren oder wenigstens in alkalilöslliche Verbindungen umgewandelt werden. Das rohe Anthracen besitzt meist einen Reingehalt von 25–30%, während für die Farbstoff-fabrikation meist ein 50proc. Material zur Verwendung kommt.

1. Alizarin (s. Bd. I, pag. 688). Das Alizarin ist wohl der wichtigste Anthracenfarbstoff, und vielleicht derjenige künstliche Farbstoff, welcher in den grössten Mengen consumirt wird.

Die künstliche Darstellung des Alizarins wurde zuerst im Jahre 1869 von GRÄBE und LIEBERMANN (2) ausgeführt. Nachdem diese Chemiker schon früher die Bildung von Anthracen aus dem natürlichen Alizarin beim Glühen desselben mit Zinkstaub nachgewiesen hatten, und dadurch dieser Körper als Derivat des Anthracens erkannt war, bemühten sie sich umgekehrt das Alizarin aus dem Anthracen zu erhalten. Sie erreichten dieses Ziel zuerst durch Schmelzen des Bibromanthrachinons mit Kali.

Noch in demselben Jahre entdeckten GRÄBE und LIEBERMANN im Verein mit CARO (3) die Bildung des Alizarins beim Verschmelzen der Anthrachinonsulfosäure mit Kali. Dieses Verfahren der Alizarindarstellung, welches im Princip das noch heute gebräuchliche ist, wurde fast gleichzeitig von H. PERKIN (4) entdeckt.

Es sind zur künstlichen Darstellung des Alizarins noch andere Methoden vorgeschlagen worden, z. B. Schmelzen des Bichloranthrachinons (2) oder des Nitroanthrachinons (5) mit Kali, doch hat sich keine derselben technisch bewährt.

Lange Zeit war man der Ansicht, dass es die Anthrachinondisulfosäure sei, welche beim Schmelzen in Alizarin übergehe. Diese Ansicht beruhte auf einem Irrthum, denn allein die Monosulfosäure bildet Alizarin, während die Disulfosäure beim Verschmelzen in Isopurpurin und Flavopurpurin übergehen. Diese Thatsache soll bereits im Jahre 1871 einzelnen Technikern bekannt gewesen sein, gelangte jedoch erst im Jahre 1876 durch PERKIN (6) an die Oeffentlichkeit.

Beim Schmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure wird zunächst die Sulfo-gruppe durch Hydroxyl ersetzt, und es bildet sich in erster Phase Oxyanthrachinon. Dieses zeigt jedoch grosse Neigung, sich in der alkalischen Schmelze zu Alizarin zu oxydiren. Gleichzeitig scheint sich jedoch Oxyanthrachinonsulfosäure und sogar Alizarinsulfosäure zu bilden.

Die beiden isomeren Disulfosäuren des Anthrachinons gehen beim Verschmelzen zunächst in die dem Alizarin isomeren Anthraflavinsäure, bezw. Isoanthraflavinsäure über, von welchen die erstere sich durch Oxydation in Flavopurpurin, letztere in Isopurpurin umwandelt (7).

Für die Darstellung des Alizarins im Grossen wird zunächst ein möglichst reines Anthrachinon hergestellt. Zur Darstellung desselben oxydirt man allgemein das Anthracen mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Man wendet meist fünfzigprocentiges Anthracen an, welches namentlich möglichst wenig Carbazol enthalten darf.

Die Oxydation geschieht meist in verbleiten Holzgefässen, in welchen das Gemisch durch direkten Dampf erhitzt werden kann. Wurde möglichst reines Anthracen und ein nicht zu concentrirtes Oxydationsgemisch angewandt, so scheidet sich das Anthrachinon in Form eines zarten,

grauen Pulvers aus, welches durch Waschen von den anhängenden Salzen befreit wird. Man löst das getrocknete Rohanthrachinon in concentrirter Schwefelsäure, und erhält dasselbe durch Fällen mit Wasser im reineren Zustande. Häufig wird dasselbe durch Sublimation noch weiter gereinigt.

Um es in die Monosulfosäure zu verwandeln, muss es mit möglichst starker, rauchender Schwefelsäure (von 40–50% Anhydridgehalt) bei möglichst niedriger Temperatur behandelt werden.

Die Monosulfosäure lässt sich von den gleichzeitig gebildeten Disulfosäuren durch partielle Krystallisation der Natronsalze trennen. Beim Sättigen des Säuregemischs mit Natronlauge scheidet sich das monosulfosaure Natronsalz zuerst aus. Gegenwärtig ist das Verfahren der Sulfonirung derart ausgebildet, dass man vorwiegend Monosulfosäure neben wenig Disulfosäure zu erzeugen im Stande ist.

Wie bereits oben bemerkt, findet beim Verschmelzen der letzteren zunächst eine Substitution der Sulfogruppe durch Hydroxyl, später eine Oxydation des Oxyanthrachinons zu Alizarin statt. Diese Oxydation wurde bei den älteren Alizarinprozessen durch den Luftsauerstoff bewirkt und geschah, wenn der Zutritt desselben ungenügend war, stets auf Kosten eines Theils der Substanz. Man bemühte sich deshalb der Schmelze eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, und nahm den Schmelzprozess in möglichst flachen Gefässen vor.

Seit etwa zehn Jahren ist dieses Verfahren verlassen. Man ersetzt jetzt die Wirkung der athmosphärischen Luft durch Hinzufügung von Oxydationsmitteln (Kaliumchlorat) und nimmt das Schmelzen in geschlossenen Druckgefässen vor. Das Schmelzen unter Druck hat ausserdem den Vortheil, dass man die Temperatur beliebig reguliren kann, selbst wenn die Schmelze stark wasserhaltig ist, während dieselbe in offenen Gefässen eine grössere Concentration besitzen musste, um die nöthige Temperatur zu erreichen. Der Alizarinschmelzprozess hat sich dadurch in ein Erhitzen mit sehr concentrirter Natronlauge unter Druck verwandelt.

Man bringt in einen mit Rührer versehenen horizontalen cylindrischen Eisenkessel 1 Thl. anthrachinonmonosulfosaures Natron mit ca. 3 Thn. Natronhydrat, fügt eine gewisse Menge Wasser und chloresaures Kali hinzu, und erhitzt mehrere Tage lang auf 180–200°.

Die Schmelze wird darauf in Wasser gelöst, und das Alizarin durch Zersetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Salzsäure gefällt. Man wäscht dasselbe gut aus, und bringt es in Form einer zehn- bis zwanzigprocentigen Paste in den Handel. Zur Beurtheilung des Werthes der Handelswaare bestimmt man den Trocken- und Aschengehalt und nimmt schliesslich eine Probefärbung damit vor.

Man unterscheidet blautichiges und gelbstichiges Alizarin. Während ersteres ziemlich reines Alizarin ist, enthält letzteres die beiden Trioxanthrachinone: Isopurpurin und Flavopurpurin. Das Alizarin fixirt sich zwar direkt auf Wolle, diese Färbung besitzt jedoch einen schwachen gelbrothen Ton, wie er den Lösungen des freien Alizarins eigen ist. Für die Färberei ist dieselbe ohne Werth, und das Alizarin kommt hier nur in Form seiner lebhaft gefärbten Lacke, namentlich des Thonerde-, Eisen- und Chromoxydlackes zur Verwendung. Seine Hauptanwendung findet es in der Baumwollfärberei und Druckerei.

Je nach der Natur der Metallsalze, welche als Beizen benutzt werden, bildet es ganz verschiedene gefärbte Lacke, so ist z. B. der Thonerdelack roth, der Eisenlack violett und der Chromlack bräunlich violett gefärbt. Für das Färben mit Alizarin wird letzteres nicht in Lösung gebracht, sondern nur möglichst fein im Färbebad suspendirt. Bringt man in dieses Bad ein gebeiztes Zeug und erhitzt, so vereinigt sich das Alizarin allmählich mit dem auf der Zeugfaser befindlichen Metalloxyden zu dem betreffenden gefärbten Lack. Man druckt häufig auf Kattun Muster mit verschiedenen metallischen Beizen (essigsäure Thonerde-Eisen- oder Chromoxyd) und erhält dann in einem Alizarinbade Muster, welche je nach der Natur der Beize eine verschiedene Färbung zeigen. Für den Zeugdruck wird das Alizarin in Form der Paste gleichzeitig mit der Beize aufgedruckt und durch Dämpfen auf dem Zeuge befestigt.

In der Alizarinfärberei werden eine grosse Anzahl von oft rein empirischen Handgriffen benutzt, namentlich in der Türkischrothfärberei. So erhält man lebhaft scharlachrothe Töne (Türkischroth) auf Thonerdebeize nur mit Hülfe von Oelbeizen. Diese wurden früher in Form eines sehr sauren Olivenöls (Tournantöl) angewandt. Heutzutage benutzt man unter dem Namen »Türkischrothöl« ein Produkt, welches durch Behandlung von Ricinusöl mit Schwefelsäure dargestellt wird und hauptsächlich das Ammoniaksalz der Ricinusölsäuren enthalten soll.

Ueber die Wirkung der Oelbeize ist bis jetzt noch wenig bekannt.

Vermuthlich bildet die Thonerde Doppelverbindungen, welche einerseits Fettsäuren andererseits Alizarin enthalten und denen eine lebhaft rothe Farbe zukommt.

Die Türkischrothfärberei ist ein sehr complicirter Process, bei welchem Kuhkothbäder und ähnliche Manipulationen, von bis jetzt noch nicht erklärter Wirkung, zur Anwendung kommen.

Die mit Alizarin erzeugten Färbungen zeichnen sich durch grosse Echtheit aus. Sie widerstehen sowohl der Seife als der Behandlung mit Chlorkalk, und sind fast unempfindlich gegen das Licht.

2. Nitroalizarin (Bd. I, pag. 690).

Die β -Verbindung, welche für die Färberei die allein wichtige ist, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure (Untersalpetersäure?) auf Alizarin. Für ihre technische Darstellung suspendirt man das Alizarin gewöhnlich in Nitrobenzol oder auch in Eisessig und leitet salpetrigsaure Dämpfe (aus Stärke und Salpetersäure entwickelt) ein.

Das Nitroalizarin erzeugt auf Thonerdebeize Orange, auf Eisenbeize ein rothes Violett. Es findet in der Färberei und Druckerei Verwendung und dient ausserdem als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Alizarinblaus.

3. Purpurin (Bd. I, pag. 693).

Das Purpurin hat wegen seines hohen Preises nur beschränkte Verwendung gefunden. Es wurde meist nach dem Verfahren von DE LALANDE durch Oxydation des Alizarins mit Braunstein oder Arsensäure dargestellt. Auf Thonerdebeize erzeugt es ein schönes scharlachartiges Roth.

4. Isopurpurin (Bd. I, pag. 693).

Wird durch Verschmelzen der β -Anthrachinondisulfosäure mit Aetznatron und chloresurem Kali dargestellt. Es ist wie das Folgende im gelbstichigen Alizarin enthalten, wird jedoch auch für sich als Farbstoff dargestellt, und kommt dann als Paste in den Handel. Es erzeugt auf Thonerdebeizen ein Roth, welches etwas gelbstichiger ist, als das mit Alizarin erzeugte. Der Eisenlack besitzt eine grauviolette Farbe und ist für die Färberei von geringem Werth.

5. Flavopurpurin (Bd. I, pag. 694).

Entsteht aus der α -Anthrachinondisulfosäure beim Schmelzen mit Natron bei höherer Temperatur.

Auf Thonerdebeize erzeugt es ein sehr gelbstichiges Roth, auf Eisenbeize ein rothes Violett.

Das Flavopurpurin findet hauptsächlich für die Druckerei Verwendung, während sich die Anwendung des Isopurpurins vorzüglich auf die Färberei erstreckt.

Die Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure, welche ebenfalls beim Verschmelzen der beiden Anthrachinondisulfosäuren bei niedriger Temperatur und unter Ausschluss oxydierender Einwirkung entstehen, kommen häufig als Begleiter der Vorigen sowie des künstlichen Alizarins vor. Da sie für die Färberei werthlos sind, sucht man ihre Bildung möglichst zu vermeiden.

6. Alizarinblau (s. Bd. I, pag. 690). Das Alizarinblau wird technisch durch Erhitzen des β -Nitroalizarins mit Glycerin und Schwefelsäure dargestellt. Thonerdebeize färbt es mit violetter, Eisenbeize mit blauer Farbe an. Das Alizarin-

blau hat die Erwartungen, welche man von seiner technischen Verwendung als Farbstoff hegte, nicht befriedigt. Es scheint, als ob die Schwierigkeiten, welche sich mit seiner Application auf der Zeugfaser verbinden, zu bedeutend sind.

Diese Schwierigkeiten sind einigermaassen überwunden worden durch die Herstellung einer Verbindung des Farbstoffs mit saurem schwefligsaurem Natron. Diese Verbindung, welche durch einfaches Lösen des Alizarinblaus in concentrirter Natriumbisulfittlösung entsteht, wird beim Erhitzen unter Abscheidung von Alizarinblau zersetzt. Man druckt dieselbe mit Eisen-, Thonerde- oder Chromoxydsalzen gemengt auf. Durch Dämpfen der bedruckten Zeuge wird das Alizarinblau in Freiheit gesetzt, und fixirt sich jetzt in Form seines Metallacks auf der Faser. Diese Bisulfittverbindung kommt unter der Marke Alizarinblau S in den Handel (8).

Anhang zu den organischen Farbstoffen.

Durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf alle möglichen organischen Substanzen (Sägemehl, Kleie, Faeces) bei ziemlich hoher Temperatur erhielten CROSSANT und BRETONNIÈRE (9) eigenthümliche schwefelhaltige Farbstoffe. Dieselben sind saurer Natur, lösen sich in Alkalien und werden daraus durch Säuren abgeschieden. Die Körper besitzen die Eigenschaft, Baumwolle direkt anzufärben, sie bilden jedoch auch mit vielen Metallsalzen schwer lösliche Lacke, deren Nüance je nach der Natur des Metalls verschieden, in allen Fällen aber ein unbestimmtes Grau oder Braun ist. Trotz ihres unangenehmen Geruchs finden die Produkte einige Verwendung in der Färberei. Man färbt die Baumwolle direkt im alkalischen Bade. Durch eine Passage von verdünnter Säure, Kaliumbichromat oder Kupfersulfat erhielt man verschieden nüancirte, sehr licht- und seiferechte Färbungen.

Der auf ungebeizter Baumwolle fixirte Körper besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, ähnlich wie die Gerbsäure, das Auffärben basischer Farbstoffe zu vermitteln, mithin selbst wie eine Beize zu wirken.

Fuchsin, Methylenblau, Malachitgrün etc. fixiren sich leicht auf der mit obigen Körpern gefärbten Baumwolle und können daher als Nüancierungsmittel dienen.

Die Produkte kommen unter dem Namen *Cachou de Laval* in den Handel. E. KOPP (9) erhielt ähnliche Produkte durch Schmelzen von Natriumacetat mit Schwefel.

Mit dem Namen Kanarin wird ein Produkt bezeichnet, welches durch Behandlung von Rhodankalium mit Kaliumchlorat und Salzsäure oder mit Brom entsteht. Dasselbe ist vielleicht identisch mit dem bereits von LIEBIG und von WÖHLER untersuchten Pseudosulfoeyan (vergl. d. Art. Cyanverbindungen).

Das Kanarin färbt aus seiner alkalischen Lösung Baumwolle ohne Beize an. Die erzielten Färbungen sind schön gelb und ziemlich beständig (10, 11).

Das auf Baumwolle fixirte Kanarin zeigt eine ähnliche Verwandtschaft zu den basischen Anilinfarbstoffen, wie die zuletzt beschriebenen Schwefelkörper (11).

In der Färberei findet der Körper eine beschränkte Verwendung.

R. NIETZKI.

Fermente,*) Enzyme. Die Vorstellung von »Fermenten« oder von Körpern, welche in Berührung mit anderen eine Umwandlung, Gährung, Gasentwicklung etc.

*) Abkürzung: Th. J. = MALY's Jahresbericht üb. die Fortschritte d. Thierchemie (Wiesbaden). 1) W. KÜHNE, *Unters. phys. Inst., Heidelberg* 1 (1878), pag. 291. 2) C. FLÜGGE, *Handbuch der Hygiene und Gewerbekrankheiten* von PETTENKÖFER u. ZIEMSEN, I. Th., 2. Abth., Leipzig 1883.

hervorbringen, ist eine sehr alte, und spielte namentlich im Zeitalter der Alchemie eine grosse Rolle. Als »Fermentatio« wurden daher in jener älteren Zeit die

- 3) v. WITTICH, PFLÜGER's Arch. 2 (1869), pag. 193. 4) DUHRNFAUT, Compt. rend. 23 (1845), pag. 38; Ann. chim. phys. [3] 21 (1847), pag. 169. 5) CL. BERNARD, Compt. rend. 28 (1849), pag. 249. 6) BERTHELOT, Compt. rend. 50 (1860), pag. 980. 7) BECHAMP, Compt. rend. 59 (1864), pag. 496; 58, pag. 601. 8) LIEBIG, Ann. 153 (1870), pag. 7. 9) HOPPE-SEYLER, Ber. 4 (1871), pag. 810. 10) DONATH, Ber. 8 (1875), pag. 795. 11) A. MAYER, BIEDERMANN's Centralbl., Jahrg. 11 (1882), pag. 706. 12) BARTH, Ber. 11 (1878), pag. 474. 13) A. MAYER, die Lehre von den chem. Fermenten (Heidelberg 1882). 14) KJELDAHL, Th. J. 11 (1881), pag. 448. 15) E. SALKOWSKI, Th. J. 7, pag. 286. 16) NASSE, PFLÜGER's Archiv 11, pag. 138. 17) DUMAS, Compt. rend. 75 (1872), pag. 295. 18) A. MAYER, Landw. Versuchsst. 16, pag. 281. 19) NASSE, PFLÜGER's Archiv 15, pag. 471. 20) MORITZ, Landw. Jahrb. (1884), pag. 929. 21) F. FALK, DU BOIS-REYMOND's Arch. (1882), pag. 187. 22) DASTRE, Compt. rend., Bd. 96 (1883), pag. 932. 23) SACHSSE, Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate etc. (Leipzig 1877), pag. 131. 24) GAYON, Compt. rend. 86 (1878), pag. 52. 25) BOURQUELOT, Compt. rend. 97 (1883), pag. 1000, 1322. 26) LEUBE, VIRCHOW's Arch. 88 (1882), pag. 222. 27) LEUBE, Medic. Centralb. (1868), pag. 289. 28) v. WITTICH, PFLÜGER's Archiv 2 (1869), pag. 193. 29) PASCHUTIN, Th. J. 1, pag. 304. 30) HORACE T. BROWN u. JOHN HERON, Ann. 204, pag. 228. 31) VELLA, Th. J. 11, pag. 300. 32) ERKENMEYER u. v. PLANTA, BIEDERMANN's Centralbl. 7 (1875), pag. 27. 33) PAYEN u. PERSOZ, Ann. chim. phys. 53 (1833), pag. 73; 56 (1834), pag. 337. 34) ZULKOWSKI, Th. J. 8, pag. 356. 35) O. LÖW, PFLÜGER's Archiv 27 (1882), pag. 203. 36) KRAUCH, Landw. Versuchsst. 23 (1879), pag. 77. 37) HORACE T. BROWN u. JOHN HERON, Ann. 199 (1879), pag. 165. 38) KJELDAHL, Th. J. 9, pag. 381. 39) HÜPPE, Th. J. 11, pag. 446. 40) DETMER, Zeitschr. phys. Chem. 7, pag. 1. 41) BASWITZ, Ber. 11, pag. 1443; Ber. 12, pag. 1827. 42) O'SULLIVAN, Bot. Jahresber. 4 (1876), pag. 785. 43) MÄRCKER, Landw. Versuchsst. 23, pag. 69. 44) MUSCULUS u. v. MERING, Zeitschr. phys. Chem. J. 2, pag. 403. 45) v. MERING, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 185. 46) BRÜCKE, Th. J. 2 (1872), pag. 25. 47) BERZELIUS, Lehrbuch 3, Aufl. 9 (1840), pag. 218. 48) LEUCHS, GMELIN 8, pag. 19. 49) MIALHE, Compt. rend. 20 (1845), pag. 954, 1485. 50) GRÜTZNER, PFLÜGER's Arch. 12 (1876), pag. 285. 51) COHNHEIM, VIRCHOW's Arch. Bd. 28 (1863), pag. 241. 52) BERNARD, Leçons de Physiologie Bd. 2 (1856), pag. 263. 53) LENZ, vergl. BIDER u. SCHMIDT, Die Verdauungssäfte (Mitau u. Leipzig 1852), pag. 248. 54) F. FALCK, VIRCHOW's Archiv 84 (1881), pag. 119. 55) PASCHUTIN, REICHERT's Archiv (1871), pag. 305; Centralbl. f. d. med. Wiss. 1870, pag. 564, 578. 56) HAMMARSTEN, Th. J. 1 (1871), pag. 187. 57) SOLEKA, Th. J. 8, pag. 235. 58) PFEIFFER, Th. J. 14, pag. 278. 59) CHITTENDEN u. GRISWOLD, Th. J. 11, pag. 268. 60) LANGLEY, Th. J. 11, pag. 295. 61) NYLÉN, Th. J. 12, pag. 241. 62) LANGLEY u. EVES, Th. J. 13, pag. 256. 63) CHITTENDEN u. ELY, Th. J. 12, pag. 242. 64) PLUGGE, PFLÜGER's Archiv 5, pag. 550. 65) ZAPOLSKI, Th. J. 1, pag. 309. 66) CROOKES, citirt sub 64. 67) STENBERG, Th. J. 5, pag. 292. 68) FIECHTER, Th. J. 5, pag. 269. 69) WATSON, Th. J. 9, pag. 196. 70) MUSCULUS u. GRUBER, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 177. 71) DASTRE, Compt. rend. 96 (1883), pag. 932. 72) SEEGEN, PFLÜGER's Archiv 19, pag. 106. 73) VALENTIN, Lehrbuch d. Physiologie des Menschen, I. Bd. (Braunschweig 1844), pag. 340. 74) BOUCHARDAT u. SANDRAS, Compt. rend. 20 (1845), pag. 1085. 75) COHNHEIM, VIRCHOW's Archiv, Bd. 28 (1863), pag. 251. 76) HÜFNER, J. f. pr. Chem. (N. F.), Bd. 5 (1872), pag. 372. 77) WILLIAM ROBERTS, Th. J. 11, pag. 290; Proceed. roy. soc. 32 (1881), pag. 145. 78) C. SCHMIDT u. KRÖGER, LIEBIG's Ann. 92, pag. 33. 79) PASCHUTIN, DU BOIS-REYMOND's Arch. (1873), pag. 382; (1871) pag. 305. 80) SCHÄFER u. BÖHM, Th. J. 2, pag. 363. 81) BROWN u. HERON, Ann. 204, pag. 228. 82) HOPPE-SEYLER, Physiologische Chemie (Berlin 1881), pag. 275. 83) v. WITTICH, PFLÜGER's Archiv 7 (1873); pag. 28. 84) CL. BERNARD, Compt. rend. 85 (1877), pag. 519. 85) ABELES, Th. J. 6, pag. 271. 86) PLOSZ u. TIEGEL, PFLÜGER's Arch. 6, pag. 249; 7, pag. 391. 87) E. KÜLZ, PFLÜGER's Archiv 24 (1881), pag. 52. 88) ELLENBERGER u. HOFMEISTER, Th. J. 12, pag. 501. 89) LIEBIG u. WÖHLER, Ann. 22, pag. 17. 90) ROBIQUET, Ann. 28, pag. 289. 91) ORTLOFF, Archiv d. Pharmacie, Bd. 48, pag. 16. 92) BULL, Ann. 69 (1849), pag. 145. 93) AUG. SCHMIDT,

verschiedenartigsten Erscheinungen bezeichnet, besonders aber solche, welche mit Aufbrausen, Gasentwicklung, Schäumen, scheinbarem Sieden verbunden waren.

- HOPPE-SEYLER, *Physiyl. Chemie*, pag. 114. 94) SCHÜTZENBERGER, *Die Gährungserscheinungen* (Leipzig 1876, pag. 269. 95) WILL u. KÖRNER, *Ann.* 119, pag. 376; 125, pag. 257. 96) BUSSY, *Ann.* 34, pag. 223. 97) LUDWIG u. LANGE, *Zeitschr. d. Ch.* 3, pag. 430 u. 577. 98) MARCUS u. PINET, *Th. J.* 13, pag. 416. 99) NASSE, *Th. J.* 14, pag. 78. 100) EBERLE, GMELIN 8, pag. 26. 101) SCHWANN, *POGG. Ann.* 38 (1836), pag. 358. 102) WASSMANN, GMELIN 8, pag. 26. 103) FRERICHS, GMELIN 8, pag. 26. 104) BIDDER u. SCHMIDT, *Die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel* (Mitau u. Leipzig 1852), pag. 45. 105) BRÜCKE, *Wien. Akad. Ber.* 43, II. Abth. (1861), pag. 601. 106) v. WITTICH, *PFLÜGER's Archiv d. Physiologie: a) II.* (1869), pag. 193; b) III. (1870), pag. 339; c) V. (1772), pag. 435; d) VII. (1773), pag. 18. 107) STUTZER, *Journ. f. Landw.*, 29. Jahrg. (1881), pag. 478. 108) EBSTEIN u. GRÜTZNER, *PFLÜGER's Archiv* 8 (1873), pag. 122. 109) FICK, *Th. J.* 1, pag. 189. 110) HAMMARSTEN, *Th. J.* 3, pag. 160. 111) WOLFF-HÜGEL, *PFLÜGER's Archiv* 7 (1873), pag. 188. 112) GRÜTZNER, *PFLÜGER's Archiv* 8 (1874), pag. 452. 113) FINKLER, *PFLÜGER's Archiv* 14 (1877), pag. 128. 114) EBSTEIN u. GRÜTZNER, *PFLÜGER's Archiv* 6, pag. 1. 115) A. MAYER, *Zeitschr. f. Biologie* 17, pag. 351. 116) PETIT, *Th. J.* 10, pag. 308. 117) GRÜTZNER, *PFLÜGER's Archiv* 12 (1876), pag. 299. 118) WALBERG, *PFLÜGER's Archiv* 22 (1880), pag. 291. 119) WASSILIEFF, *Zeitschr. phys. Chem.* 6, pag. 112. 120) SCHÄFER u. BÖHM, *Th. J.* 2, pag. 363. 121) HOPPE-SEYLER, *Physiol. Ch.* (Berlin 1881), pag. 233. 122) CATILLON, *Th. J.* 7, pag. 280. 123) KÜHNE, *Verhandl. d. naturhist. med. Ver., Heidelberg* (N. S.) 1 (1877). 124) KÜHNE, *Ebendasselbst.* 125) BIDDER u. SCHMIDT, *Die Verdauungssäfte etc.* (Mitau u. Leipzig 1852), pag. 85. 126) WAWRINSKY, *Th. J.* 3, pag. 175. 127) HOPPE-SEYLER, *Physiol. Chemie* (Berlin 1881), pag. 230. 128) KÜHNE, *Physiol. Chemie* (Leipzig 1868), pag. 40. 129) RICHET, *Compt. rend.* 98 (1884), pag. 682. 130) BRÜCKE, *Ber. Wien. Akad. d. Wiss., Bd. 43, II. Abth.* (1861), pag. 618 u. 622. 131) GRÜTZNER, *PFLÜGER's Archiv* 12 (1876), pag. 285. 132) MUNK, *Th. J.* 6, pag. 270. 133) MURISIER u. FICK, *Th. J.* 3, pag. 162. 134) HOPPE-SEYLER, *Th. J.* 6, pag. 169. 135) RICHET u. MOURRUT, *Compt. rend.* 90 (1880), pag. 879. 136) STIRLING, *Journ. of anat. physiol.* 18 (1884), pag. 426. 137) HAMMARSTEN, *Th. J.* 5, pag. 164. 138) LANGENDORFF, *Du Bois' Archiv, phys. Abth.* (1879), pag. 95. 139) LANGLEY, *Th. J.* 11, pag. 273. 140) *Bot. Jahresber.* 2 (1874), pag. 948. 141) RAY, *Th. J.* 4, pag. 259. 142) PECKOLT, *Bot. Jahresber.* 1879, pag. 392. 143) WURTZ u. BOUCHUT, *Compt. rend.* 89 (1879), pag. 425. 144) WURTZ, *Compt. rend.* 90 (1880), pag. 1379; 91 (1880), pag. 787. 145) WITTMACK, *Bot. Ztg.* 1878, No. 34 u. 35. 146) POLAK, *Th. J.* 12, pag. 254. 147) HANSEN, *Th. J.* 14, pag. 281. 148) RICHET, *Th. J.* 14, pag. 359. 149) KRUCKENBERG, *Unters. phys. Inst., Heidelberg* 1, 2 (1878—1882). 150) JOUSSET, *Compt. rend.* 82, pag. 97 und pag. 461. 151) PLATEAU, *Compt. rend.* 82, pag. 340; 83, pag. 545, 566. 152) BONARDI, *Zool. Jahresber., III. Abth.* (1883), pag. 31. 153) GORUP-BESANEZ, *Ber.* 7 (1874), pag. 1478. 154) KOSMANN, *Compt. rend.*, Bd. 81 (1875), pag. 406. 155) BRASSE, *Compt. rend.* 99 (1884), pag. 878. 156) BARANETZKI, *Bot. Jahresber.* 1 (1878), pag. 552. 157) DUQUESNEL, *Bull. de Thérap.* 87, pag. 20 (citirt sub No. 36). 158) GORUP-BESANEZ und WILL, *Ber.* 8, pag. 1510. 159) VAN DER HARST, *BIEDERMANN's Centralbl. J.* 7 (1878), pag. 582. 160) GORUP-BESANEZ u. WILL, *Bot. Jahresber.* 5 (1876), pag. 866. 161) CL. BERNARD, *Leçons de physiologie II.* (Paris 1856), pag. 440. 162) CORVISART, *Compt. rend.* 44 (1857), pag. 720; Bd. 49, pag. 43; 52, pag. 385. 163) DANILEWSKI, *VIRCHOW's Archiv* 25 (1862), pag. 279. 164) W. KÜHNE, *Verhandl. Naturhist. Med. Ver.* (N. S.), Heidelberg, Bd. I, II, III. 165) HÜFNER, *Journ. pr. Chem.* (N. F.) 5 (1872), pag. 372. 166) EWALD u. KÜHNE, *Verhandl. Naturhist. Med. Ver.*, Heidelberg 1, 5. Heft. 167) NENCKI, *Ber.* 6, pag. 1593. 168) KÜHNE, *VIRCHOW's Archiv* 39 (1867), pag. 130; *Lehrbuch*, pag. 119. 169) LINDBERGER, *Th. J.* 13, pag. 280. 170) WEISS, *VIRCHOW's Archiv* 68 (1876), pag. 413. 171) MAYS, *Unters. phys. Inst., Heidelberg* 3 (1880), pag. 378. 172) BAGINSKY, *Zeitschr. phys. Chem.* 7, pag. 209. 173) KÜHNE u. CHITTENDEN, *Zeitschr. f. Biologie*, 19. Bd., pag. 159. 174) J. G. OTTO, *Zeitschr. physiol. Chem.* 8, pag. 129. 175) KRUCKENBERG, *Th. J.* 14, pag. 321. 176) HÜFNER, *Journ. pr. Chem.* (N. F.) 10, pag. 1. 177) KUNKEL, *Th. J.* 4, pag. 274. 178) SALOMON, *Ber.* 11, pag. 574. 179) HEIDENHAIN,

Dahin zählen alle jene Vorgänge, die wir heute als Gährungs- und Fäulnisprocesses bezeichnen, selbst Vorgänge der Verdauung, Blutbildung wurden von den Jatrochemikern in Beziehung zu einer »Fermentation« gebracht. Später erst fing man an, verschiedene Hauptgruppen von Fermentationserscheinungen von einander zu sondern, und über die Ursächlichkeit derselben zu speculiren.

BECHER trennt schon Gährungserscheinungen von der Fäulnis und behauptet, der ersteren seien nur süsse Flüssigkeiten fähig. Von STAHL rührt die Idee, die in LIEBIG'S Gährungstheorie sich verjüngte, dass ein in Fäulnis begriffener Körper einen anderen noch nicht faulenden ins Verderben hineinziehen, dass also die innere Bewegung einer solchen Substanz sich auf die Masse einer anderen übertragen könne. Ein Schüler STAHL'S, BOERHÄVE lehrt, nur Vegetabilisches erleide Gährung, thierische Stoffe seien bei ihrer Zersetzung der Fäulnis unterworfen, und zu LAVOISIER'S Zeit hatte eine Eintheilung in geistige, saure und faulige Gährung allgemeine Bedeutung gewonnen.

Als Gährungserreger kannte man nur einen Schaum, Teig oder Niederschlag, in welchem die geheime Kraft verborgen war, ohne dass man das Wesen der wirksamen Substanz näher kannte.

In dem mit LAVOISIER beginnenden Zeitalter der Chemie, war es besonders die geistige Gährung, welche näher erforscht und erörtert wurde, und auf dem Boden dieser Discussion entwickelten und klärten sich mehr und mehr die Begriffe über Gährung und Fermente.

Hier bleibt nur zu erörtern, welche Thatsachen es waren, die zu dem modernen Begriff der löslichen oder chemischen Fermente (Enzyme) führten.

Dahin gehört vor Allem die hochwichtige Entdeckung, welche zuerst von CAGNIARD DE LATOUR, unabhängig von ihm auch von SCHWANN und KÜTZING gemacht wurde, dass das Ferment der geistigen Gährung oder die Hefe ein niederer Organismus ist, der sich durch Sprossung oder Sporenbildung fortpflanzt. Diese Entdeckung wurde dann insbesondere durch die fundamentalen

- PFLÜGER'S Archiv 10 (1875), pag. 557. 180) PODOLINSKI, PFLÜGER'S Archiv 13 (1876), pag. 422. 181) LANGENDORFF, DU BOIS' Archiv f. Anat. u. Phys. (1879), pag. 1. 182) BLANCHARD, Compt. rend. 96 (1883), pag. 1241. 183) FLEISCHMANN, Molkereiwesen (Braunschweig 1875), pag. 735. 184) DESCHAMPS, DINGLER'S polyt. Journ., Bd. 78 (1840), pag. 445. 185) SIMON, BERZELIUS' Jahresber. 1839, pag. 714. 186) v. LIEBIG, Chem. Briefe 1844, pag. 178. 187) SOHNLEIT, Journ. f. pr. Chem. (N. F.) 6 (1872), pag. 29. 188) W. HEINTZ, Journ. pr. Chem. (N. F.) 6 (1872), pag. 374. 189) HAMMARSTEN, Th. J. 2, pag. 118; BIEDERMANN'S Centralbl. 8, pag. 60. 190) ERIENMEYER, Th. J. 5, pag. 267. 191) SOHNLEIT, Milchztg., redig. v. PETERSEN, 1877, No. 37 u. 38. 192) A. MAYER, Milchztg., Bd. 10 (1881), No. 2, 3, 4, 6. 193) HAMMARSTEN, Th. J. 7, pag. 158. 194) KRÖGER, vergl. HOPPE-SEYLER, Physiol. Chemie (1881), pag. 262. 195) SCHREINER, Th. J. 8, pag. 146. 196) MUSSO, Th. J. 9, pag. 19. 197) ROBERTS, Proceed. roy. soc. 29 (1879), pag. 157 (Th. J. 9, pag. 224). 198) LEA, Proceed. roy. soc. 36 (1883), pag. 55 (Th. J. 13, pag. 417). 199) RAUSCHENBACH, Th. J. 13, pag. 131. 200) M. SCHMIDT, PFLÜGER'S Archiv 6, pag. 413. 201) HAMMARSTEN, PFLÜGER'S Archiv 17, pag. 413; 18, pag. 38; 19, pag. 563. 202) Derselbe, PFLÜGER'S Arch. 18 (1878), pag. 89. 203) GAMGEE, vergl. No. 204 (Journ. of physiol. 2 (1879), pag. 145). 204) LEA u. GREEN, Th. J. 14, pag. 130. 205) GROHMANN, Th. J. 14, pag. 131. 206) FOÁ u. PELLACINI, Th. J. 13, pag. 129. 207) HERTER, Zeitschr. d. Physiol. Chemie 4, pag. 160. 208) BÓKAY, Zeitschr. Physiol. Chemie 1, pag. 157. 209) HEIDENHAIN, PFLÜGER'S Archiv 14, pag. 457. 210) COSTA, Th. J. 2, pag. 225. 211) MUSCULUS, Compt. rend. 82, pag. 333; PFLÜGER'S Archiv 12, pag. 214. 212) WURTZ, Compt. rend. 91, pag. 787. 213) CHANDELON, Ber. 17, pag. 2143 u. 2011. 214) HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. 2, pag. 1019. 215) GRÜTZNER, Th. J. 5, pag. 153.

Arbeiten von PASTEUR tiefer begründet und erweitert. Man hatte somit in der Hefe ein organisirtes Ferment kennen gelernt.

Diese Erfahrung musste allmählich zu einer Unterscheidung zwischen organisirten und nicht organisirten Fermenten führen, da man etwa von 1830 an solche Fermente kennen lernte, welche man in Wasser auflösen und wieder abscheiden konnte, welche also bestimmt nicht von organisirter Natur waren, aber doch wohl charakterisirte Fermentwirkungen in Berührung mit gewissen anderen Stoffen ausübten.

Dahin gehörten das Pepsin, die Diastase, das Invertin und mehrere andere Fermente.

LIEBIG, der heftigste Gegner der PASTEUR'schen Gährungstheorie, hatte auch für die Hefe eine nicht organisirte Natur angenommen, und sie für einen an sich leicht zersetzbaren stickstoffhaltigen organischen Körper erklärt. Nach dem Bekanntwerden mit den PASTEUR'schen Untersuchungen stellte er die organisirte Natur der Hefe nicht in Abrede, hielt aber doch an der eiweissartigen Natur des Fermentes selbst fest, welches in der lebenden Hefe enthalten sei, bei dem Absterben der Hefe zerfalle und ihre Zersetzung auf den Zucker übertrage. Die Gährung wurde also in Beziehung gebracht zu einem in den Hefeorganismen enthaltenen Fermente, und die Hefe selbst erschien hiernach als ein Fermentträger, oder Fermentorganismus, welche Bezeichnung jetzt häufig auch für andere Organismen niederer Art, welche Gährungen, Zersetzungen hervorbringen gebraucht wird.

Die Vorstellung, dass die durch niedere Organismen bewirkten Umwandlungen abhängen von gewissen in ihnen enthaltenen Substanzen, Fermenten, konnte sich besonders auf die, auch von LIEBIG betonte Thatsache stützen, dass sich von den lebenden Hefezellen ein gewisses in Wasser lösliches Ferment trennen lässt (vergl. Invertin), welches zwar nicht Zucker in geistige Gährung versetzt, aber doch eine andere Fermentwirkung der Hefe, die Zerlegung des Rohrzuckers bei geeigneten Temperaturen auszuüben vermag. Ferner spricht zu ihren Gunsten, dass auch die Fermente des Verdauungskanal als Produkte der lebenden Zellen der betr. Drüsen erzeugt werden, um nach ihrer Ausscheidung die ihnen zukommenden Wirkungen im freien Zustande auszuüben. Diese Fermente wurden auch mehr oder weniger rein, jedenfalls aber ohne Spur einer Organisation, isolirt als wasserlösliche, durch Alkohol fällbare, eiweissartige Substanzen. Es ist jedoch bis heute nur geglückt, eine kleine Reihe der von niederen Organismen oder anderen Zellen ausgeübten fermentartigen Wirkungen auf isolirbare Fermente zurückzuführen, und ist die Wahrscheinlichkeit, dass dies noch gelinge z. B. für die geistige und andere Gährungen nur noch als eine sehr geringe zu bezeichnen. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass letztere und ähnliche Wirkungen sich von dem Lebensprocess der Zellen nicht trennen lassen, sondern für jene Organismen einen Theil des Lebens selbst bedeuten. Auch handelt es sich in letzteren Fällen um Vorgänge und Wirkungen ganz anderer Art als jene, welche die bekannten isolirbaren Fermente hervorbringen.

Es ist daher eine Unterscheidung von organisirten und nicht organisirten (oder geformten und ungeformten) Fermenten wohl berechtigt. Da aber die Bezeichnung »Ferment« hierdurch mehrdeutig wird und in Folge eines traditionellen Sprachgebrauchs bereits für solche Organismen, welche Fermentwirkungen hervorbringen (Gährungsferment, Fermentorganismus etc.) üblich ist, so empfiehlt es sich, dem Vorschlage KÜHNÉ's (1) folgend, die löslichen (chemischen) und unge-

formten Fermente in Zukunft als Enzyme zu bezeichnen. Demnach sind die Fermente in des Wortes weiterer Bedeutung folgendermaassen einzutheilen:

A. Organisirte Fermente (Fermentorganismen, geformte Fermente etc.). Dieselben zählen fast alle zu den Mikroorganismen und zwar zu den niederen Pilzen. In der Regel theilt man sie in die folgenden drei Hauptabtheilungen: 1. Die eigentlichen Pilze, besonders Schimmelpilze, 2. Sprosspilze (*Saccharomyces*, *Cryptococcus*), 3. Spaltpilze, *Schizomycetes*, welche u. A. die weitverbreiteten Gattungen *Bacterium*, *Bacillus*, *Micrococcus* umfassen.

Eine nähere Systematik und Beschreibung vergl. C. FLÜGGE (2).

B. Enzyme (ungeformte oder nicht organisirte, auch lösliche und chemische Fermente). Deren Beschreibung vergl. unten.

C. Fermentartig wirkende Körper. Die reine Chemie liefert zahlreiche Beispiele solcher Reaktionen, bei welchen die statthabenden Umsetzungen durch relativ kleine Mengen eines scheinbar an der Reaction unbetheiligten Körpers vermittelt oder doch begünstigt werden. Die Rolle, welche letztere spielen, ist daher eine fermentartige, obgleich sich häufig der Nachweis führen lässt, dass der betreffende Körper sich an den chemischen Reaktionen selbst betheiligt. Das bekannteste Beispiel bildet die Wirkung der Untersalpetersäure bei der Schwefelsäurefabrikation. Wir führen ferner an: die Bildung von Oxamid aus Cyan unter dem Einfluss einer kleinen Menge Aldehyd, die Rolle der Schwefelsäure bei der Aetherbildung, der günstige Einfluss einer kleinen Jodmenge auf das Chloriren von Toluol, Essigsäure, die Rolle des Essigesters bei der Darstellung von Quecksilberäthyl aus Natriumamalgam und Jodäthyl, die Bedeutung der Essigsäure bei der französischen Methode der Bleiweissfabrikation, die Substitution von Chlor durch Jod im Kaliumchlorat bei Gegenwart einer kleinen Menge von freier Chlorsäure resp. Salpetersäure, die Zerlegung von unterchlorigsaurem Natron durch eine kleine Menge Kupfer- oder Cobaltoxyd, die Verwandlung von Marmor in Calciumoxalat durch freie Oxalsäure bei Gegenwart einer kleinen Menge von Nitrat.

Diese Beispiele liessen sich noch weiter vermehren, und gewiss würde man aus der Technik noch zahlreiche ähnliche Fälle hinzufügen können. Wie man sieht, können die verschiedensten Substanzen fermentartig wirken. Die Betrachtung der einzelnen Reaktionen gehört aber nicht hierher, und wir erwähnten diese Fälle nur, weil sie ein theoretisches Interesse haben, indem sie uns lehren, dass bei vielen fermentartig verlaufenden Processen die vermittelnde oder übertragende Substanz doch in bestimmter Weise in den Chemismus der Reaktionen eingreift. Meist beschreibt die betreffende Substanz dabei einen Kreisprocess, indem sie durch eine zweite Reaction wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückgeführt wird, ihre spezifische Wirkung also von Neuem auszuüben vermag.

Beschreibung der Enzyme.

Es kann hier nur die Aufgabe sein, die Fermente der Gruppe B oder die Enzyme näher zu beschreiben, da die Wirkungen der organisirten Fermente den Abschnitten Gährung und Fäulniss angehören.

Unter Enzymen oder ungeformten Fermenten verstehen wir gewisse nach Zusammensetzung und Verhalten gegen Reagentien dem Eiweiss verwandte Substanzen, welchen die Fähigkeit zukommt, bestimmte höhere organische Verbindungen unter geeigneten äusseren Bedingungen zu lösen, zu spalten oder umzuwandeln. Diese Vorgänge tragen das Charakteristische aller fermentativen Prozesse, sofern schon relativ kleine Mengen der Enzyme umgestaltend auf

grössere Massen des betreffenden Substrates einzuwirken vermögen, wobei sie selbst scheinbar ungeändert bleiben, oder ihre Wirksamkeit doch erst nach längerer Zeit einbüßen. Die äusseren Bedingungen bilden einen wichtigen Faktor bei der Wirkung der Enzyme. Es kommt besonders die Temperatur, die Reaction der Flüssigkeit, manchmal die Gegenwart von Salzen etc. in Betracht. Für jedes Enzym existiren gewisse Temperaturgrenzen, innerhalb welchen es allein zu wirken vermag, und ein Temperaturoptimum innerhalb jener Grenzen. Beim Ueberschreiten des Temperaturmaximums beobachtet man häufig eine Schwächung der Fermentwirkung, nachdem die Temperatur wiederum in geeignete Grenzen zurückgeführt ist. Man erreicht schliesslich die Tödtungstemperatur des Enzyms, bei welcher die Lösung desselben nach kurzer Zeit jegliche Fermentwirkung verliert. Im trocknen Zustande ertragen die Fermente eine viel höhere Temperatur als in ihren wässrigen Auflösungen. Dieses Verhalten spricht für die eiweissartige Natur der Fermente und liesse sich die Tödtung durch Wärme vielleicht als eine Art von Coagulation betrachten. Grosse Schwierigkeiten bereiten die Fermente ihrer Reindarstellung. Nur selten ist es gelungen, sie eiweiss- und aschenfrei zu gewinnen. Die älteren Elementaranalysen der Enzyme sind daher sich widersprechend und der Revision bedürftig. Soweit sich bis jetzt erkennen lässt, scheinen die Enzyme meist geringeren Kohlenstoff- und höheren Sauerstoffgehalt als Eiweiss zu besitzen.

Die Darstellung beruht meist auf einer Extraction der Enzyme aus dem betreffenden pflanzlichen oder thierischen Rohmaterial. Als Lösungsmittel dienen Wasser, Salzlösung, verdünnte Salzsäure, insbesondere aber Glycerin, seitdem v. WITTICH (3) uns mit diesem vorzüglichsten Lösungsmittel der Enzyme bekannt gemacht hat. Bei der Anwendung saurer oder alkalischer Lösungsmittel muss man vorsichtig sein und der specifischen Natur der Enzyme Rechnung tragen, da dieselben manchmal durch jene Agentien, sobald deren Concentration einen gewissen Punkt überschreitet, getödtet, resp. unwirksam gemacht werden. Es kann daher hier keine allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Enzyme gegeben, sondern nur auf die nachfolgende specielle Beschreibung verwiesen werden.

Die bekannten Enzyme entstehen als ein Produkt thierischen und pflanzlichen Zellenlebens. Die Erzeugung bestimmter Enzyme scheint eine Funktion gewisser Zellgewebe oder drüsiger Organe zu sein. Manche Beobachtungen (vergl. Pepsin, Trypsin, Lab) machen es wahrscheinlich, dass die Mutterzellen oder Drüsen, welche das Ferment liefern, einen Enzymbildner (Zymogen) enthalten, welches für sich unwirksam, unter geeigneten Bedingungen, z. B. bei Gegenwart verdünnter Salzsäure, das freie Enzym abspaltet. Es erklärt sich hierdurch manche Erscheinung, z. B. die, dass man durch verdünnte Säure aus Magenschleimhaut ein wirksames Extract erzielt als mit reinem Wasser.

Zählen die Enzyme einerseits zu den empfindlichen, leicht veränderlichen Substanzen, und sind sie darin dem Eiweiss ähnlich, so zeigen sie doch unter anderen Bedingungen eine grössere Beständigkeit als dieses. So ist für mehrere Enzyme beobachtet worden, dass sie durch Fäulniss, welche Eiweiss so leicht umwandelt, nur langsam zerstört werden.

Die Substrate, gegen welche die Enzyme sich bisher als wirksam erwiesen haben, zählen zu den Hauptstoffgruppen des Thier- und Pflanzenkörpers oder unserer Nahrungsmittel des gleichen Ursprungs.

Nach der Natur dieser Substrate lassen sich die Enzyme in folgende Hauptgruppen theilen:

- I. Invertirende Enzyme: Invertin.
- II. Saccharificirende (diastatische, amylolytische) Enzyme: Diastase, Ptyalin, Pancreasdiastase.
- III. Glycosid spaltende Enzyme: Emulsin, Myrosin.
- IV. Peptonbildende Enzyme: Pepsin, Papain, Trypsin,
- V. Eiweiss coagulirende Enzyme: Lab, Fibrinferment (Protozym).
- VI. Fett zerlegendes Enzym (im Pancreassaft).
- VII. Ammoniakkbildendes Enzym (im Harn).

I. Invertirende Enzyme.

Dieselben sind charakterisirt durch ihre Wirkung auf Rohrzucker, welchen sie invertiren, d. h. in ein Gemenge von Dextrose und Levulose zerlegen.

Invertin. Dass der Hefe neben ihrer Fähigkeit, die geistige Gährung hervorzurufen, auch ein Invertirungsvermögen zukomme, wurde zuerst 1847 von DUBRUNFAUT (4) angegeben. BERTHELOT (6) zeigte dann, dass sich diese Fermentwirkung der Hefe von dieser selbst trennen und auch mit wässrigen Extracten derselben hervorrufen lässt. Als das wirksame Agens erkannte er eine stickstoffhaltige, in Wasser lösliche Substanz, welche er Ferment glycosique nannte, während BECHAMP (7) die Bezeichnung Zymase wählte. LIEBIG (8) bestätigte diese Beobachtungen und zeigte, dass das Hefenwasser jene Eigenschaften beim Sieden verliere. HOPPE-SEYLER (9) stellte das Enzym zuerst in Form eines löslichen Pulvers dar und empfahl die Hefe vor der Extraction durch Aether zu tödten. Die ersten Elementaranalysen rühren von DONATH (10) her, welcher den Namen »Invertin« wählte.

Bei der Darstellung des Invertins kommt es namentlich darauf an, das Eiweiss der Hefe möglichst unlöslich zu machen, ohne das Invertin selbst zu sehr zu schädigen. Man versetzt Hefe mit dem gleichen Vol. Alkohol, lässt einige Tage stehen, filtrirt ab, zerreibt den Rückstand mit Sand und laugt ihn mit Wasser aus. Aus dem bräunlich gefärbten Filtrat wird das Invertin durch starken Alkohol gefällt. A. MAYER (11) räth, keine zu grossen Mengen von Alkohol anzuwenden, da hierdurch die Fermentkraft des Invertins geschädigt werde.

Wohl das reinste Invertinpräparat wurde von BARTH (12) erhalten aus frischer Presshefe, welche zuerst bei höchstens 40°, besser bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, dann 6 Stdn. auch auf 100—105° erhitzt worden war. Hierauf wurde mit Wasser angerührt, 12 Stdn. bei 40° behandelt, colirt und filtrirt, aus dem Filtrat das Enzym durch die 5—6fache Menge Alkohol (95%) gefällt. Der mit Alkohol gewaschene Niederschlag wurde nochmals gelöst und mit Alkohol gefällt, zuletzt zur Entwässerung noch 10mal mit absolutem Alkohol gewaschen.

So dargestellt, bildete das Invertin eine feinkörnige, nach dem Trocknen im Vacuum schneeweisse, zerreibliche Masse, welche mit Wasser eine schäumende, schwach gelblichbraune Lösung von neutraler Reaction bildet. Das Ferment enthält einen bedeutenden Aschengehalt von ca. 22%, nur aus Phosphaten des Kaliums, Calciums, Magnesiums bestehend. Die Elementaranalysen des aschenfrei berechneten Präparates ergeben im Mittel: C=43.9; H=8.4; N=6; S=0.63; O=41.17.

Die Lösung zeigte folgende Reactionen: Kochen mit Essigsäure und Chlornatrium keine Trübung; verdünnter Kupfervitriol und Natronlauge keine Violettfärbung; Ferrocyanalkalium keine Reaction; Bleiessig, Quecksilberoxydulsalz weisse Niederschläge. Nach diesem Verhalten zeigt das Invertin weder das Verhalten eines Eiweisskörpers, noch eines Peptons, womit eine entferntere Beziehung zu den Eiweisssubstanzen jedoch noch nicht in Abrede gestellt werden kann.

Das Invertirungsvermögen des Enzyms hängt von verschiedenen äusseren Bedingungen ab. Die Menge des in einer bestimmten Zeit umgewandelten Rohrzuckers ist nach A. MAYER (13) innerhalb gewisser Grenzen annähernd propor-

tional der Menge des Fermentes, nach KJELDAHL (14) nur so lange, als der kleinere Theil des Rohrzuckers (bis ca. 40%) umgewandelt ist. Die Inversion, welche eine gegebene Menge des Enzyms bewirkt, ist in den ersten Stunden proportional der Zeit, später verlangsamt sich die Wirkung (13, 14). Mit der Menge des Rohrzuckers steigert sich nach KJELDAHL (14) die Wirkung des Enzyms, bis der Gehalt ca. 20% erreicht, und eine ähnliche Beobachtung wurde von BARTH (12) gemacht.

Die Temperatur ist von grossem Einfluss auf die Wirkung des Invertins. Letztere nimmt mit der Temperatur zu bis zu dem Optimum, von da ab bis zur Tödtungstemperatur.

Die Angaben über das Temperaturoptimum differiren für verschiedene Präparate. KJELDAHL (14) fand für Unterhefe ein Optimum bei 52–53°, für Oberhefe bei 56° (13), ein Aufhören der Wirkung bei 70°. Dagegen beobachtete A. MAYER (13) für Invertinlösung aus Presshefe ein Optimum bei 31°, für verschiedene Invertinpräparate derselben Hefesorte aber fand er dasselbe stark differierend. Er vermuthet eine Beziehung zwischen Optimum und Tödtungstemperatur derart, dass ersteres mit der letzteren steigt und fällt. Für die meisten von ihm benutzten Invertinpräparate wurde eine Tödtungstemperatur von ca. 52° beobachtet.

Trocknes Invertin kann auf 100° erhitzt werden, ohne seine Fermentkraft einzubüssen (13), nach SALKOWSKI (15) sogar bis auf 160°.

Wenn man eine unthätige Invertinlösung auf Temperaturen längere Zeit erwärmt, welche noch unterhalb der Tödtungstemperatur z. B. bei 45° liegen, so tritt bereits eine Schwächung des Inversionsvermögens ein (13).

Salze wirken bald fördernd, bald hemmend auf die Fermentkraft des Invertins. Nach NASSE (16) wirkt besonders Chlorkalium hemmend, Ammoniumsalze selbst bei höherer Concentration beschleunigend. Eine Störung bewirkt Borax (14, 17), besonders schädlich sind Quecksilbersalze ($HgCl_2$) und Alkalien. Geringe Mengen von Säure begünstigen, grössere Mengen beeinträchtigen die Wirkung des Enzyms (14). Alkohol schädigt die Fermentkraft (vergl. oben). In Lösungen von Invertin, welche mit so viel Alkohol versetzt waren, dass keine Fällung eintrat, zeigt sich die Tödtungstemperatur um 10° erniedrigt; Glycerin äusserte sich im entgegengesetzten Sinne (13). Eine hemmende Wirkung des Alkohols wurde auch von MORITZ (20) beobachtet. Chloroform (13), Blausäure (18) scheinen die Wirksamkeit des Enzyms nicht zu beeinflussen. Durchleiten von Sauerstoff, Kohlenoxyd hob nach NASSE (19) die Inversion auf, Wasserstoff und Luft erniedrigten dieselbe im Vergleich mit kohlenurem Gas. Gegen Fäulniss verhält sich Invertin sehr resistent (13, 21).

Dieses Enzym wirkt auch invertirend auf Milchzucker (22), ist dagegen ohne Einfluss auf Maltose (14) und Inulin (23).

Anderweitiges Vorkommen invertirender Enzyme:

Nach GAYON (24) wandeln auch gewisse Schimmelpilze, doch nicht alle Species, den Rohrzucker um, wie *Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger* (25), Torulaceen PASTEUR's. Verschiedene Mucorineen zeigten dagegen kein solches Vermögen. Ueber das Vorkommen in Blättern, Blüten bei *Robinia pseudoacacia* und *viscosa*, *Papaver Rhoeas*, Rosen und *Bougainvillea* vergl. BECHAMP (7).

Nach LEUBE (26) besitzt der Magensaft Gesunder und Kranker ein Inversionsvermögen, welches nicht allein durch den Säuregrad desselben erklärt werden kann. Ueber die invertirenden Wirkungen der Darmschleimhaut und des Darmsaftes, vergl. LEUBE (27), v. WITTICH (28), PASCHUTIN (29), HORACE T. BROWN und JOHN HERON (30), VELLA (31). Das Extract BRUNNER'scher und LIEBERKÜHN'scher Drüsen war nach COSTA (210) unwirksam. Ueber invertirende Wirkung des Glycerinextractes verschiedener Körpertheile der Bienen vergl. ERLIENMEYER und v. PLANTA (32); der Kiefernpollen ebendasselbst.

II. Saccharificirende Enzyme.

Diastase (Malzdiastase), das in der keimenden Gerste sich bildende Enzym, welches Stärkekleister in Zuckerarten umwandelt, wurde 1833 entdeckt von PAVEN

und PERSOZ (33). Es wurde von ihnen durch Fällung des wässrigen Malzextractes mit Weingeist als eine stickstoffhaltige weisse amorphe Substanz erhalten, von welcher 1 Thl. 2000 Thle. Amylum umzuwandeln vermochte.

Zur Darstellung extrahirt ZULKOWSKI (34) grob geschrotetes Malz mit Weingeist von 96°, rührt den Rückstand mit conc. Glycerin zu einem Brei an und filtrirt nach 8—12 Tagen durch Wollenmousselin. Nach dem Verdünnen mit 1—2 Thlen. Wasser wird noch durch Papier filtrirt und gleich in Alkohol, der mit Aether versetzt ist, einfließen gelassen. Die Diastase scheidet sich in weissen Flocken aus, sie wird mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Nach nochmaligem Lösen und Fällern mit Alkohol wurde ein Präparat erhalten, das weder Eiweiss- noch Peptonreactionen zeigte.

Ueber Darstellung der Diastase vergl. ferner LÖW (35), KRAUCH (36). KRAUCH empfiehlt zur Darstellung einer möglichst reinen Diastase besonders eine von DUQUESNEL (157) herührende Methode. Es wird nach derselben Malz mit 2 Thlen. Wasser bei 30° eine Stunde lang digerirt, schnell abgepresst, dann im vorerwärmten Wasserbad auf 70° erhitzt, wo coagulirten Albumin filtrirt, mit dem 6—7fachen Vol. absoluten Alkohols gefällt. Die abfiltrirte Diastase wird nochmals gelöst und gefällt. Zweckmässig ist, die von Malz abgepresste Flüssigkeit schon vor dem Erhitzen von beigemengter Stärke abzufiltriren, in welchem Falle man das Filtrat zur Entfernung des Albumins ohne die Diastase zu schädigen einige Stunden auf 70—75° erwärmen darf. Die durch wiederholtes Lösen und Fällern gereinigte Diastase löst sich wiederum klar in Wasser, und zeigte, was besonders für die Reinheit des Präparates spricht, eine höchst energische Wirkung auf Stärkekleister. Die v. WITTICH'sche Methode (106 b) war für die Darstellung weniger geeignet, und lieferte ein Präparat, das in Wasser nicht einmal ganz klar löslich war (36).

Die nach der Methode von DUQUESNEL dargestellte Diastase bildete über Schwefelsäure getrocknet ein hellgelbes in Wasser klar lösliches Pulver und zeigte nach KRAUCH (36) folgende Zusammensetzung: C = 45·68; H = 6·90; N = 4·57; Asche = 6·08; O + S = 36·77%.

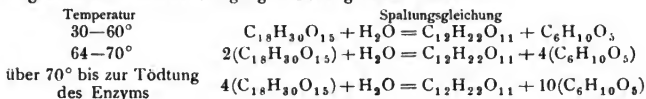
Stärkekleister oder mit Quarzsand zerriebene (37) Stärke werden durch Lösung von Diastase rasch angegriffen und gelöst. Diese Wirkung hängt wiederum von den äusseren Bedingungen ab. Das Optimum der Temperatur liegt nach KJELDAHL (38) bei 54—63°. Oberhalb dieser Grenze nahm die zuckerbildende Wirkung mit Erhöhung der Temperatur rasch ab. Auch bei relativ niederen Temperaturen z. B. bei 18° wurde eine, wenn auch langsame Zuckerbildung beobachtet. Wird die unthätige Enzymlösung einige Zeit auf die Optimumtemperatur oder darüber erhitzt, so erfährt dieselbe eine Schwächung, welche mit der Zeit zunimmt (38, 13). Die Tödtungstemperatur hängt also auch von der Zeitdauer der Erwärmung ab. Etwas über 75° wird das Enzym schon durch kurzes Erhitzen definitiv getödtet (13). Nach BROWN und HERON (37) erfolgt die Tödtung der Diastase beim Erwärmen des Malzextractes auf 76° in 10—20 Minuten. Völlig trockne Diastase erträgt ein Erwärmen auf 100° und darüber (39). Innerhalb gewisser Grenzen ist die Zuckerbildung der Diastase menge proportional (38). Gegen Alkalisalze verhält sich die Diastase nach NASSE (16) ähnlich dem Invertin (s. d.).

A. MAVER constatirte, dass Chlorkalium, welches bei 4% schädlich war (16), in Zusätzen von 0·04—0·2% günstig wirkte (13). Metallsalze stören im Allgemeinen, Mangansulfat schwach, Ferrosulfat, Zinksulfat stark (38). Borax hebt die Wirkung des Enzyms auf (17). Sehr kleine Säuremengen (HCl, SO₄H₂, PO₄H₂) begünstigen, geringe Vermehrung schädigt dieselbe (38, 40). Organische Säuren haben geringeren Einfluss, als die genannten Mineralsäuren. Carbonsäure wirkt nur schwach (38, 40), Salicylsäure als starkes Gift (38), so dass man die diastatische Wirkung des Malzextractes durch geeignete Zusätze von Salicylsäure jederzeit unterbrechen kann (37).

Die Angabe, dass Kohlensäure unter gewissen Bedingungen die Saccharification des Stärke-

mehls begünstige, bedarf noch einer weiteren experimentellen Prüfung (40, 41). Alkalien hemmen schon in geringer Menge den Process und heben ihn bei grösserer ganz auf (38, 40) Alkohol wirkt schwach hemmend.

Der chemische Process der Saccharification besteht in einer Spaltung des Amylummolekuls in Maltose und Dextrin, welch' letzteres schon von PAVEN und PERSOZ auf diesem Wege rein dargestellt wurde (33). Nach O'SULLIVAN (42) hängt das Verhältniss zwischen Maltose und Dextrin von der Temperatur ab, bei welcher die Diastase einwirkt. Es wurden von ihm auf Grund exacter Versuche folgende Spaltungsgleichungen aufgestellt, welche natürlich nur für die von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen Geltung haben können:



Wenn eine relativ zu grosse Menge Malzextrakt einwirkt, so finden Abweichungen statt, indem u. a. Maltose theilweise in Dextrose übergeht.

Nach MÄRCKER (43) dagegen verwandeln sich bei 48° R. von 4 Stärkemehlgruppen drei in Maltose und eine in Dextrin.

Nach MUSCULUS und GRUBER (70) ist das Stärkemehlmolekul complicirter als bisher angenommen, $n(C_{12}H_{20}O_{10})$ wo n mindestens 5 oder 6 und zerfällt durch Diastase in Maltose und Dextrin, welch letzteres weiterer Spaltung in Maltose und Dextrin fähig, so dass eine Anzahl Dextrine (α, β, γ) von einem kleineren Molekül entstehen, die sich durch ihr Reductions- und Drehungsvermögen unterscheiden (70).

Das bei der Verzuckerung des Stärkemehls entstehende Dextrin ist nach MUSCULUS und v. MERING (44) ein Achroodextrin, welches alkalische Kupferoxydlösung reducirt und durch Jod nicht gefärbt wird. Unter gewissen Bedingungen, namentlich bei längerer Einwirkung des Enzyms, tritt unter den Spaltungsprodukten auch etwas Dextrose auf (45).

Maltose wird bei 2stündiger Einwirkung der Diastase bei 60° nicht, bei 24 bis 48stündiger Wirkung theilweise in Traubenzucker verwandelt (45). Glykogen liefert unter dem Einfluss des Enzyms als Spaltungsprodukt ein reducirendes luftbeständiges Dextrin, Maltose und ganz wenig Traubenzucker (44); Inulin scheint wenig verändert zu werden (23, 33), Erythroedextrin wird wie Stärke, Achroodextrin und ebenso Gummi (33) wenig oder gar nicht weiter verwandelt (46).

Gegen Fäulniss ist Diastase etwas weniger resistent als Ptyalin (54).

Die meisten Angaben über die Wirkung der Diastase beziehen sich auf Stärkekleister. BARANETZKI (156) hat nachgewiesen, dass auch die ungequollenen Stärkekörner durch das Enzym allmählich corrodirt und gelöst werden, jedoch verschieden leicht. Am leichtesten wurde Buchweizen, dann Weizenstärke und diejenige von *Phaseolus multiflorus*, schwerer die von *Mirabilis*, *Quercus*, *Aesculus*, nur sehr schwer die Kartoffelstärke und besonders die Reistärke gelöst.

PASCHUTIN (55) beobachtet, dass das Temperatur-Optimum der Wirkung der Diastase auf ungekochte Stärke höher liegt (bei ca. 70°) als für Stärkekleister.

Ptyalin (Speicheldiastase). Mit diesem Namen bezeichnete zuerst BERZELIUS (47) den in Alkohol und Essigsäure unlöslichen Theil des Speichels. Aber LEUCHS (48) beobachtete 1831 zuerst die Fähigkeit der Mundhöhlenflüssigkeit, das Stärkemehl allmählich in Dextrin und Zucker umzuwandeln. Die ältere Annahme, dass die Wirkung des Speichels von suspendirten morphotischen Bestandtheilen herrühre, ist widerlegt durch die Thatsache, dass reiner epithelfreier menschlicher

Parotisspeichel saccharificirend wirkte. Ebenso ist die ältere Annahme, dass diastatische Wirkungen nur dem gemischten Speichel zukommen durch mehrfache Nachweise beseitigt, welche lehren, dass solche auch der menschliche Parotis — wie der Submaxillarspeichel — für sich allein ausübt. Dasselbe ergab sich für den Speichel einiger Thierarten. Der Submaxillarspeichel war beim Hunde jedoch gewöhnlich wenig wirksam. Nach GRÜTZNER (50) ist der Speichel der Pflanzenfresser äusserst wirksam. MIALHE (49) glaubte zuerst die Speicheldiastase durch Alkoholfallung isolirt zu haben.

Von COHNHEIM (51) rührt ein Verfahren zur Isolirung der Speicheldiastase, welches darauf beruht, dass Enzyme aus ihren Lösungen oft gleichzeitig mit anderen Niederschlägen gefällt werden. GORUP-BESANEZ (Physiol. Chemie, III. Aufl. pag. 480) beschreibt die Methode folgendermaassen:

Frischer gemischter Speichel von Menschen wird mit Phosphorsäure stark angesäuert und hierauf Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Der Niederschlag von basisch-phosphorsaurem Calcium, auch die Albuminstoffe und das Speichelferment enthaltend, wird auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, welches das Speichelferment wieder löst. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Alkohol in zarten weissen Flocken gefällt. Zur weiteren Reinigung wird es aus der wässrigen Lösung wiederholt durch Alkohol gefällt, dann bei niedriger Temperatur, am besten im Vacuum getrocknet.

Auch nach der v. WITTICH'schen Methode lässt sich aus den zerkleinerten und mit Wasser gewaschenen Speicheldrüsen durch Glycerin ein sehr wirksames Extract bereiten, aus welchem das Enzym, ohne an Wirksamkeit einzubüssen, durch Alkohol gefällt und durch Wasser wieder gelöst werden kann (106a und b).

Nach der COHNHEIM'schen Methode dargestellt und über Schwefelsäure getrocknet, bildet das Ptyalin ein fast farbloses, noch mit Alkaliphosphat verunreinigtes Pulver. Aschenfrei kann es nur durch wiederholtes Lösen und Wiederfällen mit Alkohol erhalten werden. Der Körper ist stickstoffhaltig und entwickelt beim Erhitzen auf Platinblech Dämpfe, welche nach verbranntem Horn riechen. Es ist in Wasser löslich. Die Lösung wird nicht gefällt durch Tannin, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, wohl aber durch neutrales und basisches Bleiacetat. Salpetersäure giebt keine Xanthoproteinreaction.

Für 10fach verdünnten Speichel liegt das Temperaturoptimum der Wirkung nach PASCHUTIN (55) bei 38—41°, nach KJELDAHL (38) bei + 46°.

Von dieser Temperatur an nimmt die Wirkung nach beiden Seiten ab und zwar etwas rascher mit steigender Temperatur. Die Zerstörung des Ptyalins erfolgt in stärkerer Lösung bei ca. 73°, in verdünnter erst bei 65—67° (55). Die Umwandlung des Amylums in Zucker erfolgt bei verschiedenen Stärkesorten mit ungleicher Geschwindigkeit (56, 57). Von grossem Einfluss ist der mechanische Zustand. Während rohe Kartoffelstärke erst nach 2—4 Stdn. Zucker bildete, war dies bei pulverisirter schon nach 5 Min. der Fall. Alle Stärkesorten bildeten während des Kauens schon zwischen 1—4 Min. Zucker (56).

Unterhalb einer gewissen Grenze (so lange die Reduktionskraft unter 30 liegt) ist nach KJELDAHL (38) die Wirkung des Ptyalins der Menge desselben proportional, und es ist daher mit Beobachtung jener Grenze möglich, den relativen Enzymgehalt zweier Speichelprouen durch die producirtten Zuckermengen zu messen.

Die Gegenwart von Kochsalz ist ohne (58) oder erst bei höherer Concentration (6·6%) (50) von Einfluss auf die Wirkung des Speichels. Nach NASSE (16) wurde die letztere durch 4% NaCl, wie auch durch NH₄Cl, Na₂SO₄, etwas gefördert, durch NH₄NO₃, KCl (4%) entschieden verzögert.

Verschiedene Beobachter geben übereinstimmend an, dass Salzsäure in minimalen Mengen das Ptyalin nicht schädigen oder seine Wirkung sogar begünstigen (59, 60), während grössere aber noch immer sehr geringe Mengen das Enzym bei 39° rasch zerstören (59, 60, 54, 61).

Geringe Säuremengen z. B. 0.075 bis 0.1% und selbst noch weniger HCl, wirken bei 37° nicht allein hemmend auf den diastatischen Prozess, sondern sie schädigen auch das Ferment (61, 59, 60).

Nach LANGLEY und EVERS (62) binden die in Speichel enthaltenen Albuminstoffe etwas freie Säure. Der genau neutralisirte Speichel wirkt nach ihrer Beobachtung am kräftigsten. Ueber den Neutralpunkt hinaus vorsichtig mit Salzsäure versetzt, zeigte 0.0015% HCl nur geringen, aber deutlichen Einfluss, während schon 0.005% die diastatische Wirkung in höchstem Grade beeinträchtigte (62). Digeriren des unthätigen menschlichen Speichels mit 0.001 bis 0.005% HCl bei 40° setzte schon in einer Stunde die Fermentkraft desselben herab (62). Albuminstoffe, Pepton wirkt dem Einfluss der freien Säure entgegen (62, 63). Pepton (1%) allein dem Speichel zugesetzt, fördert die Wirkung desselben (63). Einen ähnlichen, die Säurewirkung abschwächenden Einfluss scheint das Pepsin zu haben (61).

Milchsäure und Essigsäure wirken ähnlich wie Salzsäure, doch fand bei Gegenwart von 0.1% Milchsäure oder Essigsäure noch eine Zuckerbildung statt (56). Carbonsäure schädigt bei Einwirkung auf Speichel die Kraft des Enzyms (64), dagegen scheint der diastatische Prozess selbst durch Carbonsäure nicht behindert zu werden (65, 66).

Salicylsäure hemmt die Speicheiwirkung (67), während dieselbe durch Blausäure erst bei grösseren Dosen ($\frac{1}{200}$ — $\frac{1}{100}$) benachtheiligt zu werden scheint (68).

Natriumcarbonat verlangsamt die Wirkung des Ptyalins, aber nicht proportional seiner Menge (59, 62). Nach GRÜTZNER (50) erwies sich schon eine Menge von 0.05% als hemmend. Auch diesem Einfluss wirkt ein Peptonzusatz entgegen (63). Alkohol scheint bei stärkerem Zusatz den Prozess zu stören (69).

Der Prozess der chemischen Umwandlung der Stärke durch Ptyalin stimmt im Wesentlichen mit der Verwandlung durch Malzdiastase (s. d.) überein. Als Produkte entstehen Maltose, Dextrin und bei längerer Einwirkung etwas Dextrose (45).

Maltose wird bei kurzer Einwirkung des Speichels nicht (25, 45), bei längerer in Dextrose übergeführt (45). Milchzucker (71) wird durch Speichel nicht verändert; Glycogen in Maltose, reducirendes Dextrin und wenig Traubenzucker gespalten (44) wie durch Malzdiastase (s. d.). Auch bei dieser Spaltung scheinen nach einander zwei verschiedene Dextrine (zuerst Achroodextrin und dann ein sehr widerstandsfähiges Dextrin) (72) zu entstehen.

Die Fermentkraft des Speichels wird durch Fäulniss nur sehr langsam geschwächt (54).

Gekochte Stärke wird nach PASCHUTIN (55) durch Speichel bei 40° ungefähr 60—70mal so rasch saccharificirt als ungekochte. Das Optimum der Temperatur für die Lösung der letzteren wurde von ihm je nach der Stärke der Enzymlösung bei 62—65° oder noch höher gefunden.

Pancreasdiastase. VALENTIN (73) machte zuerst die Beobachtung, dass der ausgepresste Saft der Pankreasdrüse das Stärkmehl löslicher mache. Dieser Vorgang, wie die damit verbundene Umwandlung des Stärkmehls in Zucker fand dann bald vielseitige Bestätigung (vergl. GMELIN VIII, pag. 82). BOUCHARDAT und SANDRAS (74) erkennen, dass diese Fermentwirkung auch der durch Alkohol aus dem pancreatischen Saft fällbaren Substanz zukomme und beobachten, dass jenes Vermögen durch Kochen des Secretes verloren geht.

COHNHEIM (75) suchte das Enzym in ähnlicher Weise wie das Ptyalin des Speichels (s. d.) zu isoliren. Allein es ist noch nicht geglückt, das Enzym völlig

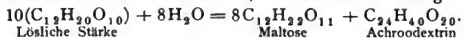
rein zu erhalten, dessen Zusammensetzung daher noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist. Wendet man die v. WITTICH'sche Glycerinmethode an, so liefert die Alkoholfällung nach HUFNER (76) einen Körper, welcher neben der diastatischen eine tryptische Wirkung (vergl. Trypsin) und eine Fette verseifende (s. u.) zukommt. v. WITTICH erhielt aus der zuerst mit Alkohol und Aether extrahirten Pankreasdrüse ein Glycerininfus, das nur diastatische, keine tryptische Wirkung zeigte (106a). Arsensaures Kali für sich oder mit Ammoniak bis zur neutralen Reaction versetzt, soll in besonderem Grade das Vermögen besitzen, das diastatische Ferment aus Ochsenpancreas zu lösen, resp. unter Druck durch Thonzellen filtriren zu lassen (79).

Das Temperaturoptimum für die Wirkung des Pancreassecrets auf Stärkekleister entspricht nach PASCHUTIN (55) ganz dem des Ptyalins (s. d.); nach W. ROBERTS (77) stieg die Wirkung der Pancreasinfuse von 0–30°, blieb dann constant bis 45° und nahm dann wieder ab; bei 65–70° hörte dieselbe ganz auf. Die Bestimmungen von ROBERTS lehren ferner, dass die Zeit, welche zur Umwandlung einer gegebenen Menge Amylum erforderlich ist, umgekehrt proportional ist mit der Menge des Ferments, wenn der Versuch nicht über 1 Stunde fortgesetzt wird und die Temperatur ca. 40° beträgt. KRÖGER (194) beobachtete, dass 1 Grm. pancreatischer Saft vom Hunde bei 35° in einer halben Stunde 4·672 Grm. Amylum in Zucker verwandelte. Weitere Bestimmungen der amylytischen Kraft von Pancreasinfusen mit verdünntem Alkohol vergl. ROBERTS (77).

Nach SCHMIDT und KRÖGER (78) wird das Enzym durch Säuren, Alkalien zerstört, während Chinin, Morphin, Strychnin, Blausäure ohne Einfluss waren. Chlornatrium (4§) begünstigt die saccharificirende Wirkung der Pancreasdiastase (Glycerinlösung) (16, 58) und ebenso wirkten die meisten übrigen Salze (4§) fördernd (16). Glaubersalz, Bittersalz nach PFEIFFER (58) jedoch verzögernd. Arsenige Säure in geringen Dosen (0·02–0·04 Grm.) hatte keinen Einfluss auf die Wirkung des Enzyms (80).

Die Produkte der Zerlegung des Stärkemehls durch Pancreasdiastase stimmen mit jenen überein, welche bei Anwendung von Malzdiastase und Ptyalin erhalten werden. Traubenzucker tritt in relativ grösserer Menge auf (44, 45).

Bei Anwendung eines Infuses, bereitet durch Behandlung von 1 Th. Schweinepancreas mit 5 Thlr. Wasser, erhielten BROWN und HERON (81) bei 40° in 40 bis 50 Minuten, wenn pro 1 Grm. Stärke 3 Cbcm. des Infuses verwendet wurden, Maltose und Dextrin in einem Verhältniss, welches der Gleichung entsprach:



Bei mehrstündiger Fortsetzung der Einwirkung bildet sich durch eine weitere Verwandlung der primären Spaltungsprodukte Dextrose in reichlicher Menge (81). Maltose wird durch Pancreasdiastase relativ energischer in Dextrose verwandelt als durch Ptyalin (45, 81), Glycogen wird wahrscheinlich in derselben Weise zerlegt wie durch Ptyalin (44).

Anderweitige diastatische Enzyme.

Es liegen viele Angaben vor über diastatische Wirkungen der Dünndarmextracte und Secrete. Auf diese sich vielfach widersprechenden Beobachtungen ist schon deshalb kein Gewicht zu legen, da nach HOPPE-SEYLER (82) ein irgendwie gesicherter Nachweis, dass eine Secretion von Darmsaft existire und dass dieselbe von den LIEBERKÜHN'schen Drüsen ausgeführt werde, nicht erbracht ist. Die beobachteten Wirkungen sind wohl theilweise darauf zurückzuführen, dass in den Dünndarm noch Fermente der Pankreasdrüse gelangen, welche fest an schleimiger Materie haften und durch Auswaschen nur schwer zu entfernen sind.

BROWN und HERON (81) beobachteten, dass Theile des Gewebes der Dünndarmschleimhaut

selbst kräftiger auf Stärkekleister wirkten als das Infus. Den ersteren kam auch das Vermögen zu, Maltose in Dextrose zu verwandeln, und in geringerem Grade ein Invertierungsvermögen gegen Rohrzucker.

Da es sehr wahrscheinlich ist, dass in der Leber schon während des Lebens fortwährend eine Umwandlung von Glycogen in Zucker vor sich geht, so suchte man auch diesen Process mit einem saccharificirenden Leberferment in Beziehung zu bringen und letzteres zu isoliren. v. WITTICH (83), BERNARD (84) erhielten aus blutfreiem Leberparenchym ein diastatisch wirksames Glycerinextrakt. Das in der todtten Leber enthaltene Enzym ist jedoch vielleicht eine postmortale Bildung, da sich nach ABELES (85) in der zerkochten Leber zuckerbildendes Ferment bald aufs Neue bildet. Als Produkte der postmortalen Umwandlung des Glycogens in der Leber hat man vorläufig mit Sicherheit Traubenzucker und Maltose nachgewiesen (44, 87). Obgleich Dextrin mit Sicherheit noch nicht beobachtet ist, ist es wahrscheinlich, dass der Verlauf des Processes sich den bekannten diastatischen Vorgängen anschliesst.

Diastatisch wirksame Lösungen lassen sich nach TIEGEL und PLOSZ (86) auch aus den rothen Blutkörperchen herstellen, wenn man dieselben in der Lösung der betr. Substanzen (Amylum, Glycogen) bei 30—40° zerstört oder wenn man defibrinirtes Blut mit dem 10fachen Vol. Chlornatriumlösung ($\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$) versetzt und die Körperchen sich senken lässt.

Diastatische Wirkungen zeigen ferner auch die Infusa mannigfacher Schleimhäute oder Gewebe, so die Infusa der Schleimhaut der Trachea, Harn-, Gallenblase (29), ferner Gewebsinfusa der Milz, Haut, Nieren, Hoden (29), der Lungen (88, 29), der Lymphdrüsen (88), der Muskeln (29, 85, 88).

Ueber diastatische Wirkungen der Magenschleimhaut, Pancreas, der peritonealen Lymphe einiger Fische vergl. RICHET (148), KRUCKENBERG (149); desgl. bei Cephalopoden, Pulmonaten, Articulaten und andern niederen Thiergattungen (KRUCKENBERG (149); desgl. bei Insecten vergl. JOUSSET (150), PLATEAU (151), ERLÉNMYER und v. PLANTA (Bienen) (32), desgl. bei Landschnecken vergl. BONARDI (152).

Ueber Vorkommen diastatischer Enzyme im Pflanzenreich liegen ebenfalls zahlreiche Beobachtungen vor: im Samen von *Cannabis sativa*, *Linum usitatissimum*, Wicken, vergl. GORUF-BESANEZ (158, 153); in Blattknospen, jungen Blättern vergl. KOSSMANN (154); in Kiefernpollen vergl. ERLÉNMYER (32); in Blättern von Kartoffeln, *Dahlia*, Topinambur, Zuckerrübe, Tabak, Ricinus, Mais, ferner in jungen Samen (Mohn, Ricinus, Sonnenblume, Oeilette) vergl. BRASSE (155). KRAUCH und WILL (36) constatirten das Vorkommen eines diastatischen Enzyms in den ungekeimten Samen von Pinien, *Zea Mays*, Gerste, Kürbis und in gekeimten Bohnen. Die gekeimten Samen enthielten stärker wirkende Diastase als die ungekeimten. Bei ungekeimten Maisfrüchten bildeten Keime und Schildchen den Sitz des Enzyms.

Nach VAN DER HORST (159) lieferten besonders die Cotyledonen der Keimpflanzen von Gartenbohnen (1—2½ Centim. lang) ein wirksames Extract. In der Küchenzwiebel fand sich etwas Enzym auch im ruhenden, bei der Kartoffelknolle nur im austreibenden Zustand. Ein stark wirkendes Enzym wurde im Holz der Rosskastanie in der Ruh-, wie in der Vegetationszeit, schwach wirkende in den Blättern der Eiche und des Weissdorns nachgewiesen, während die der Birke frei davon befunden wurden.

BARANETZKI (156) beobachtete ein diastatisches Enzym in gekeimten und ungekeimten Samen von *Pisum sativum*, *Mirabilis jalapa*, *Aesculus Hippocastanum*, nur in gekeimten Samen bei *Phaseolus multiflorus*, *Vicia faba*, *Polygonum Fagopyrum*. Das Ferment tritt also häufig auch schon in ungekeimten Samen auf, seine Menge nimmt aber während der Keimung bedeutend zu.

Freier Sauerstoff schien die Entwicklung desselben zu fördern. Bei genügendem Luftzutritt gekeimte Samen zeigten ein grösseres diastatisches Vermögen, als die bei beschränkterem Zutritt der Luft gekeimten (156).

Ferner wurde diastatisches Enzym nachgewiesen in treibenden Knollen von Kartoffeln, *Gesneria barbata*, *Dioscorca Batatas* und in Rhizomen von *Iris germanica*. Aber auch in den nicht stärkehaltigen Reservestoffbehältern von *Daucus Carota*, *Brassica Rapa* im treibenden Zustande (156). Ferner in Blättern und Stengeln von *Phaseolus multiflorus*, *Pisum sativum*, *Brassica Rapa*, in Blättern von *Daucus carota*, *Eriobotrya japonica*, *Acanthus cordifolia*, *Echium giganteum*, *Tradescantia zebrina*, *Veltheimia viridiflora* (156).

Verf. machte mehrere Male die interessante Beobachtung, dass das aus ruhenden Kartoffelknollen durch Extraction und Fällen mit Alkohol dargestellte Enzym zuweilen gar keine diastatische Wirkung äusserte, solche aber beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit in bedeutendem Grade annahm.

Auch der Milchsafte von *Ficus carica* besitzt diastatisches Vermögen. 25 Cbcm. 1 § Stärkelösung oder 25 Cbcm. 2 § Glycogenlösung mit 15 Tropfen Feigenmilchsafte versetzt, waren bei 40° nach 4 Stunden verzuckert (147).

III. Glykosidspaltende Enzyme.

Emulsin (Synaptase). Dieses in den süßen und bitteren Mandeln vorkommende Enzym wurde zuerst von LIEBIG und WÖHLER (89) gelegentlich ihrer Untersuchungen über das Amygdalin beobachtet. Versuche zur Isolirung des Enzyms wurden unternommen von ROBIQUET (90), ORTLOFF (91), BULL. (92), SCHMIDT (93).

Die Darstellung geschieht nach BULL., indem man aus den gepressten Mandeln mit 3 Thln. Wasser eine Emulsion bereitet, welche man 12 Stunden der Ruhe überlässt. Aus der abgehobenen rahmartigen Schicht wird durch Essigsäure das Legumin und dann mit Weingeist das Emulsin gefällt. Der mit Weingeist gewaschene Niederschlag wird im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus 500 Grm. Mandeln wurden auf diesem Wege ca. 6 Grm. Emulsin erhalten. v. WITTICH erhielt nach seiner Methode ein gegen Amygdalin und Salicin äusserst wirksames Extract (106).

Das BULL'sche Präparat enthielt noch 18—35 § Asche, vorwiegend bestehend aus Calciumphosphat. Es bildete eine weissliche bröckliche, beim Trocknen leicht röthlich und gummiartig werdende Substanz, welche mit Wasser eine schwach sauer reagierende Lösung lieferte, die sich beim Erwärmen trübte und durch Alkohol gefällt wurde. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung auf 85—90° schieden sich 10 § des Enzyms in unwirksamer Form mit hohem Aschengehalt (50—60 §) ab. Während das Enzym durch Kochen der Lösung seine Wirksamkeit verliert, kann das trockene Präparat ohne diese Gefahr auf 100° erhitzt werden. Die wässrige Lösung wird durch essigsäures Blei gefällt (91). Dieselbe Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Gasentwicklung und Bildung von Milchsäure.

Elementaranalysen des Emulsins ergaben folgende Resultate:

C	H	N	S	
43.0	7.2	11.5	1.3	BULL. (92).
48.8	7.1	14.2	1.3	AUG. SCHMIDT (93).

Die Wirkung des Emulsins besteht in einer Spaltung des Amygdalins, unter Aufnahme von Wasser, in Zucker, Blausäure, Bittermandelöl, im Sinne der Gleichung:



Die Zerlegung erfolgt nur bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasser und wenn das Emulsin sich im frischen und gelösten Zustande befindet, am schnellsten bei 20—30° (214). MAYER (13) führt jedoch 50° als optimale Wirkungstemperatur an.

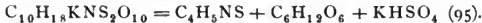
Auch noch andere Glucoside werden durch Emulsin in Zucker und ein zweites Spaltungsprodukt zerlegt: das Salicin, Chlorsalicin, Helicin, Arbutin, Phlorizin, Aesculin, Daphnin, Coniferin (94) (vergl. a. Glucoside).

Digerirt man Arbutin bei Gegenwart von Natriumsulfat mit Emulsin, so scheint sich das durch Spaltung erzeugte Hydrochinon im Entstehungsmoment mit dem Sulfat unter Bildung einer Aetherschwefelsäure zu vereinigen. Hier liegt also ein Beispiel für eine Synthese unter dem Einfluss eines Enzymes vor (99).

Verdünte Salzsäure hebt die Fermentkraft schon bei einer Verdünnung von 0.135 § auf, doch vollständig erst nach halbstündiger Einwirkung. Galle schwächt die Fermentkraft bald durch Bildung eines Präcipitats. Gegen Fäulniss ist das Emulsin zwar resistent, seine Wirkung

wird aber nach längerer Zeit doch geschwächt (54, 98). Borax hemmt die Wirkung des Enzyms (17).

Myrosin. Mit diesem Namen bezeichnet man ein in den weissen und schwarzen Senfsamen enthaltenes Enzym, welchem die Fähigkeit zukommt, eine in dem schwarzen Senfsamen als Kalisalz enthaltene glucosidische Verbindung, die Myronsäure, zu zerlegen in Senföl (Schwefelcyanallyl), Zucker, Kaliumsulfat und etwas freien Schwefel. Diese Reaction entspricht in der Hauptsache der Gleichung:



Um eine wirksame Enzymlösung zu erhalten, extrahirt man am besten die weissen Senfsamen mit kaltem Wasser. Fügt man diesen Auszug zu den durch Pressen von fettem Oel befreiten und dann mit 3–6 Thlen. Wasser eingeweichten schwarzen Senfsamen, so tritt bald die obige fermentative Spaltung ein und nach 24 Stunden lässt sich das gebildete Senföl abdestilliren.

BUSSY (96) suchte das Enzym zu isoliren, indem er gepulverten weissen Senf mit kaltem Wasser extrahirte, das Filtrat unter 40° bis zum Syrup verdunstete, und mit einer nicht zu grossen Alkoholmenge fällte.

Durch Lösen in Wasser, und Verdunsten unter 40° wurde eine noch eiweiss- und aschehaltige Substanz erhalten, mit welcher sich die fermentativen Wirkungen wiederum hervorgerufen liessen. Die wässrige Lösung coagulirt beim Erwärmen auf 60° und verliert ihre Fermentkraft, die jedoch beim Stehenlassen mit Wasser in 24–48 Stunden zurückkehren soll. Die eigenthümliche Wirkung des Myrosins lässt sich weder durch Bierhefe, noch durch Emulsin, Speichel hervorgerufen (95, 97). Durch Borax wird die Wirkung des Myrosins beeinträchtigt (17).

IV. Peptonbildende Enzyme.

Pepsin. EBERLE (100) wies 1834 zuerst nach, dass die Schleimhaut des Magens unter Mitwirkung von Salzsäure das Vermögen besitze, Albumin zu lösen. SCHWANN (101) zeigte dann, dass diese Eigenschaft besonders den Labdrüsen zukomme, aus welchen sich eine durch Quecksilberchlorid fällbare Substanz extrahiren liess, welcher jene Fermentkraft zukam. Er beobachtete auch, dass freie Säure eine nothwendige Bedingung für die Wirkung des neuen Verdauungsprincips bildete, welches er »Pepsin« nannte. Versuche, das Enzym zu isoliren, machten dann WASMANN (102), FRERICHS (103), SCHMIDT (104). Eine Methode zur Isolirung des Pepsins in reinerer Form rührt von BRÜCKE (105).

Von der Muscularis sorgfältig abpräparirte Magenschleimhaut (man verwendet meist Schweine-magen) wird mit bedeutenden Mengen verdünnter Phosphorsäure (ca. 5%) bei 38° der Selbstverdauung unterworfen, dann die Lösung mit Kalkwasser neutralisirt. Der entstehende Niederschlag von Calciumphosphat reiss das Pepsin mechanisch nieder. Durch eine zweite mechanische Fällung wird das Pepsin von Eiweiss befreit. Zu diesem Zweck wird der Phosphatniederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und allmählich mit einer Lösung von Cholesterin in Alkohol (4 Thle. von 94 Vol.-%) und Aether (1 Thl.) versetzt, und wiederholt durchgeschüttelt. Der an der Oberfläche sich sammelnde weisse Schlamm von fein zertheiltem Cholesterin enthält das Pepsin. Der Schlamm wird abfiltrirt, zuerst mit essigsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, hierauf das Cholesterin wiederholt mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Flüssigkeit, in welcher das Pepsin zurückbleibt, wird von einer schleimigen Materie abfiltrirt, und durch Stehen an der Luft von Aether befreit.

Beim Verdunsten bleibt das Pepsin in Form einer grauweissen, amorphen, nicht hygroskopischen Substanz zurück, die sich in reinem Wasser langsam, leichter nach Zusatz von etwas verdünnter Säure löst.

Die Lösung dieses wohl noch nicht ganz reinen Präparats wurde durch Platinchlorid, Bleiacetat, Bleiessig gefällt, dagegen nicht durch Jod, Tannin, conc. Salpetersäure, Quecksilberchlorid (105).

Auch nach der v. WITTICH'schen Methode lässt sich Pepsin darstellen (106a) indem man die zerkleinerte Magenschleimhaut nach Entfernung des Pylorusantheils 8 Tage lang mit Glycerin behandelt, dann das Filtrat durch Eintröpfeln in Alkohol fällt. Ein Einlegen der Schleimhaut in Alkohol vor der Extraction setzt das Verdauungsvermögen herab und ist daher nicht zu empfehlen (108).

Eine zu Verdauungsversuchen brauchbare kräftig wirksame Pepsinlösung erhält man nach STUTZER (107) indem man die abpräparirte Schleimhaut eines frischen Schweinemagens in kleine Stücke zerschneidet und mit 5 Liter Wasser und 75 Cbcm. Salzsäure (10%) 2—3 Tage unter häufigem Umschütteln stehen lässt, dann durch ein Flanellsäckchen giesst und schliesslich durch Papier filtrirt. Zur längeren Aufbewahrung wird schon bei der Extraction 2.5 Grm. Salicylsäure zugefügt.

Verschiedene Theile der Magenschleimhaut liefern Extracte von relativ verschiedenem Verdauungsvermögen. Nach FICK (109) besitzen die Theile der Schleimhaut am Pylorus ein etwa halb so grosses, und jene vom Cardialtheil ein noch geringeres Verdauungsvermögen, als die Schleimhaut an der grossen Curvatur.

Pepsin diffundirt durch fehlerfreies Pergamentpapier nicht, weder gegen reines, noch gegen angesäuertes Wasser (110, 111).

Die Wirkungsgrösse des Pepsins ist von verschiedenen äusseren Faktoren abhängig. Sie nimmt zu mit der Menge des Enzyms (106c, 13). Jedoch erreicht, wie schon von BRÜCKE gezeigt wurde, die Geschwindigkeit der Verdauung mit der Zunahme des Enzyms schliesslich ein Maximum, über welches hinaus eine Abnahme erfolgt (114). Umgekehrt folgt und ist auch experimentell bestätigt, dass bei constanten Pepsinmengen ein Fibrinquantum um so mehr Zeit zur Auflösung erfordert, je grösser es ist (215). Die Wirkung des Enzyms nimmt mit der Temperatur zu bis zu einer Grenze, welche als Optimum zu bezeichnen ist. Das letztere ist nicht constant, sondern nach den äusseren Bedingungen, besonders der Säuremenge variirend. Im Allgemeinen liegt es (bei 0.2% HCl) zwischen 35—50° (106). MAYER (13) beobachtete bei 1.5% rauchender Salzsäure ein Optimum bei 36°, bei 0.5% rauchender Salzsäure, eine Zunahme der Wirkung bis 55°, also bis nahe zur Tödtemperatur.

Die letztere liegt nach MAYER zwischen 55—60° für die von ihm eingehaltenen Bedingungen. Seine Versuche ergaben nämlich, dass wenn man eine Pepsinlösung in Wasser, welchem 0.6% rauchende Salzsäure zugesetzt sind, allmählich erwärmt, so dass die Temperatur in 3 Minuten etwa um 1° C. steigt, und dann wieder auf eine der Verdauung günstige Temperatur (37°) abkühlen lässt, in allen über 55—60° erhitzt gewesenen Lösungen die Fermentkraft dem coagulirten Hühnereweiss gegenüber erloschen war.

Trocknes Pepsin lässt sich dagegen ohne Zerstörung der Fermentkraft ziemlich stark erhitzen, um so stärker je sorgfältiger es von den letzten Spuren von Wasser befreit war. Ein Pepsinpräparat, welches 48 Stunden über Schwefelsäure getrocknet war, ertrug nach HUEPPE (39) sogar kurzes (höchstens halbstündiges) Erhitzen auf 160° ohne sein Verdauungsvermögen ganz einzubüssen. Immer aber erweisen sich die auf 100° oder darüber erhitzten Pepsinproben schwächer wirksam als die nicht erhitzten. Nach einer noch weiter zu bestätigenden Angabe von FINKLER (113) wird Pepsin beim Erwärmen auf 40—70° in eine neue Modification, das Isopepsin übergeführt, welche hart gesottenes Hühnereweiss zwar ebenso schnell wie gemeines Pepsin löse, jedoch nur unter Bildung von Acidalbumin, das selbst nicht weiter durch Isopepsin, wohl aber durch gewöhnliches Pepsin peptonisirt werde. Durch Abkühlung (—5°) wurde die Fermentkraft des Pepsins nicht gestört (106c).

Das Verdauungsvermögen des Pepsins wird ferner sowohl durch die Natur, wie durch die Concentration der gleichzeitig in Lösung befindlichen Säuren be-

einflusst. Von besonderem Interesse sind die Beziehungen zur Salzsäure, da diese sich an der gewöhnlichen Magenverdauung beteiligt.

A. MAYER fand, dass ein Säuregrad von ca. 0,2% HCl bei 50° für die Wirkung des Pepsins (1:100) auf geronnenes Hühnereiweiss am günstigsten ist (Säureoptimum) (115). Unter denselben Bedingungen wirkte die äquivalente Menge Salpetersäure ebenso energisch, Oxalsäure ca. 2½ mal so langsam, Schwefelsäure fast 4 mal so langsam als Salpetersäure. Angaben über das Optimum des Säurezusatzes für verschiedene andere Säuren machte PETIT (116). Alkalien vernichten das Pepsin nach KÜHNE (123) selbst bei grosser Verdünnung. LANGLEY bestätigte die vernichtende Kraft von Natriumcarbonat (0,5—1%) gegen Pepsine verschiedener Thiergattungen (60). Chlornatrium verzögerte bei einem Gehalt von 0,5—1% die Pepsinverdauung bedeutend, verhielt sich bei 0,1% indifferent, während kleine Mengen von 0,03—0,06 den Process beschleunigten (117).

Auch andere Salze, wie Kaliumchlorid, Sulfate, Nitrate der Alkalien und des Ammoniums, wirkten verzögernd (118, 58), und besonders war dies bei Anwendung von Borax und Natriumsulfat der Fall (118). Weder Quecksilberchlorid (bis 0,4%) (116) noch Quecksilberchlorür (119) beeinträchtigte die Wirkung des Pepsins. Ebenso indifferent verhielten sich kleine Mengen (0,02—0,04 in 10 Cbcm.) von arseniger Säure (120).

Doch stören Metallsalze wie Quecksilberchlorid, Bleiacetat, die künstliche oder natürliche Magenverdauung durch Bildung amorpher Niederschläge, wenn ihre Menge einen gewissen Grad erreicht (121). Glycerin ist ohne Einfluss (116), unter Umständen sogar förderlich (122), während Alkohol erst bei höheren Concentrationsgraden (20%) herabsetzend wirkt (116). Salicylsäure (0,1%), sehr geringe Mengen Chloral, Jod, Brom, Phenol (65, 116) auch Chloroform (13) stören die Pepsinwirkung. Nach KÜHNE kann Pepsin mit überschüssigem Krystallbrei an Salicylsäure Tage lang bei 40° digerirt werden, ohne sein Verdauungsvermögen einzubüssen (124). Ohne Einfluss waren Alkaloide in saurer Lösung, Rohrzucker bis 16%, geringe Mengen von Bittermandelöl, Aether, Chloroform, Benzol, Schweflige Säure bis 0,5% (116). Nach WOLBERG (118) wirkten jedoch von Alkaloiden, Morphin, Strychnin, Digitalin, Narcotin, Veratrin hemmend, Chinin beschleunigend.

Um die relative Wirkungsgrösse von Pepsinlösungen zu bestimmen, bedient sich GRÜTZNER (112) einer colorimetrischen Methode, welche darauf beruht, dass man ein mit Carmin gefärbtes Fibrin der Wirkung des Enzyms unterwirft. Dabei geht eine dem gelösten Fibrin äquivalente Menge des Farbstoffs in Lösung, die sich colorimetrisch ermitteln lässt. Das Fibrin wird gefärbt durch 12—24 stündiges Verweilen in amoniakalischer Carminlösung.

Der Process der Pepsinwirkung auf Eiweisskörper besteht im Wesentlichen in der Lösung und Umwandlung derselben in Pepton, und zwar treten bei Anwendung echter Eiweisskörper zwei Peptone, Antipepton und Hemipepton auf, die sich besonders durch ihr Verhalten zu Trypsin (s. d.) unterscheiden. Diese Spaltung verläuft nicht unmittelbar. Es bildet sich zuerst Acidalbumin, aus welchem unter dem Einfluss des Pepsins die beiden Vorstufen des Peptons, die Hemialbumose und Antialbumose hervorgehen, die sich dann in einer dritten Phase des Processes in die beiden genannten Peptone selbst verwandeln. Wir verweisen im Uebrigen auf den Abschnitt Eiweisskörper, Albumosen (pag. 560) und Pepton (pag. 562, Bd. III. dieses Werkes).

Ausser den echten Eiweisskörpern wird durch Pepsin auch Collagen resp. Leim und Elastin gelöst und umgewandelt (vergl. Eiweisskörper pag. 571, 574), während Keratin, Nuclein, Amyloid nicht verändert werden. Emulsin, Speicheldiastase, Malzdiastase werden durch Pepsin bei Gegenwart von Salzsäure zerstört (98). Nach FICK (109) werden geronnenes und ungeronnenes Hühnereiweiss

durch Pepsin nahezu gleich schnell verdaut. Nach WAWRINSKY (126) ist jedoch der Säuregrad von Einfluss, indem bei 0.1—0.2% HCl gekochtes Eiweiss leichter verdaut wurde, als ungekochtes, während bei 0.5% der umgekehrte Fall eintrat.

Die Gegenwart freier Salzsäure resp. ähnlich wirkender Säuren bildet eine nothwendige Bedingung der Pepsinwirkung. Nimmt diese bei fortschreitender Verdauung ab, so ist ein neuer Zusatz von Säure erforderlich, um sie wieder zu beleben. Bei Abwesenheit von Säure hört die Verdauung nicht allein auf, sondern das Pepsin wird von dem ungelösten Eiweisskörper nach den Beobachtungen v. WITTICH's (106c), welche von HOPPE-SEYLER bestätigt wurden (127), absorbiert oder niedergeschlagen. Bringt man solches Eiweiss in neue Säure, so löst es sich dann leicht auf. Die Beziehungen des Pepsins zur Salzsäure haben zu der Annahme einer Pepsin-Chlorwasserstoffsäure, d. h. einer sehr lockeren Verbindung beider (125, 106c) und zu der Vorstellung geführt, an der auch die Gegenwart noch festhält (127), dass die Rolle des Pepsins bei der Verdauung im Wesentlichen in einer Uebertragung von Säure an das Eiweissmolekül bestehe. Pepsin-Chlorwasserstoff würde die Säure an das Eiweiss unter Bildung von Acidalbumin abgeben, das freie Pepsin sich wiederum mit Chlorwasserstoff vereinigen und diese Wirkung sich wiederholen können, so lange der Säurevorrath ausreicht. Es ist wahrscheinlich, dass die Vorgänge bei der Verdauung in einer ähnlichen Weise verlaufen, wenn auch diese Erklärung noch als eine Hypothese zu betrachten und namentlich darin unvollständig ist, dass sie den Uebergang des Acidalbumins in Pepton nicht berücksichtigt.

Für die Existenz einer Pepsinchlorwasserstoffsäure lassen sich übrigens noch einige Gründe geltend machen, namentlich die Thatsache, dass auch andere Wirkungen der Salzsäure bei Gegenwart von Pepsin anders verlaufen. Es soll z. B. oxalsaurer Kalk bei Gegenwart von Pepsin durch Salzsäure nicht gelöst werden (128); Salzsäure ferner bei Gegenwart von Pepsin weniger rasch zerstörend auf Ptyalin einwirken, als für sich allein (61); aus einem Pepsin und Chlorwasserstoff enthaltenden Extract der Magenschleimhaut letztere Säure um so langsamer diffundiren, je mehr Pepsin vorhanden ist (129).

Wenn durch eine kleine Menge des Enzyms auch grosse Mengen von Eiweiss verdaut werden können, so lange nur die Bedingungen der Acidität, Temperatur stets wieder hergestellt werden und die Verdauungsprodukte sich nicht im Uebermaass anhäufen, so werden doch durch den Verdauungsakt kleine Antheile von Pepsin verbraucht resp. unwirksam, wie GRÜTZNER (112) experimentell nachgewiesen hat.

Spuren von Pepsin resp. ähnlich wirkender Enzyme wurden auch beobachtet im Muskelsaft (130), im Harn (130), in BRUNNER'schen Drüsen (131), im Speichel (132). Auch der Magen kaltblütiger Thiere enthält, wie besonders bei Fischen beobachtet wurde, ein eiweissverdauendes Enzym (133, 134, 135, 136, 149). Von besonderem Interesse ist die übereinstimmende Angabe mehrerer Beobachter, dass dieses Pepsin schon in der Kälte oder doch bei Temperaturen wirksam ist (0—10°), bei welchen das Pepsin der Säugethiere nicht oder sehr schwach verdaut. Der Magensaft des Hechtes verdaute z. B. Eiweiss bei 15° rascher als bei 40° und übte diese Wirkung einige Grade über 0 noch deutlich (134). Ueber Pepsin im Magen von Neugeborenen und Embryonen vergl. HAMMARSTEN (137), LANGENDORFF (138).

Pepsinogen. Verschiedene Beobachtungen haben zu der Annahme geführt, dass das Pepsin in den Labdrüsen des Magens nicht im freien Zustande, sondern als eine Verbindung etwa mit Albuminaten, ein Zymogen, vorhanden sei, welche für sich peptisch unwirksam, durch Salze und rascher durch Säuren freies Pepsin abspalte. Aus dem Pylorustheil des Magens liess sich z. B. mit Glycerin ein wirksames Enzym nicht extrahiren, wohl aber nach Behandlung der Schleimhaut

mit Salzsäure (108). LANGLEY (139) fand ferner, dass frisches Salzwasserextrakt der Magenschleimhaut nach sofortigem Zusatz von Salzsäure weniger wirksam war, als nachdem es einige Zeit mit der letzteren digeriert war. Ein wässriges Extrakt der getrockneten Mucosa erlangte Fermentkraft erst durch Behandlung mit Salzsäure. Das Pepsinogen scheint, im Gegensatz zum Pepsin, durch Digestion mit wenig (1%) Na_2CO_3 nicht wesentlich beeinträchtigt zu werden (139), durch alkalische Trypsinlösung wird es zerstört oder stark geschwächt (60).

Papaïn, Papayotin. Unter diesen Bezeichnungen kommen gegenwärtig pepsinartig wirkende Präparate in den Handel, welche gewonnen werden aus dem Milchsaft von *Carica Papaya*. Da dieser von den Bewohnern Indiens zum Aufweichen von Fleisch benutzt wird (140), so wurde man auf die Gegenwart eines eiweissverdauenden Enzyms aufmerksam (140, 141). Eine nähere Beschreibung des Milchsaftes und seiner Zusammensetzung gab PECKOLT (142). Nicht allein der Milchsaft der Frucht, sondern auch des Stammes und in geringen Mengen der Blätter und grünen Früchte lieferte ein Enzymextrakt (142).

WURTZ und BOUCHUT (143) versuchten zuerst das Enzym reiner zu isolieren, indem sie den wässrigen Auszug des Milchsaftes mit absolutem Alkohol versetzten. Das als »Papaïn« bezeichnete Enzym wurde hierbei als ein weisser, in Wasser löslicher Niederschlag erhalten.

Der Milchsaft theilt sich beim Stehen in eine wässrige Flüssigkeit und in ein weiches, fleischiges Coagulum. Aus der ersteren erhielt WURTZ (144) durch Fällen mit Weingeist Papaïn; aus der letzteren dasselbe Enzym durch Extrahieren mit Wasser, Verdunsten der Lösung im Vacuum, Fällen mit Weingeist. Die Reinigung des Enzyms geschah zuerst durch Dialyse, dann auch durch Entfernung der Peptone mit Bleiessig, Entbleien des Filtrates mit H_2S ; die Abscheidung des Schwefelbleis wird in der im Vacuum concentrirten Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz von Weingeist ermöglicht und zuletzt das Enzym durch weiteren Zusatz von Weingeist gefällt. Dasselbe enthält noch 2·6—4·3% Asche, vorwiegend Calciumphosphat und lieferte bei den Elementaranalysen folgende für die aschenfreie Substanz berechnete Zahlen:

$$\text{C} = 52\cdot2\text{—}52\cdot9; \quad \text{H} = 7\cdot1\text{—}7\cdot4; \quad \text{N} = 16\cdot4\text{—}16\cdot9.$$

Das Papaïn löst sich in weniger als dem gleichen Gewicht Wasser zu einer schäumenden Lösung, welche beim Kochen nur getrübt wird; Salzsäure, Salpetersäure bilden Niederschläge, die sich im Ueberschuss lösen. Metaphosphorsäure, Platinchlorid, Tannin, Pikrinsäure fällen das Enzym, MILLON'S Reagens bildet einen weissen, beim Kochen sich röthenden Niederschlag. Kupfervitriol und Alkali liefert eine blaue Lösung. Man erkennt, dass das Papaïn sich nach Zusammensetzung und Reactionen dem Eiweiss ähnlich verhält.

Das Papaïn vermag grosse Fibrinmengen selbst bei neutraler Reaction der Flüssigkeit zu lösen, doch erfordert die vollkommene Peptonisirung längere Zeit. 10 Grm. feuchtes Fibrin wurde durch 0·1 Grm. Papaïn bei 40° erst in 10 Stunden bei schwach alkalischer Reaction bis auf einen kleinen Rest (Dyspepton) gelöst (143). Nach dem Erhitzen auf 105° hatte das Enzym seine eiweissverdauende Kraft noch nicht eingebüsst. Lässt man Fibrin in Berührung mit Papaïnlösung, so wird etwas von dem Enzym durch das erstere gebunden. Das ausgewaschene Fibrin zeigte nämlich die Eigenschaft, sich in längerer Berührung mit Wasser selbst zu lösen. Ueberlässt man Papaïn in wässriger Lösung der Ruhe, so scheint das Enzym auf sich selbst einzuwirken, denn die Flüssigkeit lieferte nunmehr Präparate von geringerem Kohlenstoffgehalt.

Blausäure, Borsäure, Phenol verhinderten die peptische Wirkung des Papaïns nicht (144).

Von Pepsin ist das Papaïn dadurch unterschieden, dass es auch ohne Salzsäure peptonisierend wirkt. Die Fermentkraft wächst mit der Temperatur und ist bei 60—65°, also oberhalb der Tödtungstemperatur des Pepsins, noch sehr bedeutend (145). Aber auch bei 21° verdaut es schon relativ kräftig. 0·5 Grm.

Papain lösten bei dieser Temperatur in 2 Stunden 2 Grm. Fleisch, während Pepsin in derselben Zeit nur schwache Wirkung gehabt hatte (146). Fleisch und Fisch wurden von Papain ebenso energisch verdaut als von Pepsin, coaguliertes Eierweiss minder kräftig (146). Auch Gluten wird durch Papain verdaut (143). Zusatz von Salzsäure beeinträchtigte die Wirkung des Papains nicht wesentlich, bewirkte nur bei coaguliertem Eierweiss eine Verzögerung, während etwas Natriumcarbonat ohne Einfluss war.

Ausser einer peptonbildenden Wirkung zeigt das Papain auch das Vermögen, die Milch zum Gerinnen zu bringen (vergl. unter Lab).

Nach HANSEN (147) enthält auch der Milchsafte von *Ficus carica* ein peptisch wirksames Enzym, dessen Verdauungsvermögen gegen feuchtes Fibrin bei Gegenwart von 0.2% HCl constirt wurde. Auch aus getrockneten Feigen liess sich ein peptonisirendes Extrakt gewinnen.

Die Milchsäfte vieler anderer Pflanzen wurden mit negativem Resultat auf die Gegenwart eines peptonisirenden Enzyms geprüft (147).

Ueber peptonisirende Enzyme im Pflanzenreich liegen noch weitere, theilweise sich widersprechende Angaben vor. Lösungen solcher Enzyme wurden nach der Glycerinmethode gewonnen aus Wickensamen von GORUP-BESANEZ (153), ferner aus *Cannabis sativa* und *Linum usitatissimum* (158). Diese Enzyme zeigten gleichzeitig diastatische Wirkung. VAN DER HARST (159) beobachtete peptonisirende Wirkung mit dem Glycerinextrakt der Cotyledonen der Keimlinge (1—2½ Centim. lang) von Gartenbohnen.

GORUP-BESANEZ und WILL (160) constatirten ferner eiweissverdauende Wirkungen für das Secret insektenfressender Pflanzen, *Nepenthes phyllamphora* und *gracilis*. Sowohl das Secret der durch Insekten gereizten Drüsen, als der nicht gereizten enthält eiweissverdauendes Enzym, letzteres ist jedoch erst nach Zusatz von Säure (HCl, Ameisensäure wirksam). Das Secret der gereizten Drüsen bedarf solchen Zusatzes nicht, da es schon selbst sauer reagirt, während jenes der nicht gereizten Drüsen neutrale Reaction zeigte.

KRAUCH und WILL (36) haben dagegen in Samen von Pinien, Mais, Bohnen, Mandeln, sowie in Vegetationsorganen von Holzpflanzen (Rosskastanie, Birke), ferner auch in der Küchenzwiebel, Kürbissamen vergeblich peptisches Enzym gesucht.

Trypsin (früher Pankreatin). Die ersten Beobachtungen über die eiweisslösenden Wirkungen von unreinem mit Galle gemischtem Pankreassaft rühren von BERNARD (161). CORVISART zeigte, dass diese Fähigkeit auch dem reinen Pankreassecret allein zukomme. Fibrin, gekochtes Fleisch auch leimbildendes Gewebe wurden bei alkalischer Reaction der Flüssigkeit durch Trypsin rasch gelöst (162). Nachdem schon CORVISART nachgewiesen, dass das Enzym, wenn auch unrein, durch Alkohol gefällt werden könne, machte DANILEWSKI (163) einen Versuch zur Isolirung des Enzyms, indem er dasselbe durch Collodium mechanisch niederzureissen suchte, und das Collodium nach dem Trocknen mit Hilfe von Aether-Alkohol entfernte. Der Rückstand, in Wasser gelöst, brachte bei 30—40° Fibrinflocken in Auflösung. Eine diastatische Wirkung zeigte dieses Enzym nicht. KÜHNE, dem wir zahlreiche Beobachtungen über die Wirkung der Pankreasenzyme verdanken, wählte die Bezeichnung Trypsin, wodurch das peptonisirende von dem diastatischen Enzym des Pankreas (vergl. Pankreasdiastase) streng unterschieden wird (164).

Für die Darstellung des Trypsins giebt KÜHNE folgende Vorschrift: Die aus den Drüsen bereiteten Extracte werden wiederholt mit Alkohol gefällt und der Niederschlag bei 0° wieder in Wasser gelöst. Der Niederschlag wird zuletzt mit entwässertem Alkohol lange behandelt, in Wasser gelöst und Essigsäure bis 1% zugesetzt. Es scheidet sich ein Albuminkörper (Pankreas-Leukoid) aus, welcher abfiltrirt wird. Aus dem Filtrat erhält man nun durch Alkohol eine eiweissärmere Fällung. Zur weiteren Reinigung versetzt man wieder mit 1% Essigsäure und erhält einige Zeit bei 40°, wobei sich aufs Neue eine Eiweisssubstanz freiwillig ausscheidet. Macht

man hierauf mit Soda deutlich alkalisch, so scheiden sich Erdsalze ab, und erhält man dann schliesslich eine Lösung, welche neben Trypsin nur noch Verdauungsprodukte, Tyrosin, Leucin, Pepton etc. enthält. Beim Verdunsten bei 40° wird das meiste Tyrosin abgeschieden; der Rest durch Alkohol gefällt, besteht aus Pepton, viel Leucin und dem Enzym. Man entfernt das Leucin etc. durch Dialyse, das Pepton durch wiederholtes Lösen und Fällen mit Alkohol.

Ueber Darstellung des Trypsins vergl. ferner O. LÖW (35), HÜFNER (Glycerinmethode 165).

Das von KÜHNE dargestellte Trypsin (64) war in Wasser leicht löslich. Beim Aufkochen zerfällt es in coagulirtes Eiweiss (ca. 20%) und ein Pepton (80%), das sich dem Antipeptor ähnlich verhält. Dass dies nicht auf einer Verunreinigung mit Pepton beruht, folgt aus der Angabe von KÜHNE, dass Trypsin bei 40° mit Wasser oder Sodalösung beliebig lange ohne Bildung einer Spur von Pepton, Tyrosin, Leucin etc. digerirt werden kann.

Aus seiner Lösung durch Verdunsten bei 40° erhalten, stellt das Trypsin einen gelblichen, durchsichtigen Körper dar, der zu einer leichten wolligen Masse aufbröckelt.

Das ältere von HÜFNER (165) nach der Glycerinmethode dargestellte Enzym enthielt noch Pankreasdiastase, wesshalb die von ihm bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen nicht auf reines Trypsin bezogen werden können.

Ein von LÖW (35) dargestelltes Präparat verhielt sich nach seinen Reactionen ganz wie Pepton, enthielt 1.77% Asche und zeigte, für den aschenfreien Zustand berechnet, folgende Zusammensetzung:

C = 52.75; H = 7.51; N = 16.55; O + S = 23.19.

Durch Trypsin werden ausser coagulirtem Eiweiss, Fleisch etc. besonders bei alkalischer Reaction und einer geeigneten Temperatur (s. u.) auch gelöst resp. verdaut Bindegewebe, Leim, Sehnen (164, 166, 167) und zum Theil auch die Grundsubstanzen des Knorpels, der Cornea, des elastischen Gewebes.

Nach EWALD und KÜHNE widerstehen von den geformten Bestandtheilen thierischer Gewebe nur das Nuclein und die verhornten Massen der Epithelien der Verdauung mittelst Pepsin oder Trypsin (166).

Auch die Wirkung des Pankreasenzym auf Eiweiss ist abhängig von der Temperatur. Die früheren Forscher schienen die Körpertemperatur von 37 bis 40° für die günstigste zu halten, bei der die meisten Versuche angestellt wurden. KÜHNE betont, dass die Verdauung durch Pankreassaft viel mehr als jede andere von der Temperatur abhängt und empfiehlt daher bei Versuchen die Anwendung dünnwandiger Glasgefässe im Wasserbade. ROBERTS (77) findet bei seinen Versuchen, die Grösse der tryptischen Wirkung zu bestimmen, dass das Optimum der Temperatur bei 60° liege. Dann fällt die Wirkung mit zunehmender Temperatur und hört bei 75–80° ganz auf, ohne dass das Enzym schon getödtet würde. LÖW (35) fand jedoch die Tödtungstemperatur bei 69–70°.

Tryptisch und diastatisch wirksames Pankreasenzym war im trocknen Zustande beim Erwärmen sehr beständig, konnte sogar ohne Zerstörung der Fermentkraft $\frac{1}{4}$ Stunde auf 160° erhitzt werden (15, 39).

Nach HEIDENHAIN (179) wächst die Wirkung des Enzyms mit der steigenden Menge desselben bis zu einer gewissen Grenze, die um so früher erreicht wird, je höher der Gehalt an kohlensaurem Natron.

KÜHNE zeigte, dass die Trypsinwirkung nicht allein bei neutraler, alkalischer, sondern auch bei schwach saurer Reaction (z. B. bis 0.05% HCl) der Flüssigkeit vor sich geht (168, 164). LINDBERGER (169), HEIDENHAIN (179) beobachteten, dass dieselbe durch 0.01–0.1% HCl gestört, durch 0.1% HCl aufgehoben werde. Jedenfalls wirken Säuren, sobald der Concentrationsgrad eine gewisse Grenze übersteigt, schädigend und zuletzt zerstörend auf Trypsin (171). Essigsäure wirkte weniger störend als Salzsäure, Milchsäure, sogar bei einer Concentration von

0·02 % beschleunigend, wenn zugleich Galle und Kochsalz (1—2 %) zugegen war, während 0·05 % Milchsäure unter denselben Bedingungen die Verdauung aufhob (169). Auch HEIDENHAIN (179) bestätigte den fördernden Einfluss der Galle oder des glycocholsauren Natrons (1 %). Salicylsäure in nicht zu kleiner Menge fällt das Trypsin unverändert, so dass die Lösung des Niederschlags in wenig Soda wiederum stark verdaut, während grössere Mengen Salicylsäure das Enzym zerstören (164).

Kleine Mengen von arseniger Säure (0·02—0·04 Grm.) waren ohne Einfluss auf die Verdauung durch Glycerin-Pankreasextract (120). Alkalicarbonate wirken beschleunigend (58, 170), besonders ein Zusatz von 0·5 % Na_2CO_3 (58), nach HEIDENHAIN (179) bis zu einem Gehalte von 0·9—1·2 % Na_2CO_3 . Nach WEISS (170) wirken auch manche Neutralsalze, wie NH_4Cl , Na_2SO_4 , KNO_3 , am schwächsten das letztere verstärkend, während nach PFEIFFER (58) die meisten Salze, besonders NaCl verzögernden Einfluss übten (im Widerspruch mit HEIDENHAIN) (179). Calomel beeinträchtigt die Trypsinwirkung nicht (119).

Durch Pepsin wird Trypsin zerstört, doch nicht umgekehrt (164, 172). Jedoch soll Trypsin die zerstörende Wirkung von Alkali auf Pepsin erhöhen (60).

Die Verdauung der Eiweisskörper durch Trypsin resp. Pankreassaft besteht nach KÜHNE (168, 164, 173) im Wesentlichen in einer Spaltung, die in ähnlicher Weise erfolgt, wie durch Pepsin (s. d.), jedoch mit dem Unterschiede, dass das Hemipecton rasch weiter zerfällt in krystallinische Spaltungsprodukte (Tyrosin, Leucin etc.), während das Antipepton unverändert bleibt. Dabei scheint die Umwandlung der Antialbumose in Antipepton bei der direkten Verdauung durch Trypsin zuweilen unvollständig zu sein, da, wie KÜHNE und CHITTENDEN mehrfach gezeigt haben (173), die Antialbumose unter dem Einflusse des Enzyms leicht ein nur schwer weiter zu peptonisirendes Gerinnsel von Antalbumid bildet. So erklärt sich, dass z. B. bei der künstlichen unter günstigen Bedingungen bei 40° vollzogenen Trypsinverdauung von 18 Grm. trockenen Fibrinpulvers 5 Grm. ungelöst blieben, die vorwiegend aus Antalbumid bestanden.

Hiernach würde auch bei der Trypsinverdauung ein Theil des Peptons (Antipepton) unverändert bleiben, was auch von ORTO (174) bestätigt wurde. Dieser beobachtete bei einem Verdauungsversuch mit Blutfibrin bei gewöhnlicher Temperatur auch die Entstehung eines Eiweisskörpers von dem Verhalten und der Zusammensetzung des Paraglobulins. Auch ROBERTS (77) beobachtete bei der Verdauung des Caseins durch Pankreassaft als erstes Verwandlungsprodukt die Entstehung eines in der Hitze gerinnbaren Eiweisskörpers, der als Metacasein bezeichnet wurde.

Neben den krystallinischen Spaltungsprodukten Leucin, Tyrosin etc. tritt bei der Pankreasverdauung auch bei Ausschluss der Fäulniss (168, 164) ein durch Chlor- oder Bromwasser sich tief violett färbendes Chromogen auf, welches nach KRUCKENBERG (175) nicht eiweissartiger Natur, in Aether, Chloroform unlöslich ist, während das durch Brom erzeugte Pigment sich in diesen Lösungsmitteln löst und ein Absorptionsband bei *D* zeigt. Neben diesem soll noch ein zweites, in Aether, Chloroform lösliches Chromogen entstehen, das durch Salpetersäure purpurroth, durch Salzsäure dunkelblutroth gefärbt wird. Identische Chromogene entstehen auch bei der Fäulniss von Eiweisskörpern (175).

Indol, das ebenfalls bei der Fäulniss entsteht, bildet sich bei Ausschluss der letzteren durch Trypsinverdauung aus Eiweiss nicht (164). SALOMON (178) bemerkte das Auftreten von Hypoxanthin bei der Verdauung von Blutfibrin durch Pankreas.

HÜFNER beobachtete (176) bei der Verdauung von Fibrin durch Pankreasenzym unter Ausschluss jeder Fäulniss die Entwicklung von Kohlensäure, während Sauerstoff absorbirt wurde. Ein brennbares Gas wurde nicht erzeugt, das sich mit Eintritt der Fäulniss jedoch einstellte (177).

Pankreas-Zymogen [Trypsinogen nach KÜHNE (164)]. Nach HEIDENHAIN (179) tritt das Trypsin in den lebenden Drüsen nicht fertig gebildet, sondern als

ein Zymogen auf, welches sich leicht unter Bildung von Enzym spaltet, das sofort in das freie Secret übergeht. Die Spaltung erfolgt leicht durch Säure, darum auch durch postmortale Säurebildung; in wässriger Lösung rascher in der Wärme als in der Kälte. Salze (NaCl , Na_2CO_3) verlangsamen die Umsetzung des Zymogens.

Nach PODOLINSKI (180) wird ein bei Gegenwart von Natriumcarbonat nicht wirksames Zymogenextract rasch activirt durch Sauerstoff, Wasserstoffsperoxyd, Schütteln mit lufthaltigem Wasser, Platinmoor, während es mit ausgekochtem Wasser unwirksam bleibt. Vergl. a. WEISS (170)

Ueber Pankreasenzyme und sich ähnlich verhaltende Magenenzyme bei Vögeln vergl. LANGENDORFF (181) bei Fischen und Kaltblütern vergl. BLANCHARD (182), KRUCKENBERG (149), HOPPE-SEYLER (134).

V. Eiweiss coagulirende Enzyme.

Lab (Labferment, Chymosin). Mit diesem Namen wird das Enzym der Magenschleimhaut bezeichnet, welches Milch unter Umwandlung des Caseïns in Käse zum Gerinnen bringt. Man darf annehmen, dass diese Eigenschaft des Extractes der Magenschleimhaut junger Säugethiere schon vor Beginn unserer Zeitrechnung bekannt war und praktisch verwerthet wurde (183). Doch hat man erst in unserem Jahrhundert gesucht, diese Fähigkeit der Magenschleimhaut auf bestimmte Bestandtheile derselben zurückzuführen. DESCHAMPS glaubte eine solche Substanz, die er »Chymosin« nannte, isolirt zu haben (184), deren Reinheit und Wirksamkeit jedoch von HUSEMANN (183) bezweifelt wurde. Später glaubten manche Chemiker (SIMON 185), (v. LIEBIG 186), (SOHXLET 187) die Milchgerinnung durch eine Säurebildung, resp. Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure durch Lab erklären zu dürfen, welche Annahme aber angefochten wurde durch HEINTZ (188), welcher zeigte, dass selbst Milch, die durch Natriumcarbonat alkalisch gemacht ist, bei 65° oder schon vorher ohne Aenderung der Reaction auf Labzusatz gerinnt. Dass die Gerinnung der Milch durch Lab ein ganz anderer Vorgang ist, als jene durch Säure, wurde aber besonders durch die Untersuchungen von HAMMARSTEN (vergl. u.) zur Evidenz bewiesen, welcher zeigte, dass die Gerinnung bei Abwesenheit von Milchzucker oder Säure in alkalischer Lösung des Caseïns erfolgen kann und dass das sich ausscheidende Umwandlungsprodukt des Caseïns, der Käse, wesentlich verschieden ist von dem durch Säurebildung gefällten (unveränderten) Casein.

Zur Darstellung wirksamer Extracte behandelt man getrocknete Kälbermägen mit verdünnter Säure oder Kochsalzlösung. Auch Glycerin liefert ein wirksames Extract (189, 190).

SOHXLET (191) empfiehlt, den getrockneten Kälbermägen mit 5proc. Kochsalzlösung zu extrahiren, und diesem Extract zur Conservirung $0.3\frac{1}{2}\%$ Thymol oder $4\text{ Vol.}\frac{1}{2}\%$ Alkohol oder am besten $4\frac{1}{2}\%$ Borsäure zuzufügen, während Salicylsäure, Benzoesäure das Enzym bald unwirksam machte.

SOHXLET verdanken wir eine Anzahl weiterer Vorschriften für die Herstellung eines guten Labextractes, das gegenwärtig einen bedeutenden Handelsartikel repräsentirt, bez. deren wir auf das Original (191) oder auf FLEISCHMANN's Handbuch (183) verweisen.

Einen Versuch zur Darstellung des Enzyms selbst, hat HAMMARSTEN (189) unternommen, welcher für dasselbe die Bezeichnung »Lab« vorschlug. Die Schleimhaut je eines Labmagens wurde mit 150—200 Cbcm. angesäuerten Wassers ($0.1\text{—}0.2\frac{1}{2}\%$ HCl) extrahirt und nach 24 Stunden filtrirt und neutralisirt. Um das mitgelöste Pepsin zu entfernen, wird mit Magnesiumcarbonat oder Bleizucker partiell gefällt. Durch beide Reagentien wird sowohl Pepsin als Lab mechanisch niedergewaschen. Durch partielle Fällung kann aber das Pepsin, da es in geringerer Menge vorhanden und leichter ausfällt, geschieden werden, und man erhält dann ein

pepsinfreies labreiches Filtrat. Aus diesem wird das Enzym durch Bleiessig oder Bleizucker und Ammoniak gefällt, der Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und aus der sauren Lösung das Lab mit Cholesterin nach BRÜCKE (vergl. Pepsin) oder mit einer Lösung von Palmitin- und Stearinseife gefällt. Die Darstellung gelingt nur mit sehr labreichen Flüssigkeiten.

Das Lab ist in Wasser, Salzlösung, Glycerin löslich, gerinnt nicht beim Kochen, giebt keine Xanthoproteinreaction, keine Niederschläge mit Alkohol, Salpetersäure, Tannin, Jod, Bleizucker, wird dagegen durch Bleizucker gefällt. Es diffundirt nicht oder sehr langsam durch Pergamentpapier; lässt sich durch Thoncyliner unter hohem Druck filtriren (189). Alkohol zerstört das Enzym bei gewöhnlicher Temperatur langsam fortschreitend mit der Zeitdauer der Berührung (189).

Alkalien wirken besonders in der Wärme zerstörend auf Lab. In 24 Stunden wurde das bei 15—17° schon durch 0.025% Na_2O (189) vernichtet; Kaninchenlabextract verlor seine Wirksamkeit bei 39° mit 1% Na_2CO_3 in 2 Stunden, bei 0.1% war eine Schwächung nach 20 Min. bemerkbar (60).

Durch Säure wird Lab besonders in der Wärme zerstört, z. B. durch 0.3% HCl bei 48 stündigem Erhitzen auf 37—40°. Da unter diesen Bedingungen Pepsin bestehen bleibt, so könnte man durch solche Behandlung Pepsinextracte entlaben (189). Ueber das Verhalten zu Borsäure, Salicylsäure vergl. Darstellung. Trypsin wirkt zerstörend (60). Durch Thierkohle wird Lab seinen Lösungen entzogen (13) (l. c. pag. 18).

Die Wirksamkeit des Labes auf die Milch hängt ab von der Alkalität und Acidität derselben. Die Milch besitzt bekanntlich eine amphotere Reaction, herrührend von dem gleichzeitigen Gehalt an Monophosphaten und Biphosphaten. Vorherrschen der ersteren bedingt eine mehr saure, der letzteren eine stärkere alkalische Reaction. Die Gerinnung erfolgt nach HAMMARSTEN (189) am leichtesten beim Vorherrschen der sauren Reaction. Stärkere Alkaleszenz kann die Gerinnung verhindern, so schon ein Zusatz von 12,5 Milligrm. Na_2O zu 100 Grm. Milch (189).

Bei einer höheren Temperatur (65°) sah HEINTZ (188) jedoch noch Milch nach einem Zusatz von 0.15—0.2 Grm. Na_2CO_3 pro 100 Chem. in 2—15 Minuten gerinnen, während nach einem Zusatz von 0.25—0.3 Na_2CO_3 selbst nach 6 Stunden keine Gerinnung eingetreten war. Bei 40° trat Gerinnung noch bei 0.05—0.1% Na_2CO_3 ein.

Chloralkalien wirken je nach der Concentration hemmend oder beschleunigend auf die Milchgerinnung. Durch 0.6—1% NaCl wurde die Gerinnungszeit nach A. MAYER (192) verkürzt, durch 4—10% vergrößert. Nach HAMMARSTEN (193) wirkte in einem Falle erst ein Zusatz von 2.5% KCl wenig, von 5% KCl deutlicher verzögernd.

Nicht allein das neutrale, sondern auch das saure Natriumphosphat soll die Käsebildung verzögern (189). Chlorcalcium, am besten in Mengen von 0.1—0.5%, wirkt gerinnungsbeschleunigend und kann sogar andern hemmenden Einflüssen z. B. zu grossen Wassermengen entgegen wirken (193). Borsäure ist ohne wesentlichen Einfluss (192). Galle hebt die Wirkung des Enzyms auf (60).

Die Wirkung des Labenzym's hängt von der Temperatur ab. Nach den Versuchen von MAYER (13) liegt das Optimum für gewöhnliche Milch bei ca. 39°, unterhalb 33° nahm die Gerinnungszeit erheblich zu, oberhalb 45° trat keine Gerinnung mehr ein. Jene Optimumtemperatur ist jedoch für die Praxis der Käseerei nicht maassgebend, da die hier angewandten Temperaturen für sehr weiche Käse aus ganzer Milch 20—28°, für harte Magerkäse 28—35° betragen.

Wenn man Labextract (kaufl. HANSEN'sches) für sich langsam erwärmt, so dass eine Temperaturerhöhung um 1° 4—5 Minuten erfordert, so tritt unter 60° keine wesentliche Schwächung der Fermentkraft ein, die aber bei 66° schon sehr deutlich ist. Ohne Zweifel würde das Enzym bei längerem Verweilen bei dieser Temperatur vernichtet (Tödtungstemperatur)

(13). Uebrigens scheint das Lab auch schon bei längerem Erwärmen auf niedrigeren Temperaturen, z. B. 3 Stunden bei 37°, erheblich geschwächt zu werden (13).

Die Gerinnungszeit steht im umgekehrten Verhältnis zu der Menge des vorhandenen Enzyms (191, 192, 189). Bei ein und derselben Milch- und Labmenge erfordert die Gerinnung um so mehr Zeit je mehr Wasser hinzugefügt wurde (192). SCHREINER dagegen (195) fand die Labmenge, welche zum coagulieren einer bestimmten Milchmenge erforderlich ist, proportional dem Trockensubstanzgehalt der Milch.

MAYER giebt ferner an (192), dass mechanische Bewegung ohne Einfluss ist auf die Gerinnungszeit, dass diese um so kürzer, je länger die Milch vor dem Labzusatz gestanden. Ein Erwärmen der Milch auf 60° veränderte die Gerinnbarkeit nicht, während eine vorherige Erwärmung auf 75° oder höher eine Verlangsamung der Coagulation zur Folge hat. Kochen der Milch verzögert die Gerinnung durch Lab ausserordentlich (195), was wahrscheinlich auf einer Veränderung des Caseins beruht (189). Im Widerspruch mit MAYER, der eine Wärmeentwicklung während der Milchgerinnung daraus erschliessen konnte, dass das langsame Sinken der Temperatur während der Gerinnung aufhörte und sogar geringem Steigen Platz machte (192), konnte MUSSO keine $\frac{1}{10}$ ° übersteigende Temperaturerhöhung beobachten (196).

Ueber den bei der Milchgerinnung statthabenden Umwandlungsprocess des Caseins vergl. Artikel Eiweiss pag. 566, Bd. III d. Handb.

Ueber das Vorkommen bemerkt HAMMARSTEN, dass die pars pylorica ungemein ärmer sei, als der fundus, und dass sich Lab auch im Magen des Schafes, namentlich nahe am Blattmagen vorfinde, dass sich ferner wirksame Extracte auch aus den Mägen anderer Thiere erhalten lassen (189).

Labzymogen. HAMMARSTEN (189) beobachtete zuerst, dass sich aus der Magenschleimhaut eines jeden bisher untersuchten Thieres eine Substanz extrahiren lasse, die selbst nicht Lab sei, aber durch Einwirkung von Säure rasch die Eigenschaften des Labes annehme. Darum erhält man mit verdünnter Säure wirksamere Extracte als mit Wasser. Es scheint also ein dem Pepsinogen (s. d.) analoges Labzymogen zu existiren. LANGLEY (139) bestätigt dieses Verhalten für den Magen des Hundes, Kaninchens, Maulwurfs und der Katze, welche mit Wasser und Na₂CO₃ extrahirt wurden, aber erst nach Säureeinwirkung Gerinnung hervorbrachten, selbst wenn nachher wiederum neutralisirt wurde.

Labartige Wirkungen zeigt nach HAMMARSTEN (189), wie schon von SCHWANN (101) beobachtet wurde, auch das Pepsin, welches, zum Unterschied von Lab, Milch, jedoch nur bei vorherrschend saurer Reaction, äuskäst. Lab und Pepsin zeigen überhaupt nach Art ihres Auftretens und nach ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit (189). Bei Gegenwart von Trypsin trat nach BAGINSKY in Milch eine Gerinnung nicht ein (172); KÜHNE giebt jedoch an (164), dass das Trypsin des Hundes sich von dem des Rindspankreßs dadurch unterscheidet, dass es Milch nicht coagulire. Auch nach ROBERTS enthält die Pankreasdrüse des Ochsen, Schweines, Schafes eine Substanz, die Milch gerinnen macht (197). BAGINSKY (172) brachte Labwirkungen mit sauren, alkalischen oder Glycerinextracten des Dünndarms hervor.

Labartige Wirkungen kommen auch manchen Pflanzenextracten zu. Der Saft des gemeinen Feigenbaums (*Ficus carica*) wurde früher vielfach zum Dicklegen der Milch an Stelle des Labes verwendet. BOUCHARDAT, und QUEVENNE beobachteten dieselbe Fähigkeit für den Blüthensaft der Artischoke (*Cynara scolymus*) (183), die auch MAYER bestätigt fand (192), indem er zugleich nachwies, dass nur das Extract der Blumenblätter, nicht das der grünen Hüllblätter oder des Fruchtbodens wirksam war. Gerinnung der Milch bewirkt auch der Milchsaff von *Carica Papaya* (143, 145), welche Wirkung wohl dem *Papain* zuzuschreiben ist. Auch mit wässrigen (nicht sauren) Extracten von Feigen, *Carica Papaya*, Artischocken brachte BAGINSKY (172) dieselbe Erscheinung hervor; LEA mit einem Kochsalzwasserextract der Samen von *Withania coagulans* (198).

Fibrinferment, (Protozym nach RAUSCHENBACH (199). Nach AL. SCHMIDT'S (200) Lehre von der Blutgerinnung findet die Bildung des Fibrins statt durch

Wechselwirkung der beiden Fibringeneratoren, des Fibrinogens und des Serumglobulins unter dem Einflusse des von ihm entdeckten Fibrinfermentes. Diese Theorie wurde jedoch von HAMMARSTEN (201) dahin modificirt, dass bei der Blutgerinnung allein das Fibrinogen unter dem Einfluss des Fermentes in Fibrin umgewandelt werde. Beide Forscher haben uns Methoden zur Darstellung der betr. Enzymlösung kennen gelehrt.

SCHMIDT (200) stellt dieselbe dar, indem er Blutserum mit dem 15–20fachen Vol. Alkohol versetzt und 3–4 Monate stehen lässt, um die Eiweissstoffe ganz unlöslich zu machen. Die Masse wird dann über Schwefelsäure getrocknet, fein gepulvert, mit Wasser extrahirt und die Lösung zur Klärung mit Kohlensäure behandelt.

HAMMARSTEN (202) erhält eine wirksamere Fermentlösung aus dem Filtrat vom Aussalzen des Serums mit Magnesiumsulfat (vergl. Eiweiss, pag. 555). Dasselbe wird mit Wasser stark verdünnt und etwas Alkali hinzugefügt. Der entstehende Niederschlag reist das Enzym mechanisch nieder. Man löst in Wasser und wenig Essigsäure, reinigt durch Dialyse oder fällt mit Alkohol.

Nach GAMGEE (203) erhält man auch durch Behandlung von ausgewaschenem Blutkuchen mit Kochsalzlösung (8%) wirksame Fermentlösung. Entfernt man das Kochsalz durch Dialyse, so trübt sich die Flüssigkeit. LEA und GREEN (204) schieden aus der so dargestellten, filtrirbaren Lösung das Enzym durch Alkohol und fanden es wiederum löslich in Wasser. Der Körper gab keine Xanthoproteinreaction.

Interessante Winke über die Abstammung des Fibrinfermentes verdanken wir besonders RAUSCHENBACH (199), der dasselbe von den weissen Blutkörperchen (Leucocyten) ableitet. Dies wurde besonders dadurch bestätigt, dass man nicht allein mit den weissen Blutkörperchen, sondern auch mit den Leucocyten der Lymphdrüsen, der Pericardial- und Peritonealflüssigkeit des Pferdes, den Eiterzellen, ferner auch mit dem Stroma der rothen Körperchen Gerinnungserscheinungen nach geeigneter Vorbehandlung hervorrufen konnte. Die frischen Leucocyten waren jedoch unwirksam, erst beim Stehen mit Wasser oder Salzlösung (0.5% NaCl), auch beim Erwärmen (50°) bildete sich das wirksame Enzym. Das letztere scheint also erst beim Untergang der Leucocyten zu entstehen, womit auch übereinstimmt, dass nach mikroskopischer Untersuchung auch bei der Blutgerinnung zahlreiche weisse Blutkörperchen zu Grunde gehen. Auch andere Arten lebender Zellen wirkten, zum Plasma gebracht, gerinnungsbeschleunigend, welche Beobachtung von RAUSCHENBACH, wie auch durch GROHMANN (205) bestätigt wurde. Nach den Untersuchungen des Letzteren erfolgte bei Anwendung von Mikroorganismen die Gerinnung am schnellsten durch Schimmelpilze, langsamer durch Spaltpilze. Das Fibrinferment konnte daher für ein allgemeines Umwandlungsprodukt des Protoplasmās erklärt und mit dem Namen »Protozym« bezeichnet werden (199).

FOA und PELLACINI (206) ergänzen diese Beobachtungen durch die Entdeckung, dass auch das Parenchym mancher Gewebe, wie z. B. blutfreier Nieren, Leber, Lymphdrüsen und des Gehirns, solches Protozym erzeugt, welches sich durch Glycerin extrahiren und durch Alkohol fallen liess. Die Lösung dieses Enzyms brachte Blutgerinnung hervor. Durch Erhitzen auf 60° verloren die Lösungen ihre Fermentkraft.

VI. Fettspaltendes Enzym.

Es hat zuerst CL. BERNARD (5) beobachtet, dass dem Pankreassaft nicht allein die Eigenschaft zukomme, Fette zu emulgiren, welche er mit anderen thierischen Säften (Galle, Speichel, Blutserum) theilt, sondern auch das Vermögen, Fette in Glycerin und freie Fettsäure zu spalten. Diese Angabe wurde dann auch durch BERTHELOT und BERNARD (52) unter Anwendung von künstlichem Monobutyryn, ferner auch durch LENZ (53) u. A. bestätigt. HERTER (207) hat

dieselbe Eigenschaft auch beim menschlichen Pankreassaft constatirt, indem bei Digestion desselben mit Olivenöl bei 39° nach 4 Stunden eine von Fettspaltung herrührende, intensiv saure Reaction eintrat.

Man hat nach der BERNARD'schen Entdeckung die verschiedenen, aus der Bauchspeicheldrüse dargestellten Enzympräparate öfter auch auf ihr Verhalten gegen Fette geprüft und sie nicht immer wirksam befunden. Die Darstellungsweise ist von grossem Einfluss auf das Vermögen, Fette zu zerlegen. Nach GRÜTZNER (131) kommt es namentlich darauf an, nur ganz frische Drüsen zu verarbeiten, da das betr. Enzym durch Säurebildung zerstört wird. Nach seiner Angabe wird die frische Drüse sofort mit gereinigtem Glaspulver zermalmt und mit reinem, nicht sauer reagirendem Glycerin oder mit solchem, welchem auf 9 Thle. 1 Thl. Sodalösung (1%) zugesetzt wurde, vermenget. Die Extraction darf höchstens 4–5 Tage währen. Die Drüse hungernder Thiere (z. B. 40. Stunde nach der Mahlzeit) war reicher an Fettenzym, als solche nach reichlicher Mahlzeit (6. Stunde). Im Allgemeinen lief die fettspaltende der diastatischen Wirkung parallel.

Das von HÜFNER (76) nach der v. WITTICH'schen Methode dargestellte Enzym zeigte alle dem Pankreassaft zukommenden, also tryptische, diastatische wie auch fettspaltende Wirkungen. Löw (35) extrahirte unter Anwendung von 40 proc. Alkohol ein Enzym, welchem bedeutende diastatische und tryptische, aber keine fettspaltende Thätigkeit zukam. KÜHNE's (164) Trypsin, welches so kräftig Eiweiss verdaut, ist unwirksam gegen Stärkemehl wie gegen Fette.

Die Thatsache, dass je nach der Darstellungsweise die dem Pankreassecret zukommenden Fermentwirkungen an den Enzympräparaten oder Extracten bald gemeinsam, bald getrennt beobachtet werden, ist am ungezwungensten durch die Annahme zu deuten, dass drei verschiedene Enzyme vorkommen, deren jedes Träger einer der bekannten specifischen Wirkungen ist.

PASCHUTIN (79) versuchte eine Trennung der Pankreasenzyme auf Grund ihres verschiedenen Filtrationsvermögens durch thierische Membranen oder durch Thonzellen bei Gegenwart von Salzen unter Anwendung höheren Drucks. Je nach der Art der gewählten Salze wurde die Filtration des einen oder andern Enzyms begünstigt. Das fetterlegende Enzym liess sich, jedoch nicht ganz frei von Trypsin, erhalten unter Anwendung von doppeltkohlensaurem Natron, welchem $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{8}$ conc. Sodalösung zugesetzt war.

BIDDER und SCHMIDT (104) (l. c., pag. 250) beobachteten, dass das fettspaltende Enzym nur in alkalischer und neutraler, nicht in saurer Flüssigkeit thätig ist. Zufluss an saurem Magensaft hob bei Versuchen an Thieren die Wirkung des Pankreassaftes auf Fette auf.

BOKAY beobachtete, dass auch das dem Fett verwandte Lecithin durch das fettspaltende Enzym der Bauchspeicheldrüse in Glycerinphosphorsäure, Neurin, fette Säure gespalten wird (208).

Nach HEIDENHAIN (209) enthält auch der Pankreassaft pflanzenfressender Thiere (Kaninchen, Hammel) neben diastatischem und tryptischem auch Fett zerlegendes Enzym.

COSTA (210) fand das Extrakt LIEBERKÜHN'scher und BRUNNER'scher Drüsen gegen Albumin wie auch gegen Fett unwirksam. VELLA (31) beobachtete bei Digestion von fetten Oelen mit Darmsaft (durch Pilocarpin gewonnen), bei 39° Bildung einer Emulsion, aber Fetterlegung resp. Eintritt saurer Reaction erst nach 12 Stunden.

LANGENDORFF (181) constatirte für das Pankreassecret der Vögel kräftige fettspaltende Wirkung.

VII. Ammoniakbildendes Enzym.

Es liegt allein eine Angabe von MUSCULUS (211) vor, nach welcher aus leicht in Gährung übergehendem Harn, z. B. herrührend von Blasenentarrhen, eine Lösung des Enzyms erhalten werden kann.

Man versetzt den Harn mit Alkohol, wodurch das Enzym nebst Mucin gefällt wird, wäscht mit Alkohol, trocknet bei gelinder Wärme und digerirt das Pulver mit Wasser. Die Lösung, welche erst nach einiger Zeit klar filtrirt, ruft in einer Harnstofflösung bald alkalische Reaction durch Bildung von Ammoniumcarbonat hervor. Säuren heben schon bei starker Verdünnung (0.1% HCl) diese Wirkung auf, während Alkalien nur hemmen. Siedhitze zerstört auch dieses Enzym.

Zur Theorie der Fermentwirkung der Enzyme.

Da eine befriedigende Theorie für die Wirkung der Enzyme noch nicht existirt, so beschränken wir uns im Folgenden auf wenige Andeutungen und allgemeinen Betrachtungen. Die ältere Ansicht, dass die von Fermenten herrührenden Zersetzungen als Contactwirkungen zu betrachten seien, ist heute ebenso wenig haltbar, als die LIEBIG'sche Vorstellung, dass die löslichen Fermente (Enzyme) in Zersetzung begriffene Körper seien, welche ihren Bewegungszustand auf die Substanzen des umgebenden Mediums übertragen. Der erstere, von BERZELIUS herrührende Erklärungsversuch stützt sich auf die bekannte Contactwirkung zwischen Platinmoor und Wasserstoffsperoxyd, also zwischen einem löslichen und einem unlöslichen Körper. Bei den Enzymen handelt es sich vorwiegend, wenn auch nicht ausschliesslich, um Wirkungen zwischen gelösten Substanzen, die man nicht lediglich als Contactwirkungen betrachten darf, ehe der Nachweis geführt ist, dass jede Aeusserung chemischer Anziehungen Seitens des Enzymes ausgeschlossen ist.

Die LIEBIG'sche Vorstellung erscheint unhaltbar, weil der Nachweis fehlt, dass die Enzyme wirklich in einer Umwandlung begriffene Körper seien, und dass eine solche Eigenschaft übertragbar wäre. Gegen dieselbe spricht die Erfahrung, dass die Enzyme unter Bedingungen, wo viele organische Verbindungen rasch zerlegt werden, namentlich bei der Fäulniss, verhältnissmässig resistent sind.

Halten wir uns an feststehende Thatsachen, so tritt vor Allem die eine klar entgegen, dass alle besser studirten Enzymwirkungen, wie die des Invertins, Pepsins, Trypsins und der Diastase auf eine Hydratation des betr. Substrates zurückzuführen sind. Selbst für die coagulirenden Enzyme ist dies wahrscheinlich, da HAMMARSTEN sowohl bei der Fibrin- als bei der Labgerinnung eine Spaltung von Eiweiss beobachtete, die nach Analogie ähnlicher Vorgänge unter Wasseraufnahme stattfinden dürfte.

Das Enzym bewirkt somit im Allgemeinen eine Uebertragung der Elemente des Wassers auf den sich spaltenden Körper unter Vermehrung der Molekülzahl. Da das Enzym scheinbar bei dem Processe unverändert bleibt oder sich in Folge von secundären Einflüssen nur langsam verändert, so kann dies, wenn man eine chemische Betheiligung des Enzyms überhaupt zugiebt, nur erklärt werden durch die Annahme, dass es selbst während der Reaction einen Kreisprocess beschreibt. Dementsprechend hätte man anzunehmen, dass die Gesamtreaction aus mindestens zwei Processen zusammengesetzt ist, von denen der zweite dem ersten theilweise entgegengesetzt ist, insofern nämlich das Enzym unverändert aus demselben hervorgeht. In diesem Sinne hat wohl zuerst WURTZ (212) die Wirkung der Fermente mit der ebenfalls einen Kreisprocess darstellenden Aetherbildung aus Alkohol verglichen (vergl. Bd. I, pag. 74). Die Rolle des

Enzyms wäre jener der Schwefelsäure vergleichbar. Auch die in der Einleitung erwähnten fermentartigen Wirkungen sind fast alle auf ähnliche Kreisprocesse zurückzuführen. Den bedeutenden Einfluss, welchen äussere Verhältnisse, die Temperatur, Gegenwart von Salzen etc. auf den Verlauf der enzymischen Prozesse ausüben, könnte man sich hiernach schon dadurch erklären, dass jene Einflüsse bald mehr die einleitenden Reactionen, bald mehr die umkehrenden Reactionen begünstigen. Sind die Bedingungen vortheilhafter für die Umkehr der Reaction, also die Regeneration des Enzyms, so wird der Process stets vollständig, wenn auch vielleicht langsam verlaufen. Befördern sie aber vorwiegend die einleitende Reaction und weniger die Umkehr, so tritt gewissermaassen eine Stauung ein, wie z. B. bei der Pepsinwirkung bei mangelnder Salzsäure oder zu starker Anhäufung der Peptone.

Da die einzelnen Reactionen, aus welchen sich der Gesamtverlauf enzymischer Kreisprocesse zusammensetzt, noch zu wenig erforscht sind, so verzichten wir darauf, diese Betrachtungen jetzt schon weiter auszudehnen.

Da jene Kreisprocesse keine vollständigen sind, sofern ja stets neue Verbindungen aus den gegebenen als Endprodukte entstehen, so ist im Allgemeinen eine Wärmetönung mit denselben verbunden, und wenn auch im Ganzen selten, doch einige Male mit Sicherheit beobachtet. Wir beschränken uns hier auf Angabe der einschlägigen, auf die Wärmetönung bez. Literatur:

RICH. MALY, Ueber die Wärmetönung bei der künstlichen Verdauung, PFLÜGER's Archiv Bd. 22, pag. 111. A. MAYER, Wärmetönung bei der Gerinnung der Milch durch Lab, vergl. (192). MUSSO, Thermochem. Untersuchungen über die Gerinnung des Caseins durch Labferment, MALY, Thierchem. Jahresbericht Bd. IX, pag. 16. KUNKEL, Wärmetönung bei den Fermentationen, PFLÜGER's Archiv 20, pag. 509. v. NÄGELI, Ueber Wärmetönung bei Fermentwirkungen, PFLÜGER's Archiv 22, pag. 310.

Ebenso beschränken wir uns mit Rücksicht auf die Unvollkommenheit aller bisherigen Theorien der Enzymwirkungen auf wenige Notizen über die Literatur neuerer Erklärungsversuche.

HÜFNER, Betrachtungen üb. d. Wirkungsweise d. ungeformten Fermente, Leipzig (Ambros. Barth) 1872. NASSE, PFLÜGER's Archiv 11, pag. 162 (1875). TRAUUE, Ber. 7, pag. 115; Ber. 10, pag. 1984. AD. MAYER (13), Die Lehre von den chemischen Fermenten.

MAYER betrachtet die Enzyme, da sie nur in lebenden Organismen erzeugt werden, und da sie hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit gegen äussere Einflüsse etwas an sich haben, was an lebende Organismen erinnert, gewissermaassen als Organismenreste oder Protoplasmasplitter, vielleicht von sehr wechselnder Zusammensetzung, aber noch mit einem Theil der charakteristischen intramolekularen Bewegungen begabt, welche in dem Organismus für einen Theil das Leben ausmachen.

Diese Idee hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der von NÄGELI (Theorie der Gährung, pag. 27) zuerst ausgesprochenen und steht auch in einer entfernteren Verwandtschaft zu der FREMY'schen Vorstellung von »Hemioorganismen«, die selbst wieder als eine neue Auflage der älteren NEEDHAM'schen Anschauungen gelten können [vergl. MAYER (13), pag. 121].

Eine neuere Theorie von CHANDELON (213) beruht hauptsächlich auf den beiden Beobachtungen, 1. dass Wasserstoffsperoxyd, einwirkend auf Albumin, etwas Pepton erzeugt; 2. dass Pepsinextrakt, welches durch Erwärmen mit Natriumcarbonat auf 40° unwirksam gemacht wurde, durch Zusatz von Wasserstoffsperoxyd wiederum befähigt wurde, aus Albumin Pepton zu bilden. Die Analogie der Wirkung des Wasserstoffsperoxyds mit der des Pepsins sucht CHANDELON daher durch die Annahme zu erklären, dass dem letzteren ebenfalls die Constitution eines Super-

oxyds zukomme. Es verliere während seiner Wirkung Sauerstoff, oxydire sich aber bei Gegenwart von Sauerstoff alsbald von Neuem und setze dann seine Thätigkeit fort. Ausser den Beobachtungen von CHANDELON liegen jedoch keine weiteren vor, welche die Superoxyd-Natur des Pepsins wahrscheinlich machten.

EMMERLING.

Fette.*) Unter dem Namen Fette (1) begreift man gewisse dem Thier- und Pflanzenreich entstammende Produkte, denen folgende Eigenschaften gemeinsam sind: sie fühlen sich schmierig an, bilden erwärmt oder schon bei gewöhnlicher Temperatur ölarartige Flüssigkeiten; sie machen auf Papier einen durchsichtigen Fleck, der auch bei längerem Liegen oder Erhitzen nicht verschwindet; sie sind leichter als Wasser und darin vollkommen unlöslich, dagegen löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und den flüchtigen Oelen; sie sind nicht flüchtig, fangen bei 300—320° C. an zu sieden, erleiden aber dabei Zersetzungen; sie brennen für sich nur schwierig, mit Docht aber mit leuchtender Flamme.

Die Fette werden ihrer Consistenz nach unterschieden als feste oder Talgarten, halbfeste oder Butter- und Schmalzarten und flüssige oder Oele und Thrane. Unter letzteren versteht man verschiedene von Seethieren herstammende flüssige Fette. — Die festen Fette sind sehr leicht schmelzbar und werden schon unter 100° C. flüssig, d. h. ebenfalls zu Oelen, während die Oele bei niederen Temperaturen in feste Fette übergehen. Die Oele erscheinen bei gewöhnlicher Temperatur nicht dünnflüssig wie Wasser, sondern sind durch eine gewisse Dickflüssigkeit ausgezeichnet, eine Eigenschaft, die besonders bei Verwendung der Oele als Schmiermittel in Betracht kommt.

An der Luft erleiden die meisten Fette allmählich eine Veränderung. Einige Oele gehen in einen festen, durchsichtigen Körper, einen Firniss über, es sind die sogen. trocknenden Oele. Dazu gehören Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nussöl, Baumwollsaatöl, Leindotteröl etc. Andere Oele werden zu einer dicken, zähen, schmierigen Masse von scharfem Geruch und kratzendem Geschmack, sie werden »ranzig«. Dies sind die nicht trocknenden Oele. Solche sind Rüböl,

*) 1) CHEVREUL, Recherches sur les corps gras d'origine animale, Paris 1823; HEINTZ (Zusammenstellung seiner Untersuchung über die Fette), J. pr. Ch. Bd. 66, pag. 1; BOLLEY, Das Beleuchtungswesen, Braunschweig 1862; BUFF, Ueber die Fette und die Fabrikation der Fettsäuren und des Glycerins. Inaug.-Dissert., Göttingen 1863; CHATEAU, Traité des corps gras industriels, Paris; HARTMANN, Die Fette, bearbeitet nach CHATEAU, Leipzig 1864; PERUTZ, Die Industrie der Fette und Oele, Berlin 1866; DEITE, Die Industrie der Fette, Braunschweig 1878; SCHAEDELER, Die Technologie der Fette und Oele, Berlin 1883. 2) SCHEELE, Opusc. chem. et phys. Bd. 2, pag. 175. 3) BERTHELOT, Ann. Ch. Pharm. Bd. 88, pag. 304; Bd. 92, pag. 301. 4) HEINTZ, Journ. pr. Ch. Bd. 66, pag. 1. 5) H. KOPP, Ann. Ch. Pharm. Bd. 93, pag. 184. 6) HEINTZ, Journ. pr. Ch. Bd. 66, pag. 1. 7) GOTTLIEB, Ann. Chem. Pharm. Bd. 57, pag. 33. 8) BOLLEY und BORGMANN, DINGL. Journ. Bd. 179, pag. 463. 9) VARRENTRAFF, Ann. Chem. Pharm. Bd. 34, pag. 210. 10) R. A. TILGHMAN, Patent vom 9. Januar 1854. 11) PELOUZE, Ann. Chem. Pharm. Bd. 19, pag. 211. 12) FRÉMY, Ann. Chem. Pharm. Bd. 19, pag. 292; Bd. 20, pag. 50. 13) POHL, Polyt. C. 1855, pag. 165. 14) BOUIS, Ann. Ch. Pharm. Bd. 44, pag. 152. 15) WIMMEL, POGG. Ann. Bd. 133, pag. 121. 16) RÜDORFF, POGG. Ann. Bd. 140, pag. 420. 17) KÜTTSTORFER, Zeitschr. f. anal. Chem. 1879, pag. 199. 18) VALENTA, DINGL. Journ. Bd. 249, pag. 270. 19) Baron HÜBL, DINGL. Journ. Bd. 253, pag. 281. 20) MAUMENÉ, Les corps gras industriels, 1879, pag. 229. 21) SCHNEIDER, DINGL. pol. Journ. Bd. 161, pag. 465. 22) CALVERT, DINGL. pol. J. Bd. 232, pag. 282. 23) THOMPSON, N. Wochenschr. f. d. Oel- u. Fettwüdl. 1879, pag. 243. 24) OCTAVE ALLAIRE, Notice sur les huiles neutres raffinées employées au graissage à basse et à haute température ainsi qu'à l'éclairage. Levallois-Perret., pag. 11.

Mandelöl, Olivenöl, Buchöl etc. Auch manche feste Fette werden ranzig; Palmöl und Cocosöl kommen gewöhnlich in einem solchen Zustande der Zersetzung zu uns. Während die reinen, unveränderten Fette, mit Ausnahme des Ricinusöls, in kaltem Alkohol fast unlöslich sind, werden die ranzigen darin löslich und reagiren sauer. Saure Reaction bei Fetten rührt, wenn nicht von anhängenden fremden Stoffen, immer von einem Beginn des ranzigen Zustandes her. Im unveränderten reinen Zustande sind die Fette vollständig neutral.

Sowohl im Thierreich wie im Pflanzenreich findet man die Fette ausserordentlich verbreitet. Im Thierorganismus finden sich die Fette in allen Organen, an einzelnen Stellen in grösserer Menge angehäuft und, mit Ausnahme des normalen Harns, in allen thierischen Flüssigkeiten. Das Fett zeigt sich im Thierreich gewöhnlich in eigenen Zellen eingeschlossen, vorzugsweise in grösserer Menge im Bindegewebe, im *Panniculus adiposus* unter der Haut, im Netz der Bauchhöhle, in der Umgebung der Nieren, im Knochen- und Nervenmark, in der Leber und endlich in reichlicher Menge in der Milch. Bei den Pflanzen treten die Fette theils zerstreut durch die ganze Pflanze auf, theils in gewissen Organen derselben angehäuft, so namentlich in den Samenlappen und den Samen überhaupt. Von den Samen führen besonders die stärkeleeren grosse Mengen Fett, weniger die stärkehaltigen.

Die Gewinnung der Fette aus thierischen Stoffen erfolgt meist durch Ausschmelzen entweder auf freiem Feuer oder mit Dampf unter Zusatz von Säuren oder Alkalien, neuerdings bei Talg auch mit Dampf unter Druck ohne Anwendung von Chemikalien. Aus einzelnen thierischen Substanzen, namentlich Knochen, wird das Fett auch durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin gewonnen. — Bei den Pflanzen ist, wie schon erwähnt, das Fett hauptsächlich in den Samen und Früchten enthalten. Die Gewinnung daraus erfolgt meist durch Ausschlagen, seltener durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin.

Die Fette und fetten Oele werden vor ihrer Verwendung zu technischen oder anderen Zwecken häufig einer Läuterung oder Raffinirung unterworfen, d. h. sie werden mit Chemikalien behandelt, die im Stande sind, die fremdartigen Stoffe, welche dieselben bei ihrer Gewinnung aus dem Rohmaterial aufgenommen haben, zu beseitigen. Solche Chemikalien sind besonders Schwefelsäure, Kali- oder Natronlauge, Alaun, auch wohl Blei und Bleisalze.

Ueber die Natur der Fette verdanken wir eine wesentliche Aufklärung den denkwürdigen Untersuchungen CHEVREUL's, welche um das Jahr 1810 ihren Anfang nahmen und in der Veröffentlichung des Werkes »Recherches sur les corps gras d'origine animale« 1823 ihren Abschluss fanden. Manche wichtige Eigenschaften der Fette waren allerdings schon vor CHEVREUL bekannt. So wusste man schon sehr früh, dass die Fette und fetten Oele mit Lauge gekocht Seifen bilden, und dass die weiche Seife der Potasche durch Kochsalz in feste Seife verwandelt wird; aber man hatte keine Vorstellung von den dabei stattfindenden Processen. Als eine grosse Merkwürdigkeit heben die alten Chemiker hervor, dass die Seifen in Wasser und Alkohol gelöst werden können, obgleich die Fette in diesen Flüssigkeiten nicht löslich sind. Eine sehr wichtige Entdeckung hinsichtlich der Constitution der Fette hatte SCHEELE (2) im Jahre 1779 gemacht. Derselbe beobachtete, dass bei der Bereitung von Bleipflaster ausser dem Pflaster noch ein in Wasser löslicher, süss schmeckender Körper entsteht. Er nannte

denselben *Principium dulce oleorum*, was mit Oelstüss übersetzt wurde. Jetzt wird dieser Körper allgemein Glycerin genannt.

CHEVREUL, der bei seinen Untersuchungen von einer Seife aus Schweineschmalz und Kali ausgegangen war, stellte fest, dass der Sauerstoff der Luft bei der Verseifung nicht thätig ist, wie man früher vielfach angenommen hatte; dass einmal verseiftes Fett durch wiederholtes Verbinden mit Kali nicht mehr verändert wird; dass die Fette gewöhnlich Gemische sind; dass dieselben bei der Zersetzung durch Schwefelsäure ebenso wie bei der Zersetzung durch Alkalien Säuren bilden; dass die bei der Verseifung erhaltenen fetten Säuren und das Glycerin $4\frac{1}{2}$ — $5\frac{1}{2}\%$ mehr betragen, als das Gewicht des angewandten Fettes; dass bei der Vereinigung der fetten Säuren mit Bleioxyd Wasser austritt. Aus den letzten Beobachtungen schloss CHEVREUL, dass sowohl die fetten Säuren wie das Glycerin Wasser chemisch gebunden enthalten; er vergleicht die Fette mit den gemischten Aethern, indem letztere ganz wie die Fette unter Aufnahme von Wasser in Salz und Alkohol zerlegt werden.

Die Arbeiten CHEVREUL's haben als Grundlage für alle weiteren Untersuchungen über das chemische Verhalten der Fette gedient. Seine Beobachtungen sind von den späteren Forschern im Grossen und Ganzen bestätigt, im Einzelnen berichtigt und vielfach erweitert. Nach CHEVREUL haben besonders 2 Chemiker unsere Kenntniss von der Natur der Fette wesentlich bereichert: BERTHELOT (3) durch die Syntnese der Fette aus den fetten Säuren und dem Glycerin und HEINTZ (4), indem er die Methoden zur Untersuchung der Fette wesentlich verbesserte.

Fast alle in der Natur vorkommenden Fette sind nicht einfache chemische Verbindungen, sondern Gemenge solcher, und zwar sind die meisten bis jetzt untersuchten Fette Gemenge von Glyceriden. Mit dem Namen Glyceride bezeichnet man die zusammengesetzten Aether des dreiatomigen Alkohols Glycerin $[C_3H_5(OH)_3]$. Alle diese Glyceride haben sich als Triglyceride gezeigt, d. h. als Glycerin, in welchem die drei typischen Wasserstoffatome durch einatomige Säureradiale ersetzt sind. Die Säuren, deren Radiale hier zu berücksichtigen sind, sind hauptsächlich nach zwei verschiedenen Grundformen zusammengesetzt, die nur darin übereinkommen, dass sie sämmtlich 2 Aeq. Sauerstoff enthalten. Die eine Gruppe, die den Namen Fettsäuren führt, hat die allgemeine Formel $C_nH_{2n}O_2$. Von dieser homologen Reihe sind bis jetzt folgende Glieder beobachtet worden:

	Formel	Schmelzpunkt
Ameisensäure . . .	CH_2O_2	+ 1° C.
Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$	+ 17° C.
Propionsäure . . .	$C_3H_6O_2$	
Buttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	unter - 20° C.
Valeriansäure . . .	$C_5H_{10}O_2$	
Capronsäure . . .	$C_6H_{12}O_2$	+ 5° C.
Oenanthylsäure . . .	$C_7H_{14}O_2$	
Caprylsäure . . .	$C_8H_{16}O_2$	+ 14° C.
Pelargonsäure . . .	$C_9H_{18}O_2$	+ 18° C. (?)
Caprinsäure . . .	$C_{10}H_{20}O_2$	+ 27·2° (30°) C.
Laurinsäure . . .	$C_{12}H_{24}O_2$	+ 43·6° C.
Myristinsäure . . .	$C_{14}H_{28}O_2$	+ 53·8° C.
Palmitinsäure . . .	$C_{16}H_{32}O_2$	+ 62° C.

	Formel	Schmelzpunkt
Stearinsäure . . .	$C_{18}H_{36}O_2$	+ 69·2° C.
Arachinsäure . . .	$C_{20}H_{40}O_2$	+ 75° C.
Behensäure . . .	$C_{22}H_{44}O_2$	+ 76° C.
Cerotinsäure . . .	$C_{27}H_{54}O_2$	+ 78° C.
Melissinsäure . . .	$C_{30}H_{60}O_2$	+ 88° C.

Die in diese homologe Reihe gehörenden Säuren führen bis zur Caprinsäure incl. den Namen flüchtige Fettsäuren oder lipogene Säuren. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, meist ölarig, und hinterlassen auf Papier zum Theil verschwindende Fettflecke. Sie sind flüchtig, d. h. sie lassen sich unzersetzt destilliren und gehen beim Kochen mit Wasser, obgleich ihr Siedepunkt höher als der des Wassers liegt, mit den Wasserdämpfen über. Für die Technik der Fette sind sie nicht von Bedeutung, da sie theils in denselben nur in sehr geringer Menge vorkommen, theils nur Zersetzungsprodukte derselben sind. Die eigentlichen Fettsäuren beginnen mit der Laurinsäure. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruch- und geschmacklos, machen geschmolzen auf Papier nicht wieder verschwindende Fettflecke und lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt verflüchtigen. Im Wasser sind sie vollkommen unlöslich, löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten in Krystallen ausscheiden, leicht löslich in Aether. Ihre Lösungen röthen Lakmus nur schwach. Beim Erhitzen entzünden sie sich und brennen mit leuchtender, russender Flamme. Sie sind leicht schmelzbar und zeigen einen constanten Schmelzpunkt, der mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffäquivalente steigt.

Die wichtigsten Säuren dieser Gruppe sind die Palmitinsäure und die Stearinsäure.

Die Stearinsäure, $C_{18}H_{35}\overset{O}{\underset{H}{|}}O$, auch Talgsäure genannt, ist von CHEVREUL entdeckt; sie ist farblos, ohne Geruch und Geschmack und schmilzt bei 69·2° C. Beim Schmelzen zeigt sie eine starke Zunahme des Volumens und dem entsprechend eine starke Contraction im Augenblick des Erstarrens, so dass daraus gegossene Stücke röhrenförmig durchlöchert und ganz porös erscheinen (5). Beim Erkalten erstarrt sie zu weissen, glänzenden, sich schlüpfrig anfühlenden Nadeln. Sie ist weich und zerreiblich, wenig glänzend, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Geschmolzen oder in Lösung röthet sie Lackmus. Im Vacuum und in einem Strom überhitzten Dampfes lässt sie sich unzersetzt destilliren; bei der trocknen Destillation entsteht ein Keton, das Stearon. — Die Stearinsäure wird am leichtesten aus Sheabutter erhalten.

Die Palmitinsäure, $C_{16}H_{31}\overset{O}{\underset{H}{|}}O$, ist dem äusseren Ansehen nach nicht von der Stearinsäure zu unterscheiden. Sie ist wie diese leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht löslich in Wasser. Geschmolzen oder in Lösung reagirt sie ebenfalls sauer. Sie schmilzt bei 62° C., dehnt sich hierbei stark aus und zieht sich beim Erstarren stark zusammen. Sie ist weich, zerreiblich und glanzlos. Im Vacuum und mit überhitztem Dampf ist sie leicht destillirbar. Sie wird am leichtesten aus Palmöl erhalten.

CHEVREUL unterschied von den fetten Säuren, welche bei der Verseifung der Fette erhalten werden, eine bei 60° C. schmelzende, welcher er den Namen Margarinsäure gab. HEINTZ (6) hat später gezeigt, dass diese sogen. Margarinsäure ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure ist. Er fand, dass etwa ein Gemisch von 10% Stearinsäure und 90% Palmitinsäure den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften jener zeigt.

Für die Fabrikation von Stearinkerzen ist das Verhalten der Stearinsäure und Palmitinsäure beim Zusammenschmelzen von grosser Wichtigkeit. GOTTLIEB (7) hatte beobachtet, dass, wenn die sogen. Margarinsäure, deren Schmelzpunkt bei 60° C. liegen sollte, mit etwas Stearinsäure gemischt wurde, der Schmelzpunkt unter 60° fiel. HEINTZ (4) verfolgte dies eigenthümliche Verhalten weiter und fand, dass Gemische von festen Fettsäuren sich analog manchen Metalllegirungen verhalten, indem sie einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen, als die einzelnen Bestandtheile. Ueber das Verhalten der Gemische von Stearinsäure und Palmitinsäure hat er folgende Tabelle entworfen:

Schmelzpunkt	Zusammensetzung der Mischung		Art zu erstarren.
	Stearinsäure	Palmitinsäure	
67·2°	90	10	Schuppig krystallinisch.
65·3°	80	20	Feinnadlig krystallinisch.
62·9°	70	30	" "
60·1°	10	90	Schön grossnadlig krystallinisch.
57·5°	20	80	Sehr undeutlich nadlig.
56·6°	50	50	Grossblättrig krystallinisch.
56·3°	40	60	" "
55·6°	35	65	Unkrystallinisch, völlig glänzend.
55·2°	32·5	67·5	" " "
55·1°	30	70	" " glanzlos.

Ogleich die Erniedrigung des Schmelzpunktes den Werth des Gemisches für die Fabrikation von Kerzen verringert, so sind doch die sonstigen Veränderungen, welche die fetten Säuren beim Zusammenschmelzen erleiden, von so grossem Werthe für die Benutzung derselben, dass jener Nachtheil hiergegen nicht ins Gewicht fällt. Die reinen Säuren sind weich, locker und leicht zerreiblich. Das Abpressen der Oelsäure von denselben ist nur dann möglich, wenn sie gemischt sind. Sie werden dadurch dichter und härter und können so dem Drucke ausgesetzt werden, welcher erforderlich ist, um die Oelsäure abzupressen. Die reinen Säuren ziehen sich beim Erstarren so zusammen, dass daraus gegossene Kerzen, wie KOPP (5) bemerkt, kein schönes Ansehen haben können. Das Gemisch der Säuren ist wenig krystallinisch bis amorph, und ist dies der Grund, dass sich aus der halberstarten Masse dichte, nicht krystallinische Kerzen giessen lassen. Kerzen aus reinen Fettsäuren sind weich, zerreiblich, nicht durchscheinend und besitzen keinen Glanz; Kerzen aus einem Gemisch von fetten Säuren sind hart, glänzend und durchscheinend.

Die zweite Gruppe von Säuren, von denen wir Radicale in den Glyceriden finden, hat die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_2$, und man kennt bis jetzt folgende Glieder dieser Reihe:

Acronsäure (Acrylsäure)	$C_3H_4O_2$
Crotonsäure	$C_4H_6O_2$
Angelicasäure	$C_5H_8O_2$
Pyrotrebinsäure	$C_6H_{10}O_2$
Cyminsäure	$C_{15}H_{28}O_2$
Hypogaeciasäure	$C_{16}H_{30}O_2$
Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Döglingsäure	$C_{19}H_{36}O_2$
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$

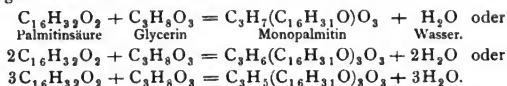
Diese Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig, theils fest.

Bei wenig erhöhter Temperatur schmelzen sie sämmtlich. In ihren Verbindungsverhältnissen gleichen sie den fetten Säuren. Nur die vier letzten Glieder der Reihe und die Crotonsäure hat man in den Fetten gefunden. Die übrigen besitzen eigenthümliche Bildungsweisen.

Die wichtigste Säure dieser Reihe ist die Oelsäure, $C_{18}H_{33}O_2$, auch Oleinsäure und Elaïnsäure genannt. Entdeckt ist dieselbe durch CHEVREUL; GOTTLIEB stellte sie aber zuerst rein dar und gab ihr die richtige Formel. Zu ihrer Darstellung eignet sich am besten Mandelöl. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt aber bei $+4^{\circ}C.$ zu einer harten, krystallinischen Masse, die bei $+14^{\circ}C.$ wieder schmilzt. Das spec. Gew. ist bei $+10^{\circ}C. = 0.898$. Die reine, flüssige Oelsäure ist eine farblose, dickliche Substanz, geschmack- und geruchlos, welche auch in alkoholischer Lösung Lackmus nicht röthet; sie verändert sich aber an der Luft sehr leicht durch Aufnahme von Sauerstoff. Sie wird dann gelb und übelriechend, nimmt einen kratzenden Geschmack an und röthet jetzt Lackmus. In Wasser ist die Oelsäure nicht absolut unlöslich; ihre Salze mit schwermetallischen Oxyden lösen sich in Alkohol und Aether (Unterschied von der Stearinsäure und Palmitinsäure). Im Dampfstrom lässt sich die Oelsäure unzersetzt destilliren; bei der trocknen Destillation bilden sich Kohlenwasserstoffe, niedere Glieder der Fettsäurereihe, Sebacylsäure, und bleibt Kohle im Rückstand (8). Unter dem Einfluss schmelzender Alkalien spaltet sich die Oelsäure in Palmitinsäure und Essigsäure (9). Salpetrige Säure verwandelt sie in die isomere Elaïdinsäure. Dieselbe schmilzt bei $44-45^{\circ}C.$, ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, reagirt sauer, ist krystallinisch, weich, glanzlos, nicht durchscheinend und lässt sich unzersetzt destilliren. Auf eine Temperatur von ungefähr $60^{\circ}C.$ gebracht, absorhirt sie Sauerstoff und erstarrt dann nicht wieder. — Oxydirte Oelsäure wird durch salpetrige Säure nicht in Elaïdinsäure verwandelt.

Ausser den angeführten zwei Gruppen von Säuren kommen in den Fetten noch einige andere Säuren vor. Davon sind die wichtigsten die Ricinölsäure ($C_{18}H_{34}O_3$) im Ricinusöl und die Leinölsäure ($C_{18}H_{34}O_2$), welche einen wesentlichen Bestandtheil der trocknenden Oele bildet. Sie ist schwach gelblich, leichter als Wasser, erstarrt noch nicht bei $-18^{\circ}C.$, nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und wird dadurch zähflüssig. Durch salpetrige Säure wird sie nicht in Elaïdinsäure verwandelt, sondern nur röthlich und dickflüssig.

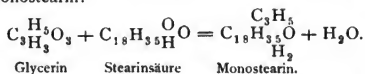
Durch Einwirkung von mancher der im Vorigen erwähnten Säuren auf Glycerin unter geeigneten Verhältnissen ist es BERTHELOT (3) gelungen, künstlich Fette herzustellen. Es war ihm z. B. möglich, die Einwirkung nach folgenden Gleichungen verlaufen zu lassen:



Bei der Einwirkung der einwerthigen Säuren auf das Glycerin treten also von dem Säuremoleküle die Atome H und O_2 aus und verbinden sich mit einem Wasserstoffatome aus dem Glycerin zu Wasser, während die Reste der Säuren und des Glycerins sich mit einander zu Fetten vereinigen. Auf 1 Mol. Glycerin können hier 1 oder 2 oder 3 Mol. der Säuren einwirken, und können also im letztern Falle 3 Atome Wasserstoff aus dem Glycerin austreten resp. durch Säure-

radicale vertreten werden; eine weitere Substitution von Wasserstoff im Glycerin ist nicht möglich.

Die obigen Prozesse verlaufen, wenn man die Materialien in Glasröhren eingeschlossen auf hohe Temperaturen erhitzt. Erhitzt man z. B. gleiche Theile Glycerin und Stearinsäure in einer zugeschmolzenen Röhre 36 Stunden auf 200° C., so bildet sich Monostearin:

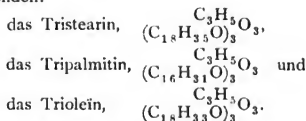


Um das Monostearin rein zu erhalten, hebt man die auf dem unzersetzten Glycerin schwimmende Fettschicht ab, setzt etwas Aether und Kalkhydrat zu und digerirt etwa eine Viertelstunde bei 100° C. Die unzersetzte Stearinsäure verbindet sich mit dem Kalk. Man zieht dann mit siedendem Aether aus und dampft ein. Das Monostearin krystallisirt in Nadeln, es schmilzt bei 61° C. und erstarrt bei 60° C.

Das Distearin, $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2\text{O}_3$, erhält man durch dreistündiges Erhitzen des Monostearins mit 3 Theilen Stearinsäure auf 260° C., oder indem man gleiche Theile Glycerin und Stearinsäure während 114 Stunden auf 100° C. erhitzt, oder auch indem man dasselbe Gemenge 7 Stunden einer Temperatur von 275° C. aussetzt. Das Distearin krystallisirt in Blättchen, es schmilzt bei 58° C. und erstarrt bei 55° C.

Das Tristearin erhält man durch dreistündiges Erhitzen von Monostearin mit dem 15—20fachen Gewicht Stearinsäure auf 270° C.

Von den Glyceriden sind die wichtigsten, weil am weitesten verbreitet in den Fetten, die folgenden:



Die meisten natürlichen Fette sind Gemenge dieser drei Glyceride.

Das Tristearin bildet farblose, perlmutterglänzende Schuppen die bei 63° C. schmelzen und beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarren. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Aether und kochendem Alkohol. Wird das Tristearin einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es erst bei 51° C. Schmilzt man wieder, so schmilzt es nun schon bei 53° C., erhält aber durch abermaliges Erstarrenlassen wieder seinen früheren Schmelzpunkt von 63° C. Hat man das bei 63° C. schmelzende Stearin um 2^o über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es nun schon bei 61° C., schmilzt aber dann erst bei 66° C. Das Tristearin hat sonach drei verschiedene Schmelzpunkte: 53°, 63° und 66°. Aehnlich verhält sich das Tripalmitin.

Das Tristearin ist ein vorwiegender Bestandtheil der Talgarten, woher es auch den Namen Talgstoff erhalten hat. Man nennt es gewöhnlich kurz Stearin, wobei, um Verwechslungen zu vermeiden, hervorgehoben werden muss, dass die sogen. Stearinkerzen nicht dieses Glycerid, sondern freie Stearinsäure und Palmitinsäure enthalten.

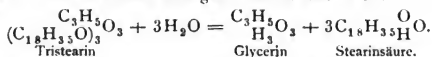
Das Tripalmitin oder, wie es gewöhnlich genannt wird, das Palmitin ist in vorwiegender Menge in den schmalartigen Fetten enthalten. Es ist feinkrystallinisch, schmilzt bei 60° C., erstarrt bei 46° C. und ist sehr leicht löslich in Aether.

Das Triolein, gewöhnlich kurz Olein genannt, bildet den vorwiegenden Theil der flüssigen Fette des Thier- und Pflanzenreichs; von den letzteren kommt es jedoch nur den nicht-trocknenden Oelen zu. Rein dargestellt bildet es ein farb- und geruchloses Oel, das bei -5° C. in Krystallnadeln erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, mit Aether aber in jedem Verhältniss mischbar. An der Luft dunkelt es nach, wird sauer und übel-

riechend (ranzig), indem die Oelsäure allmählich eine Zersetzung erleidet. Durch Behandlung mit salpetriger Säure wird das Olein fest, indem es in das isomere Elaïdin übergeht. Dieses schmilzt bei 36° C. Die in den trocknenden Oelen enthaltene, dem Olein ähnliche Verbindung hat man Olanin genannt, doch sind deren Eigenschaften noch wenig erforscht. Das Olanin wird durch salpetrige Säure nicht fest.

Bezüglich der Mengenverhältnisse, in welchen Stearin, Palmitin und Olein in den Fetten vorkommen, ist zu bemerken, dass ein Fett um so fester ist, je mehr es von den ersteren enthält, und um so weicher, je mehr das letztere vorwaltet.

Die Glyceride lassen sich unter Aufnahme von Wasser in ihre Generatoren, also in Glycerin und eine Säure zerlegen. Es ist also z. B.:



Diese Spaltung der Glyceride wird Verseifung genannt. Sie erfolgt schon durch Wasser allein, aber erst bei verhältnissmässig hoher Temperatur (10). Sie wird erleichtert, wenn dem Wasser eine geringe Menge Base oder Säure zugesetzt wird; bei Weitem leichter aber findet sie statt, wenn mit dem Wasser zusammen eine zur Bindung der entstehenden Säuren hinreichende Menge von Base (Kali, Natron oder Kalk) angewandt wird. Statt der Säuren entstehen dann die Salze dieser Säuren, welche den Namen Seifen führen.

Die Spaltung der Glyceride kann ferner durch concentrirte oder verhältnissmässig concentrirte Schwefelsäure bewirkt werden. Dabei entsteht zunächst eine Schwefelsäureverbindung des Glycerins, die Glycerinschwefelsäure (11), und vielleicht auch Schwefelsäureverbindungen der in dem Fett enthaltenen Säuren (Sulfostearinsäure, Sulfoölsäure etc.) (12). Durch Einwirkung von Wasser werden dann diese Verbindungen zersetzt, es entstehen wässrige Schwefelsäure, freies Glycerin und freie Säuren.

Auf der Spaltung der natürlichen Glyceride in Fettsäuren und Glycerin beruhen mehre wichtige Verwendungen derselben. Es sind dies die Fabrikation der Seifen, der Stearinkerzen und die Darstellung der Pflaster. Unter Pflastern versteht man im Allgemeinen die Bleioxydsalze der in den Fetten enthaltenen fetten Säuren; doch werden damit auch die Verbindungen dieser Säuren mit andern schweren Metalloxyden, welche man erhält, wenn man Seifenlösungen mit Metalllösungen fällt, bezeichnet.

Es sei hier noch erwähnt, dass Ammoniak, welches sich sonst den Alkalien analog verhält, nicht wie diese auf die Fette einwirkt. Mischt man ein fettes Oel durch Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit, so entsteht eine Emulsion. Setzt man diese der Luft aus, so verflüchtigt sich das Ammoniak nach kurzer Zeit und das Oel scheidet sich unverändert ab. Ebenso unverändert erhält man das Oel, wenn man zu der Mischung die dem Ammoniak entsprechende Menge verdünnter Säure setzt. Es folgt hieraus, dass Ammoniak und Fett durch blosser Mischung miteinander keine Verbindung eingehen. Lässt man aber Ammoniak in verschlossenen Gefässen auf Fette einwirken, so entstehen chemische Verbindungen; es bildet sich Ammoniakseife und ausserdem das Amid der Fettsäure.

Bei der Untersuchung von Fetten kommen von physikalischen Eigenschaften hauptsächlich in Betracht der Schmelzpunkt und das specifische Gewicht. Sucht man den Schmelzpunkt eines Fettes in der Weise zu bestimmen, dass man den Gang des Thermometers beobachtet, welches man in das schmelzende Fett getaucht hat, so wird man kaum eine Constanz in der Temperatur wahrnehmen können; das Thermometer steigt unter grösseren oder geringeren

Schwankungen stetig. Der Grund liegt in dem geringen Wärmeleitungsvermögen und der Zähflüssigkeit der geschmolzenen Fette. Selbst wenn man in bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzenes Fett eine Menge des festen Fettes in fein zertheiltem Zustande wirft, um so einen Brei herzustellen, in welchem bei weiterem Erwärmen unter Umschütteln die zugeführte Wärme zum Schmelzen des in der Flüssigkeit vertheilten festen Körpers verwendet werden sollte, sieht man sich in seinen Erwartungen getäuscht. Das hineingeworfene Fett ballt sich zu einem compacten Klumpen zusammen, welcher in der Flüssigkeit nur sehr langsam schmilzt, selbst wenn die Temperatur weit über den Schmelzpunkt gestiegen ist. Es ist deshalb unmöglich den Schmelzpunkt der Fette auf diese Weise auch nur annähernd zu bestimmen. Man hat daher versucht, auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen, und so sind verschiedene Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette entstanden. Die wesentlichen sind folgende: 1. Man saugt das geschmolzene Fett in Haarröhrchen auf, lässt das Fett wieder erstarren und stellt die Röhrchen in ein Gefäss mit Wasser. Man erwärmt langsam und beobachtet an einem in das Wasser getauchten Thermometer die Temperatur, bei welcher das Fett durchsichtig wird. — 2. Man überzieht die Kugel eines Thermometers mit dem Fett, taucht es in Wasser, das man langsam erwärmt, und beobachtet die Temperatur, bei welcher das Fett sich löst (13). — 3. Man bringt das flüssige Fett in enge, an beiden Seiten offene Glasröhrchen, welche nach dem Erstarren des Fettes unter Wasser gebracht und so lange erwärmt werden, bis das wieder flüssig gewordene Fett durch das in die untere enge Oeffnung des Röhrchens eintretende Wasser auf das Niveau der umgebenden Wasserschicht heraufgedrückt wird. Bei allen drei Methoden muss man die Röhrchen resp. das Thermometer mit dem wiedererstarten Fett erst einen oder bei ganz weichen Fetten zwei Tage bei Seite legen, bevor sie zum Versuche benutzt werden, da die Fette, namentlich die weichen, nach dem Schmelzen nur sehr langsam wieder ihre natürliche Festigkeit annehmen.

Bei der ersten Methode wird also ein gewisser Grad der Durchsichtigkeit, bei den beiden andern eine gewisse Beweglichkeit der Fetttheilchen als Schmelzpunkt angesehen. Dass dies nicht immer richtig ist, dass also die angewandten Methoden durchaus nicht correct sind, zeigt die ausserordentliche Verschiedenheit in den Schmelzpunkten, die man für einzelne Fette verzeichnet findet. So schwanken, um ein Beispiel anzuführen, die Angaben über den Schmelzpunkt des Rindertalgs zwischen 37° und 59.6° C. Wenn kleine Differenzen auch auf die natürliche Veränderlichkeit der Fette als Abscheidungen lebender Organismen zurückzuführen sind, so können dieselben jedoch nicht so bedeutend sein und sind unbedingt in der Mangenhaftigkeit der Methoden begründet.

Was das erste Verfahren anlangt, so werden nach WIMMEL (15) einzelne Fette erst ganz durchsichtig bei einer Temperatur, die einige oder mehrere Grade höher ist, als diejenige, bei welcher sie vollständig dünnflüssig geworden sind. Dies Verhalten zeigt z. B. das Schweineschmalz, der Rinds- und Hammeltalg.

Nimmt man bei dem dritten Verfahren Capillarröhrchen, so wird das Fett in denselben bei um höherer Temperatur aufsteigen, je enger das Rohr ist. Aber auch bei Anwendung weiterer Röhrchen erhält man von einander abweichende Resultate, je nachdem man das Rohr mehr oder weniger tief in das Wasser eintaucht und je nachdem die Temperatur des Wassers rascher oder langsamer steigt. Nach RÜDORFF (16) ergeben sich auf diese Weise Differenzen von ganzen Graden. Die verhältnissmässig besten Resultate giebt nach dem eben genannten Chemiker noch das zweite, von POHL herrührende Verfahren; doch ist es dabei nicht gleichgültig, wie dick die Fettschicht ist, mit welcher das Thermometer überzogen wird. RÜDORFF wandte sie über 3 Millim. stark an.

Lässt man ein flüssiges Fett langsam und in Ruhe sich abkühlen, so tritt im Momente des Erstarrens eine merkliche Temperaturerhöhung ein, eine Beobachtung, welche schon CHEVREUL gemacht hat. Die Temperatur, bei welcher

die Erstarrung eintritt, wird um so tiefer steigen, je langsamer die Abkühlung vor sich geht.

Will man den Erstarrungspunkt eines Fettes bestimmen, so muss man dasselbe bei möglichst niedriger Temperatur schmelzen, sodass noch Theilchen ungeschmolzenen Fettes in der bereits flüssigen Masse schwimmen und dann unter beständigem Umschütteln erkalten lassen. Notirt man dabei den Gang des eingetauchten Thermometers von Minute zu Minute, so zeigt sich, dass bei einigen Fetten die Temperatur bis zu einem gewissen Werthe sinkt, dann eine Zeit lang constant bleibt und von da an weiter sinkt. Während der Zeit dieser constanten Temperatur erstarrt das Fett. Sie ist also als Erstarrungspunkt anzusehen. Bei anderen Fetten sinkt die Temperatur bis zu einem gewissen Grade, während sie mehr und mehr erstarren, steigt dann aber um mehrere Grade, wobei die Fette ganz fest werden. Bei einigen dieser Fette ist das Maximum, auf welches die Temperatur steigt, constant, sie ist also als Erstarrungspunkt zu betrachten; andere Fette zeigen diese Constanz nicht, und es ist deshalb nicht möglich, bei ihnen den Erstarrungspunkt genau zu bestimmen.

Das spec. Gewicht wird, wenn es sich um genaue Zahlen handelt, nach den bekannten Methoden für feste und flüssige Körper bestimmt. Für den Handel mit Oelen hat man besondere Araeometer, sogen. Oelwagen construiert, die sich dadurch auszeichnen, dass sie noch sehr geringe Unterschiede des spec. Gew. angeben. Solche Oelwagen existiren von FISCHER, GOBLEY, LEFEBVRE, LAURON, BERJOT u. A. — Bei der Bestimmung des spec. Gew. von Oelen ist stets auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen, bei welcher die Untersuchung erfolgt, weil die Oele die Eigenschaft haben, sich durch die Wärme stark auszudehnen und zwar stärker, als dies sonst bei Flüssigkeiten der Fall ist.

Wie schon erwähnt, verdanken wir HEINTZ (4) exacte Methoden zur Untersuchung der Fette. Hat man ein Fett zu untersuchen, so verfährt man nach ihm folgendermaassen. Zuerst sucht man dasselbe mechanisch in seine Gemengtheile zu zerlegen. Man setzt das Fett einer angemessenen Kälte aus, wobei die festeren Bestandtheile erstarren. Hierauf presst man die ausgeschiedene Masse aus und zerlegt auf diese Weise das ursprüngliche Fett in zwei Theile, einen flüssigen, der arm ist an festen, und einen festen, der arm ist an flüssigen Fetten. Man hat auch wohl durch fractionirtes Lösen dergleichen vorläufige Trennungen bewirkt. Wenn man z. B. ein Fett mit Alkohol schüttelt, und das Fett ein Gemenge von in Alkohol leicht löslichen und schwer löslichen Fetten ist, so werden erstere vorzugsweise in Lösung gehen. Indessen erreicht man auf diesem Wege meist nicht viel. Jedes einzelne durch mechanische Mittel gewonnene Fett wird nun verseift, indem man das Fett mit Natronlauge und Wasser kocht. Hierbei hat man zu beobachten, ob sich ein Theil schwerer verseift als ein anderer. Ist dies der Fall, so giesst man den flüssigen Theil ab. So kann man z. B., wenn man Olivenöl mit Natronlauge gelinde erwärmt, Palmitin und Stearin verseifen, bevor das Olein angegriffen wird. Man trennt letzteres durch Abpressen und verseift es für sich. Die Seife zerlegt man nun je nach ihrem Verhalten mit Salzsäure, Schwefelsäure, Weinsäure etc., wobei das Glycerin in Lösung geht, während die fetten Säuren obenauf schwimmen. Man sättigt hierauf die Lösung mit Kochsalz und unterwirft sie der Destillation. Im Destillat werden sich die flüchtigen Fettsäuren, also diejenigen, welche im Molecul weniger als 12 Atome Kohlenstoff enthalten, vorfinden. Im Rückstand befinden sich die festen Fettsäuren. Man scheidet dieselben ab, mischt mit wenig heissem Alkohol und presst die Mischung nach dem Erkalten tüchtig aus. Diese Operation wird mehrmals wiederholt. Man vereinigt die abgepressten Flüssigkeiten, die namentlich die Oelsäure enthalten. Sie sei bezeichnet mit A, flüssiger Theil, die im Presstuch enthaltene Masse sei mit B, fester Theil, bezeichnet.

Den flüssigen Theil A mischt man mit essigsäurem Blei unter Zusatz von etwas Wasser und Ammoniak, sammelt, wäscht und trocknet das hierbei gefällte Bleisalz und zieht es im

MOHR'schen Aetherextractionsapparat mit Aether aus. Da das ölsäure Bleioxyd in Aether löslich ist, so wird es auf die Weise von anderen darin enthaltenen Bleisalzen getrennt. Das unlöslich gebliebene wird nach Verdunstung des Aethers in Wasser vertheilt und mit sehr verdünnter Salzsäure so lange und so oft gekocht, bis die über der wässrigen kochenden Flüssigkeit schwimmende ölige klar erscheint. Dann wird die letztere nach dem Erkalten dem abgepressten festen Theil B zugefügt und dieser durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Auspressen solange gereinigt, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr ändert. Alle bei diesem Umkrystallisiren erhaltenen alkoholischen Flüssigkeiten werden nun vereinigt und heiss mit einer Lösung von essigsaurer Magnesia in Alkohol vermischt. Die zuzusetzende essigsäure Magnesia darf ungefähr den dreissigsten bis vierzigsten Theil der gelösten fetten Säuren ausmachen. Den nach vollständigem Erkalten ausgeschiedenen Niederschlag bringt man auf ein Filter, wäscht ihn mit wenig Alkohol, presst ihn aus und zersetzt ihn durch ganz verdünnte Salzsäure. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird, nachdem die freie Essigsäure durch etwas Ammoniak abgestumpft ist, nach und nach mit ebensoviel wiegenden Portionen der essigsäuren Magnesia in Alkohol vermischt, der Niederschlag ebenso abgesondert und die so abgeschiedenen einzelnen Säureportionen der Reihenfolge nach bezeichnet. Sobald essigsäure Magnesia keinen Niederschlag mehr giebt, versucht man, ob man durch mehrfachen Zusatz des zwanzigsten Theils des Gewichts der anfangs in Alkohol gelöst gewesenen fetten Säuren an essigsäurem Baryt, den man in möglichst wenig Wasser gelöst hat, noch einen oder mehrere Niederschläge erhält, aus denen die Säure ebenfalls wie aus den Magnesianiederschlägen abgeschieden werden kann. Endlich, wenn auch durch essigsäuren Baryt kein Niederschlag mehr entsteht, kann man den Alkohol abdestilliren, die aus dem wässrigen Rückstand durch Salzsäure abgeschiedene Säure mit einer alkoholischen Kalilösung kochen, um den etwa gebildeten Aether zu zersetzen, und die Kaliseife nach Zusatz von Wasser und Verdunsten des Alkohols zersetzen.

Alle diese einzelnen Säureportionen, deren man etwa 8 bis 11 erhält, müssen aus der alkoholischen Lösung solange umkrystallisirt werden, bis ihr Schmelzpunkt dadurch nicht mehr erhöht wird. Zuweilen beobachtet man hierbei, namentlich zu Anfang, eine Erniedrigung des Schmelzpunktes. In diesem Falle gelangt man selten durch Umkrystallisiren zu einer reinen Substanz, weil jene Erniedrigung nur dann eintreten kann, wenn eine kleine Menge einer schwerer in Alkohol löslichen fetten Säure mit einer wesentlich grösseren einer leichter darin löslichen gemischt ist. Mehrere dieser Portionen erhöhen aber beim Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt und diese führen auch meist zu reineren Substanzen.

Um eine Fettsäure auf ihre Reinheit zu prüfen, verfährt man folgendermaassen: Man ermittelt ihren Schmelzpunkt, löst dann 1 Grm. davon oder mehr in soviel heissem Alkohol, dass selbst beim Erkalten bis zur Zimmertemperatur keine Abscheidung der fetten Säuren eintreten kann, und versetzt noch heiss mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge von essigsaurer Magnesia in Alkohol oder von essigsäurem Baryt in möglichst wenig Wasser. In dem Falle, dass die zu untersuchende Säure einen hohen Schmelzpunkt (über 35° C.) besitzt, wählt man besser das Magnesiasalz, andernfalls das Barytsalz als Fällungsmittel. Von diesem nimmt man etwa $\frac{1}{2}$ des Gewichtes der zur Untersuchung genommenen Säure, von jenem dagegen etwa nur den vierten oder fünften Theil. — Nachdem die Mischung erkaltet ist und sich das Baryt- oder Magnesiasalz abgeschieden hat, filtrirt man, mischt den Niederschlag mit Alkohol, presst ihn aus und bringt ihn in eine Mischung von viel Wasser und etwas Salzsäure. Durch Kochen wird das Salz zersetzt. Man muss solange kochen, bis die auf der heissen sauren Flüssigkeit schwimmende öartige Substanz vollkommen klar ist. Durch Umrühren kann die Zersetzung des Salzes und die Abscheidung der fetten Säuren wesentlich beschleunigt werden. Die so gewonnene Säure wird auf ihren Schmelzpunkt untersucht.

Aus der von dem Salze abgeschiedenen Flüssigkeit muss ebenfalls die darin enthaltene Fettsäure abgeschieden werden. Dies darf jedoch nicht unmittelbar durch Zusatz einer starken Säure geschehen, weil sich sonst leicht etwas vom Aether der fetten Säure bilden könnte, der den Schmelzpunkt derselben wesentlich erniedrigen würde. Ja es kann diese Flüssigkeit schon eine Spur des Aethers enthalten; denn es ist mehrfach beobachtet worden, dass in einer Flüssigkeit, welche neben fetter Säure und Alkohol noch eine stärkere Säure enthält, beim allmählichen Verdunsten an der Luft sich zwei übereinander stehende, flüssige Säuren bildeten, von denen die

obere wesentlich der Aether der fetten Säure war. Man muss daher den etwa schon gelösten Aether wieder zersetzen, ehe man die fette Säure abscheidet. Zu diesem Ende neutralisirt man die alkoholische Flüssigkeit mit kohlenurem Natron, fügt etwas kausisches Natron hinzu und kocht nun ohne Wasserzusatz einige Zeit. Dann setzt man allmählich Wasser hinzu und kocht solange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Alkohol riecht. Jetzt endlich zersetzt man die Lösung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und prüft den Schmelzpunkt der als vollkommen klare Flüssigkeit abgesonderten fetten Säure. Findet man denselben gleich dem der vorhin erhaltenen Säure und auch übereinstimmend mit dem, welchen sie vor der partiellen Fällung besass, so kann man von der Reinheit derselben überzeugt sein; im anderen Falle ist ihre Unreinheit bewiesen. Ist die Fettsäure rein, so wird sie der Elementaranalyse unterworfen.

Das Vorstehende enthält die allgemein anwendbaren Regeln für die Untersuchung der Fette. In den Abhandlungen von HEINTZ findet man Weiteres über die Gewinnung, Eigenschaften und Trennung der einzelnen Säuren der Fette.

Bei Fettuntersuchungen ist es häufig von grossem Werth, den »Verseifungswerth« zu ermitteln (VON KÖTTSTORFER (17) zuerst angewandt, um Verfälschungen der Kuhbutter mit anderen Fetten nachzuweisen). Nach VALENTA (18) verfährt man dabei am besten in folgender Weise: Das zu untersuchende Fett wird (wenn ein bei gewöhnlicher Temperatur festes vorliegt) geschmolzen und dann filtrirt. Hiervon werden 1—2 Grm. in einem weithalsigen Kölbchen mit 25 Cbcm. alkoholischer Kalilauge von ungefähr $\frac{1}{2}$ Normalstärke, deren Titer zuvor festgestellt wurde, im Wasserbade verseift. Die klare Seifenlösung wird mit Phenolphthalein versetzt und der Ueberschuss an Kali mit Halbnormal-Salzsäure zurücktitrirt, wobei das Ende der Reaction durch die rein gelbe Farbe der Flüssigkeit angezeigt wird.

Sehr werthvoll für die Untersuchung von Fetten ist die sogen. »Jodadditionsmethode« von Baron HÜBL (19), die auf folgender Erwägung beruht: Fast alle Fette enthalten Glieder aus drei verschiedenen Gruppen von Fettsäuren: Säuren von der Form »Essigsäure« (Stearin- und Palmitinsäure), von der Form »Acrylsäure« (Oel- und Erucaensäure) und von der Form »Tetrolsäure« (Leinölsäure). Es ist wahrscheinlich, dass die relative Menge jeder dieser Säuren in einem Fette eine innerhalb gewisser Grenzen bestimmte, in verschiedenen Fetten eine verschiedene ist. Vom chemischen Standpunkte aus zeigen die 3 Gruppen von Säuren einen sehr charakteristischen Unterschied in ihrem Verhalten gegen Haloide, indem die erste Gruppe sich unter gewöhnlichen Verhältnissen gegen diese Körperklasse indifferent verhält, während die zweite Gruppe leicht 2 und die dritte Gruppe 4 Atome des Haloids addirt. Gelingt es daher an einem Fette eine Haloidaddition unter Umständen zu bewirken, die eine Substitution ausschliessen; ist es ferner möglich, die addirte Haloidmenge sicher zu bestimmen, so muss eine für jedes Fett fast constante Zahl gewonnen werden, deren Grösse von der Art und relativen Menge ungesättigter Säuren abhängt. Da überdies die Molekulargrösse der natürlich vorkommenden, ungesättigten fetten Säuren eine verschiedene ist, so muss auch aus diesem Grunde die Menge des addirten Haloids bei verschiedenen Fetten ungleich gross ausfallen. Von den Haloiden würde zu genanntem Zweck Jod aus manchen Gründen am passendsten sein; dies wirkt aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr träge auf die Fette ein, während bei hoher Temperatur seine Wirkungen sehr ungleichmässig sind. HÜBL hat nun gefunden, dass eine alkoholische Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die ungesättigten Fettsäuren unter Bildung von Chlorjod-Additionsprodukten reagirt, während vorhandene gesättigte Säuren vollständig unverändert bleiben. Versuche ergeben, dass, um die

Wirkung des gesammten Jods auszutilzen, auf je 2 Atome desselben mindestens 1 Mol. Quecksilberchlorid nöthig ist. Da die meisten Fette in Alkohol schwer löslich sind, so giebt man zweckmässig einen Zusatz von Chloroform, welcher sich gegen die Jodlösung vollkommen indifferent verhält.

Die fetten Oele und Fette gelangen vielfach verunreinigt und verfälscht in den Handel. Häufige Verunreinigungen bei festen Fetten sind Wasser und Sand (Schmutz). Um diese zu bestimmen, werden 40—50 Grm. des zu untersuchenden Fettes in einem mit einem Glasstabe tarirten Becherglase zuerst 1 Stunde unter zeitweiligem Umrühren bei 110° C. und dann ohne Umrühren 2 Stunden bei 125° C. erhitzt und nach dem Abkühlen gewogen. Das wie vorstehend getrocknete Fett wird in dem Becherglase geschmolzen und auf ein tarirtes Filter gebracht. Letzteres wäscht man mit heissem Benzol aus und trocknet es bei 80—90° C. Ist das Filter nach dem Trocknen feucht, so rührt dies von einem geringen Glyceringehalte her. Man zieht in diesem Falle das Filter mit Alkohol aus und trocknet es nochmals.

In Folge unvollkommener Reinigung nach der Raffinirung enthalten die Fette bisweilen Schwefelsäure, kohlen saure Alkali en, Alaun und Blei. Die Schwefelsäure findet man durch tüchtiges Schütteln mit destillirtem Wasser, Absitzenlassen und Versetzen der wässrigen Flüssigkeit mit Chlorbarium, die kohlen sauren Alkali en durch Schütteln mit Wasser und Prüfung der letztern auf alkalische Reaction mit Lackmuspapier, den Alaun durch Schütteln mit Wasser, dem etwas Salpetersäure beigemischt ist, Eindampfen der wässrigen Lösung und Versetzen mit Ammoniak, das Blei durch Schütteln mit Essigsäure und einigen Tropfen Salpetersäure und Versetzen der sauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff.

Die Verfälschungen der Fette und Oele können theils im Zusetzen billiger Fette zu theueren, theils in fremdartigen Beimengungen bestehen. Die Methoden, welche zur Prüfung auf solche Verfälschungen dienen, kann man in drei Klassen eintheilen: in organoleptische, in physikalische und in chemische.

Die organoleptischen Mittel, d. h. der Geruch, der Geschmack, die Farbe, sind beim Handel mit Oelen die am meisten angewandten Kriterien der Güte; sie setzen selbstverständlich eine grosse Uebung voraus, sind aber keineswegs zuverlässig, da Farbe, Geruch und Geschmack sich nicht nur mit dem Alter, sondern auch mit der Abstammung ändern. Den Geruch eines Oeles pflegt man zu prüfen, indem man eine kleine Probe in der inneren Handfläche zerreibt; auch hat man vorgeschlagen, einige Tropfen des zu untersuchenden Oeles in einer kleinen Porcellanschale vorsichtig zu erwärmen und zur Vergleichung dieselbe Operation gleichzeitig mit einem anderen Oel derselben Art vorzunehmen.

Von physikalischen Eigenschaften hat man den Grad der Dickflüssigkeit, das spec. Gewicht, den Schmelz- und Erstarrungspunkt und das elektrische Leitungsvermögen zu verwerthen gesucht.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Oele bei gewöhnlicher Temperatur durch eine gewisse Dickflüssigkeit ausgezeichnet sind. Als Maass dieser Dickflüssigkeit kann die Zeit dienen, welche gleiche Mengen Oel bedürfen, um aus einer Oeffnung von bekannter Weite bei gleicher Temperatur auszufließen.

Das elektrische Leitungsvermögen zur Prüfung der Oele zu benutzen, hat schon vor längerer Zeit ROUSSEAU versucht. Sein Verfahren gründet sich darauf,

dass die fetten Oele, mit Ausnahme des Olivenöls, gute Electricitätsleiter sind. Er hat zu seinen Untersuchungen einen besonderen Apparat construiert, Diagonometer genannt, der jedoch keine Sicherheit giebt. In jüngster Zeit ist ROUSSEAU'S Idee von PALMIERI wieder aufgenommen, jedoch schwerlich mit besserem Erfolge.

Die chemischen Methoden sind nur dann von unbedingter Sicherheit, wenn es sich um den Nachweis fremdartiger Beimengungen handelt, während sie von ziemlich zweifelhaftem Werthe sind, wenn die Vermischung eines Fettes mit einem anderen Fette nachzuweisen ist. Für die fetten Oele giebt uns die Chemie insofern Unterscheidungsmerkmale an die Hand, als sie lehrt, mit Hülfe der salpetrigen Säure trocknende Oele von nicht trocknenden zu unterscheiden. Man bringt einige Tropfen des zu untersuchenden Oels in ein Reagenzglas auf etwas Wasser und leitet in dasselbe das bei Einwirkung von Salpetersäure auf Eisenfeilspäähne entstehende Gas. Die Oelsäure der nicht trocknenden Oele wird zu fester Elaidinsäure, während sich die trocknenden Oele auf der Oberfläche als flüssige Tropfen abscheiden.

MAUMENÉ und später FEHLING haben vorgeschlagen, die Temperaturerhöhung, welche sich bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die fetten Oele ergibt, zur Prüfung der Reinheit der letzteren zu verwenden. Noch neuerdings hat der zuerst genannte Chemiker (20) in einer Abhandlung über die Fälschung der Oele diese Methode als die einzige bezeichnet, nach welcher man günstige Schlüsse ziehen darf. Wenn nun auch dieser Ansicht nicht beizustimmen ist und das Verfahren als für viele Fälle nicht ausreichend bezeichnet werden muss, so lässt sich doch nicht leugnen, dass es öfters als Erkennungsmittel dienen kann, z. B. um trocknende Oele von nicht trocknenden zu unterscheiden, indem sich erstere bei weitem stärker erhitzen als letztere. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, dass man abgewogene Mengen Oel und Säure unter Umrühren mit einem Thermometer mischt und dabei das Maximum der Temperaturerhöhung beobachtet. Dieselbe Untersuchung hat man sodann unter ganz gleichen Verhältnissen mit einem unzweifelhaft echten und reinen Oel vorzunehmen.

MAILHO hat die Beobachtung gemacht, dass das Oel aller Cruciferen, also Rüböl, Rapsöl, Leindotteröl, mit wässriger Kali- oder Natronlauge in der Wärme behandelt, in Folge des Gehaltes irgend einer Schwefelverbindung Schwefelkalium resp. Schwefelnatrium bildet, dass diese Bildung aber bei anderen Oelen nicht stattfindet.*) Er kocht 25—30 Grm. des fraglichen Oeles mit einer Lösung von 2 Grm. reinem Natronhydrat in 20 Grm. Wasser und filtrirt dann durch ein vorher genetztes Filter. Ein Papierstreifen, der zuvor mit Bleizucker oder Silberlösung befeuchtet, wird schwarz, wenn das Oel von einer Crucifere herrührt oder solche beigemischt enthält. Kocht man in einer Silberschale, so wird dieselbe schwarz, auch wenn nur $1\frac{1}{8}$ des Oeles aus dem Oel einer kreuzblüthigen Pflanze bestand. Bei dieser Manipulation kann aber leicht insofern eine Täuschung eintreten, als die mit Schwefelkohlenstoff extrahirten Oele meist ebenfalls nicht frei von Schwefelverbindungen sind und dann auch obige Reaction geben. Ferner kommt es zuweilen vor, dass die Fässer, welche zum Transport der Oele dienen, mit schwefelhaltigen Laugen gespült sind und das Oel dann, obwohl rein, ebenfalls in angegebener Weise reagirt. Um diesen Irrthum zu vermeiden, genügt es, das Oel zuvor in reinem Wasser zu waschen und dabei mit einem Silberspatel umzu-

*) Nach E. BAUDOIN'S Beobachtung zeigen die Sesamöle von *Kurachee* ebenfalls Schwefelreaction. (Vergl. Zeitschr. f. d. chem. Grossgew. 1878, pag. 771.)

rühren; das in Wasser lösliche Schwefelalkali schwärzt das Silber. Man setzt das Waschen fort, bis das Wasser keine Spur von Schwefel mehr enthält; dann kann man in obiger Weise auf Cruciferenöl prüfen. — Als eine Modification des MAILHO'schen Verfahrens ist das von SCHNEIDER (21) anzusehen, der das Oel, welches auf Rüböl untersucht werden soll, mit seinem doppelten Volumen Aether schüttelt, 20—30 Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Silbernitrat zusetzt und die Färbung des Oeles beobachtet. Bei einem Gehalte an Rüböl wird es braun bis schwarz.

Die sonstigen chemischen Reactionen, welche man angewandt hat, um die einzelnen fetten Oele und Thrane von einander zu unterscheiden, beziehen sich auf Farbenerscheinungen, welche unter dem Einflusse bestimmter Reagentien, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Aetznatronlösung auftreten. Sehr umfangreiche Zusammenstellungen solcher chemischer Kennzeichen haben C. CALVERT (22) und TH. CHATEAU (1) geliefert.

Zum Verschneiden der fetten Oele dienen ausser billigeren fetten Oelen hauptsächlich Harzöle und Mineralöle. Erstere lassen sich durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol leicht nachweisen. Man bringt 20 Cbcm. des zu untersuchenden Oeles in eine 200 Cbcm. fassende Bürette, die in 0.2 Cbcm. eingetheilt ist, füllt dieselbe mit Alkohol von 0.83 spec. Gew., schüttelt und lässt 24 Stunden stehen. Ist Harzöl vorhanden, so ist das Oelvolumen verringert. Die Volumveränderung mit 20 multiplicirt, giebt die Procente Harzöl an. — Die Mineralöle bestimmt THOMPSON (23), indem er das zu prüfende Oel mit einer Lösung von Aetzkali im Alkohol verseift (5 Grm. Oel, 2 Grm. Aetzkali, 25 Cbcm. Alkohol von 90%). Die Seife wird sodann mit Sand gemischt, der Alkohol im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Petroleumsprit ausgezogen. Aus dem Auszuge wird der Petroleumsprit durch Verdunsten bei 50° C. entfernt. Der Rückstand giebt das Mineralöl.

Oelsäure als Zusatz zu fettem Oel, auch wenn es ranzig geworden, lässt sich dadurch erkennen, dass befeuchtetes blaues Lackmuspapier in das gefälschte Oel getaucht, nach dem Trocknen zwischen Löschpapier geröthet ist. Schwefelsäure, vom Raffiniren des Oeles herrührend, wirkt ebenso. Um bei zweifelhaften Fällen zu unterscheiden, ob man es mit dieser letzteren oder mit Oelsäure zu thun hat, schüttelt man das Oel mit destillirtem Wasser und prüft mit Chlorbarium.

Eine Frage, die noch häufig gestellt wird, ist, ob ein Oel freie Fettsäure enthält. Dies kann man nach JACOBSON nachweisen, indem man das Oel mit etwas Rosanilin schüttelt. Bei Gegenwart von freien Fettsäuren färbt sich das Oel in Folge Bildung von ölsaurem Rosanilin roth. — ALLAIRE (24) schüttelt die Oele mit Sodalösung. Scheidet sich das Oel hinterher in glänzenden Kügelchen ab, so ist es neutral; trübt es sich dagegen und tritt theilweise Verseifung ein, so enthält es freie Fettsäuren.

DEITE.

Fettkörper (Aliphatische Reihe, Sumpfgasderivate). Den Namen Fettkörper legt man einer grossen Klasse organischer Verbindungen bei, welche diese Benennung bereits vor etwa 30 Jahren erhalten hat, weil in dieselbe eine Reihe von Körpern gehören, die — lange Zeit von allen verwandten Körpern am besten gekannt und am gründlichsten untersucht — in den Thier- und Pflanzenfetten enthalten sind. Man unterscheidet von den Körpern der Fettreihe die aromatischen Verbindungen, welche als Derivate des Benzols, C_6H_6 , aufzufassen sind (vergl. Bd. II, pag. 39). Demnach sind zu den Fettkörpern alle diejenigen ihrer Con-

stitution nach bekannten organischen Verbindungen zu rechnen, welche nachweislich den Benzolkern nicht enthalten. Die Verschiedenheit, welche im Allgemeinen die aromatischen Verbindungen im chemischen Charakter von denen der Fettreihe zeigen, führt nun theoretisch auf die eigenthümliche Constitution des Benzols zurück, dessen Kohlenstoffskelett man eine sogen. ringförmige oder doch in sich geschlossene Structur zuschreibt (vergl. Bd. II, pag. 39).

Das Kohlenstoffskelett der Fettkörper bildet im Allgemeinen eine offene Kette. In neuerer Zeit hat man indessen auch eine Anzahl von Körpern darstellen gelernt, deren Kohlenstoffskelett in ringförmiger Bindung aufgefasst werden muss, die sich jedoch ihrem chemischen Verhalten nach ganz an die Körper der Fettreihe anschließen. Auch soll hier nicht unerwähnt bleiben, dass das Pyridin (s. d. Art.), ein Körper von der Formel C_5H_5N , der als Benzol aufgefasst werden kann, in dem die dreiwertige Gruppe $CH=$ durch den dreiwertigen Stickstoff ersetzt ist, und die Pyridinderivate mit dem Benzol und dessen Abkömmlingen so vielfache Analogie zeigen, dass man in der That zur Annahme analoger Structur für beide Körpergruppen gelangt ist. Ferner hat man in neuerer Zeit in den vom Thiophen, C_4H_4S , sich ableitenden Körpern (s. den Art. Furfuran) eine Reihe von Verbindungen kennen gelernt, welche den aromatischen so ähnlich sind, dass deren Anwesenheit neben diesen im Steinkohlentheer bis vor Kurzem übersehen werden konnte. RÜGHEIMER.

Fettsäuren.*) Säuren, $C_nH_{2n}O_2$. Mit diesem Namen werden diejenigen Monocarbonsäuren bezeichnet, in welchen das Carboxyl, >COOH , mit einem einwerthigen Alkoholradikal der Reihe $\text{>}C_nH_{2n+1}$ verbunden ist. Den Namen

- *) 1) LIEBEN u. ROSSI, Ann. 159, pag. 58. 2) KRÄMER u. GROTTZKI, Ber. 11, pag. 1358. 3) ERLÉNMEYER, Ber. 9, pag. 1840. 4) FITZ, Ber. 13, pag. 1309. 5) SCHORLEMMER, Ann. 161, pag. 270. 6) ERLÉNMEYER u. HELL, Ann. 160, pag. 257—263. Aufzählung der älteren Litteratur. 7) ERLÉNMEYER u. HELL, Ann. 160, pag. 264 u. ff. 8) CONRAD u. BISCHOFF, Ann. 204, pag. 157. 9) SCHMIDT u. SCHACHTLEBEN, Ann. 193, pag. 91 u. ff. 10) FRANKLAND u. DUFFA, Ann. 145, pag. 80. 11) CONRAD u. BISCHOFF, Ann. 204, pag. 148. 12) STALMANN, Ann. 147, pag. 129. 13) v. MILLER, Ber. 12, pag. 1542. 14) PIERRE u. PUCHOT, Ann. 163, pag. 290. 15) SILVA, Ann. 153, pag. 136. 16) BALBIANO, Jahresber. 1876, pag. 348. 17) ZINKE, Ann. 152, pag. 6. 18) DOLLFUS, Ann. 131, pag. 286. 19) CHIOZZA, Ann. 84, pag. 106. 20) BRÜHL, Ann. 203, pag. 24. 21) HÜBNER, Ann. 131, pag. 74. 22) SCHLEBUSCH, Ann. 141, pag. 322. 23) DUMAS u. STASS, Ann. chim. et phys. (2) 73, pag. 135. 24) FITTIG u. CLARK, Ann. 139, pag. 200. 25) JULIN, Ber. 17, pag. 2504. 26) KEHRER u. TOLLERS, Ann. 206, pag. 233. 27) FITTIG u. WOLFF, Ann. 208, pag. 109. 28) ZANDER, Ann. 224, pag. 65. 29) FITTIG u. MESSERSCHMIDT, Ann. 208, pag. 94 u. ff. 30) FÜRTH, Ber. 16, pag. 2180. 31) MÜLLER, Ber. 16, pag. 1617. 32) DESSAIGNES, Ann. 79, pag. 374. 33) BREDT, Ber. 15, pag. 2319. 34) SCHMIDT, Ber. 5, pag. 602. 35) SCHMIDT u. SCHACHTLEBEN, Ann. 193, pag. 105. 36) FITTIG u. CLARK, Ann. 139, pag. 200. 37) DUVILLIER, Bull. 33, pag. 204. 38) HEINTZ, Ann. 198, pag. 42 u. ff. 39) MÜLLER, Ber. 14, pag. 2476. 40) SCHMIDT u. BERENDES, Ann. 191, pag. 117. 41) PAGENSTECHE, Ann. 195, pag. 109 u. ff. 42) SCHMIDT, Ann. 208, pag. 253 u. ff. 43) CONRAD u. BISCHOFF, Ann. 204, pag. 151 u. ff. 44) SAUR, Ann. 188, pag. 259. 45) BUTLEROW, Ann. 170, pag. 151. 46) DERS., Ann. 173, pag. 355. 47) FRIEDEL u. SILVA, Ber. 6, pag. 146, 816. 48) CHEVREUL, Ann. chim. et phys. (2) 23, pag. 22. 49) FEHLING, Ann. 53, pag. 406; OUDEMANN, Jahresber. 1860, pag. 322. 50) CHAUTARD, Jahresber. 1864, pag. 340. 51) KRDTENBACHER, Ann. 59, pag. 50. 52) ARZBÄCHER, Ann. 73, pag. 203. 53) GUCKELBERGER, Ann. 64, pag. 39. 54) GRÜNZWEIG, Ann. 162, pag. 225. 55) LIEBEN u. ROSSI, Ann. 159, pag. 75; 165, pag. 118. 56) ZINKE u. FRANCHIMONT, Ann. 163, pag. 193. 57) FITTIG, Ann. 200, pag. 49. 58) LIEBEN, Ann. 170, pag. 89. 59) ZANDER, Ann. 224, pag. 67. 60) KOTTAL, Ann. 170, pag. 95. 61) GRILLONE, Ann. 165, pag. 127. 62) LIEBEN u. JANEČEK, Ann. 187, pag. 128. 63) LIEBEN u. ROSSI,

»fette Säuren« hat man diesen Körpern deshalb zugelegt, weil einige ihrer Glieder die wesentlichen Bestandtheile thierischer und pflanzlicher Fette ausmachen.

- Ann. 165, pag. 118. 64) BÉCHAMP, Ann. 130, pag. 364. 65) HENRY, Ber. 2, pag. 495. 66) CAHOURS, Ann. Suppl. 2, pag. 78. 67) HELL u. LUMPF, Ber. 17, pag. 2218. 68) FITTIG, Ann. 200, pag. 42 u. ff. 69) HJELT, Ber. 15, pag. 618. 70) FITTIG u. BARRINGER, Ann. 161, pag. 314. 71) BEILSTEIN, Hdbch. II, Aufl. 459. 72) FITTIG u. KACHEL, Ann. 168, pag. 276. 73) FRERICHS u. STÄDELER, Jahresber. 1856, pag. 702. 74) SCHWARZENBACH, Jahresber. 1857, pag. 538. 75) GORUP, Ber. 7, pag. 146. 76) SCHULTZ u. BARBIERI, Ber. 11, pag. 1233. 77) REINSII, Jahresber. 1863, pag. 614; 1867, pag. 531. 78) HINTERBERGER, Ann. 71, pag. 72. 79) HÜFNER, Journ. pr. Ch. 1, pag. 6. 80) SCHWANERT, Ann. 102, pag. 222. 81) ERLLENMEYER u. SCHÄFFER, Jahresber. 1859, pag. 596. 82) ENGEL u. VILMAIN, Ber. 8, pag. 1363. 83) ROHN, Ann. 190, pag. 316. 84) MIELK, Ann. 180, pag. 57. 85) RÜHLMANN u. FITTIG, Ann. 226, pag. 347. 86) LIBEN u. ROSSI, Ann. 165, pag. 123. 87) WANKLYN u. SCHENK, Ann. Suppl. 6, pag. 120. 88) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 142, pag. 18. 89) ERLLENMEYER u. HELL, Ann. 160, pag. 257. 90) GEISSLER, Ann. 208, pag. 46. 91) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 138, pag. 221. 92) SAYTZEFF, Ann. 193, pag. 249 u. ff. 93) MARKOWNIKOFF, Ber. 6, pag. 1175. 94) GEUTHER u. FRÖHLICH, Ann. 202, pag. 308. 95) CONRAD, Ann. 204, pag. 141. 96) SCHNAPP, Ann. 201, pag. 70. 97) BARTON, Jahresber. 1882, pag. 653. 98) FITTIG u. HOWE, Ann. 200, pag. 24 u. ff. 99) SAYTZEFF, Ann. 194, pag. 349 u. ff. 100) LIEBEN u. ZEISEL, Ber. 16, pag. 786; Wiener Monatsh. 4, pag. 10—87. 101) LIEBERMANN u. SCHEIBLER, Ber. 16, pag. 1823. 102) KILJANI, Ber. 18, pag. 632. 103) LIEBERMANN u. KLEEMANN, Ber. 17, pag. 918. 104) JONES, Ann. 226, pag. 292. 105) KELBE u. WORTH, Ber. 15, pag. 308. 106) LIEBEN u. ZEISEL, W. Monatsh. 4, pag. 77. 107) MARKOWNIKOFF, Z. Chem. 1866, pag. 205. 108) KÖHIG, Ann. 195, pag. 102. 109) WYSCHNEGRATZKY, Ann. 174, pag. 56 u. ff. 110) KULLIEM, Ann. 163, pag. 231. 111) DERS., Ann. 167, pag. 45. 112) KACHLER, Ann. 191, pag. 155 u. ff. 113) BUSSY, Ann. 60, pag. 248; TILLEY, Ann. 67, pag. 105. 114) SCHORLEMMER u. GRIMSHAW, Ann. 170, pag. 141. 115) MEHLIS, Ann. 185, pag. 358 u. ff. 116) SCHORLEMMER, Ann. 161, pag. 279. 117) REDTENBACHER, Ann. 59, pag. 50. 118) FRANCHIMONT, Ann. 165, pag. 237. 119) LIEBEN u. JANEČEK, Ann. 187, pag. 139 u. ff. 120) KRAFFT, Ber. 15, pag. 1717. 121) ZANDER, Ann. 224, pag. 69. 121) CAHOURS u. DEMARÇAY, Bull. 34, pag. 481. 122) CROSS, Ber. 10, pag. 1602. 123) HELMS, Ber. 8, pag. 1167. 124) HELL u. SCHÜLE, Ber. 18, pag. 624. 125) HECHT, Ann. 209, pag. 309. 126) POETSCH, Ann. 218, pag. 66. 127) GRIMSHAW, Ann. 166, pag. 168. 128) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 138, pag. 338. 129) SCHDANOFF, Ann. 185, pag. 120. 130) LOOS, Ann. 202, pag. 321. 131) SCHNEIDER, Ann. 157, pag. 156. 132) LERCH, Ann. 49, pag. 214. 133) FEHLING, Ann. 53, pag. 399. 134) FEHLING, Jahresber. 1853, pag. 441. 135) PERROT, Ann. 105, pag. 64. 136) WETHERIL, Jahresber. 1853, pag. 441. 137) GOTTLIEB, Ann. 57, pag. 63. 138) ZINKE, Ann. 152, pag. 9 u. ff. 139) RENESSE, Ann. 171, pag. 381. 140) ZANDER, Ann. 224, pag. 70. 141) CHIOZZA, Ann. 85, pag. 229. 142) FELLETTAR, Jahresber. 1868, pag. 634. 143) WIRZ, Ann. 104, pag. 289. 144) ERLLENMEYER u. SIEGEL, Ann. 176, pag. 344. 145) DIES., Ann. 177, pag. 124 u. ff. 146) BURTON, Jahresber. 1882, pag. 653. 147) WILLIAMS, Soc. 35, pag. 128. 148) BUTLEROW, Ann. 189, pag. 72. 149) GEUTHER u. FRÖHLICH, Ann. 202, pag. 312. 150) BERGMANN, Ber. 17 (R), pag. 276. 151) PLESS, Ann. 59, pag. 54. 152) PERROT, Ann. 105, pag. 64. 153) REDTENBACHER, Ann. 59, pag. 52. 154) GIESEKE, Z. Chem. 1870, pag. 428. 155) LIMPACH, Ann. 190, pag. 299. 156) ZINKE u. FRANCHIMONT, Ann. 164, pag. 333 u. ff. 157) KRAFFT, Ber. 15, pag. 1691. 158) JOURDAN, Ann. 200, pag. 107. 159) CAHOURS, Jahresber. 1850, pag. 412. 160) CHIOZZA, Ann. 85, pag. 231 u. ff. 161) DERS., Ann. 85, pag. 225. 162) ALEXEYFF, Jahresb. 1865, pag. 736. 163) KULLHEM, Ann. 173, pag. 319. 164) VENABLE, Ber. 13, pag. 1652. 165) CHEVREUL, Ann. chim. et phys. (2) 23, pag. 22. 166) GÖRGEY, Ann. 66, pag. 295. 167) ROWNEY, Ann. 79, pag. 336; FISCHER, Ann. 118, pag. 307; GRIMM, Ann. 157, pag. 264. 168) GOTTLIEB, Ann. 57, pag. 63. 169) REDTENBACHER, Ann. 59, pag. 54. 170) GUTHZEIT, Ann. 204, pag. 5. 171) KRAFFT, Ber. 15, pag. 1696. 172) GRIMM, Ann. 157, pag. 264 u. ff. 173) SCHNEEGANS, Ann. 227, pag. 92. 174) BUTLEROW, Ber. 12, pag. 1482. 175) KRAFFT, Ber. 11, pag. 2218; 12, pag. 1667. 176) STILLMANN u.

Das niedrigste Glied dieser Säuren entsteht dann, wenn in dem Radikal C_nH_{2n+1} , $n=0$ ist. Es ist die Ameisensäure, $H\cdot COOH$, welche 1 Atom Wasserstoff mit dem Carboxyl verbunden enthält. Das höchste Glied ist die Theobrominsäure, $C_63H_{127}\cdot COOH$.

Isomerien der Fettsäuren. Die Isomerie der Fettsäuren wird durch die in ihnen vorhandenen Alkoholradikale bedingt (s. Bd. I, pag. 423). Dem einatomigen Alkohol der Fettreihe, einer Verbindung eines Radikals C_nH_{2n+1} mit

O'NEILL, Ber. 15, pag. 2919. 177) MARSSON, Ann. 41, pag. 330. 178) STAHRER, Ann. 53, pag. 393. 179) OUDEMANN, Z. Chem. 1867, pag. 256. 180) KRAFFT, Ber. 12, pag. 1664–66. 181) DERS., Ber. 15, pag. 1724. 182) HEINTZ, Ann. 92, pag. 294. 183) DERS., Jahresber. 1863, pag. 333. 184) DELFFS, Ann. 92, pag. 278. 185) KRAFFT u. BÜRGER, Ber. 17, pag. 1378–80. 186) BECKMANN, J. pr. Chem. 66, pag. 52. 187) KINGZEIT, Ber. 16, pag. 2243. 188) KRAFFT, Ber. 12, pag. 1669. 189) PLAYFAIR, Ann. 37, pag. 153. 190) URICOEHEA, Ann. 91, pag. 369. 191) REIMER u. WILLI, Ber. 18, pag. 2011. 192) OUDEMANN, Jahresber. 1860, pag. 322. 193) HEINTZ, Ann. 92, pag. 291. 194) MARASSE, Ber. 2, pag. 361. 195) KRAFFT, Ber. 16, pag. 1719–22. 196) MASINO, Ann. 202, pag. 172. 197) KRAFFT, Ber. 17, pag. 1379. 198) PERKIN, Ber. 16, pag. 1031. 199) KRAFFT, Ber. 12, pag. 1670. 200) BOUIS, Jahresber. 1854, pag. 462. 201) THÖRNER, Ber. 12, pag. 1635. 202) FRÉMY, Ann. 36, pag. 44. 203) MASKELYNE, J. pr. Ch. 65, pag. 287. 204) BRODIE, Ann. 71, pag. 150. 205) VARRENTTRAPP, Ann. 35, pag. 209. 206) DUMAS u. STASS, Ann. 35, pag. 139. 207) CHITTENDEN u. SCHMITH, Am. J. 6, pag. 218–230. 208) CARNELLEY u. WILLIAMS, Ber. 12, pag. 1360. 209) KRAFFT, Ber. 16, pag. 1721. 210) HEINTZ, Ann. 88, pag. 295. 211) BERTHELOT, Jahresber. 1853, pag. 502–503. 212) HANHARDT, Jahresber. 1858, pag. 301. 213) KRAFFT, Ber. 16, pag. 3019–3024. 214) HESSE, Ber. 3, pag. 639. 215) VILLIER, Ber. 9, pag. 1932. 216) SCHRÖDER, Ann. 143, pag. 22 u. ff. 217) JOURDAN, Ann. 200, pag. 116 u. ff. 218) HEINTZ, POGG. Ann. 202, pag. 257 u. ff. 219) KRAFFT, Ber. 12, pag. 1672. 220) OUDEMANN, J. pr. Ch. 89, pag. 215. 221) GUTHZEIT, Ann. 206, pag. 351–367. 222) KRAFFT, Ber. 17, pag. 1627. 223) GOLDSCHMIDT, Jahresber. 1876, pag. 579. 224) SCHIFF, Ann. 223, pag. 264. 225) VOGEL, Jahresber. 1866, pag. 892. 226) HEINTZ, Ann. 84, pag. 299; CHEVREUL: Recherches sur les corps gras. 227) BERTHELOT, Jahresber. 1850, pag. 419. 228) HUNDESHAGEN, J. pr. Ch. (2) 28, pag. 219 u. ff. 229) BERTHELOT, Ann. 88, pag. 306. 230) HEINTZ, Jahresber. 1854, pag. 447. 231) BERTHELOT, Chim. org. fond. sur la synthèse 2, pag. 191–219. 232) OUDEMANN, Jahresber. 1863, pag. 334. 233) OVERBECK, Ann. 140, pag. 42 u. ff. 234) THUDICHUM, Journ. pr. Ch. (2) 25, pag. 25. 235) GUTHZEIT, Ann. 204, pag. 11. 236) CONRAD u. BISCHOFF, Ann. 204, pag. 165. 237) GÖSSMANN, Ann. 89, pag. 1. 238) HEINTZ, POGG. Ann. 90, pag. 146. 239) OUDEMANN, Z. Ch. 1867, pag. 256. 240) GOLDSCHMIDT, STÄD. Jahresber. 1877, pag. 522. 241) FITZ, Ber. 4, pag. 916. 242) SCHEVEN u. GÖSSMANN, Ann. 97, pag. 257. 243) CALDWELL, Ann. 101, pag. 97. 244) BERTHELOT, Ann. chem. et phys. (3) 47, pag. 355. 245) TASSINARI, Ber. 11, pag. 2031. 246) EYLERTS, Jahresber. 1860, pag. 325. 247) VÖLCKER, Ann. 64, pag. 342. 248) HELL u. HERMANN, Ber. 13, pag. 1713. 249) STÜCKE, Ann. 223, pag. 306. 250) SCHWARZENBACH, Jahresber. 1857, pag. 529. 251) POUCHET, Ber. 7, pag. 1453. 252) CARIUS, Ann. 129, pag. 168. 253) BRODIE, Ann. 67, pag. 180 u. ff. 254) DERS., Ann. 67, pag. 193. 255) HESSE, Ber. 3, pag. 638. 256) GILL u. MEUSEL, Z. Ch. 1869, pag. 65. 257) NAFZGER, Ann. 224, pag. 225 u. ff. 258) PIEVERING, Ann. 183, pag. 253. 259) STÜCKE, Ann. 223, pag. 295. 260) GUTHZEIT, Ann. 206, pag. 365. 261) KINGZELT, Ber. 10, pag. 2243. 262) BOFF, Ann. 69, pag. 20; HOBACZEWSKI, Jahrb. f. Thierchemie 1880, pag. 36; NENCKI, J. pr. Ch. 15, pag. 390; RITTHAUSEN u. KREUSSLER, J. pr. Ch. 3, pag. 307; ERMENMEYER u. SCHÄFFER, Jahresber. 1859, pag. 596. 263) BÖCKING, Ann. 204, pag. 23. 264) JAFFÉ, Ann. 135, pag. 293 u. ff. 265) RENARD, Ann. chem. (6) 1, pag. 253. 266) KAHLBAUM, Ber. 16, pag. 2480. 267) BREDT, Ber. 14, pag. 1782. 268) SCHIFF, Ann. 220, pag. 334. 269) LAURENT u. GERHARDT, Ann. 68, pag. 356. 270) HOFMEISTER, Ann. 189, pag. 16. 271) STRECKER, Ann. 72, pag. 89. 272) SÄDELER, Ann. 116, pag. 65. 273) LIMPRICHT, Ann. 94, pag. 243. 274) HOFMANN, Ber. 17, pag. 1406. 275) KRAFFT u. STAUFER, Ber. 15, pag. 1728. 276) SCHWEIZER, Ber. 17 (K.), pag. 569.

Hydroxyl, OH, entspricht eine Fettsäure, in welcher dasselbe Radikal mit Carboxyl, COOH, vereinigt ist. Es ist daher für eine Fettsäure dieselbe Anzahl von Isomeren möglich, wie für einen Alkohol, welcher ein Atom Kohlenstoff weniger als die Säure enthält, z. B.

HOH Wasser	HCOOH Ameisensäure
CH ₃ OH Methylalkohol	CH ₃ COOH Essigsäure
C ₂ H ₅ OH Aethylalkohol	C ₂ H ₃ COOH Propionsäure
C ₃ H ₇ OH Propylalkohol 2 Isomere	C ₃ H ₇ COOH Buttersäure 2 Isomere
C ₄ H ₉ ·OH Butylalkohol 4 Isomere	C ₄ H ₉ ·COOH Valeriansäure 4 Isomere

u. s. w.

Analog den einatomigen Alkoholen, welche man als primäre, secundäre und tertiäre unterscheidet, kann man auch die Fettsäuren in diese drei Klassen einteilen. Die secundären Fettsäuren werden gewöhnlich Isosäuren genannt. Die Säuren, welche die Atomgruppe CH₃CH₂CH₂ u. s. w. enthalten, heissen normale Säuren.

Vorkommen der Fettsäuren. Viele Fettsäuren kommen theils frei, theils in Form von Aethern in der Natur vor. Die Ameisensäure findet sich in den Ameisen und in den Brennnesseln, die Isobuttersäure im Johannisbrod, die Isovaleriansäure in der Baldrianwurzel, die Cerotinsäure im Bienenwachs, die Essigsäure an Octylalkohol gebunden, im Oel von *Heracleum sphondylium*, die Buttersäure in Verbindung mit demselben Alkohol in *Pastinaca sativa* u. s. w. Besonders verbreitet sind die Verbindungen der Fettsäuren, vor allem derjenigen höheren Kohlenstoffgehaltes, mit Glycerin, die sogen. Glyceride, welche einen grossen Theil der animalischen und vegetabilischen Fette und Oele und der verschiedenen Wachsarten ausmachen.

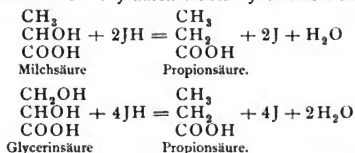
Wichtigste Bildungsweisen der Fettsäuren. Die Säuren entstehen:

1. Durch Oxydation der primären Alkohole, welche zuerst Aldehyde, dann Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalte liefern, z. B.

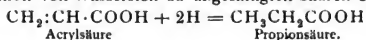


Als Oxydationsmittel dienen chromsaures Kali und Schwefelsäure, Braunstein und Schwefelsäure, Platinmohr und unter gewissen Bedingungen Sauerstoff der Luft.

2. Durch Reduction von Oxsäuren mittelst Jodwasserstoff, z. B.

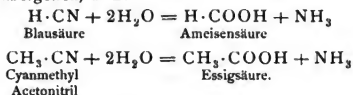


3. Durch Addition von Wasserstoff zu ungesättigten Säuren C_nH_{2n-1}·COOH.

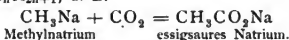


Bei einigen dieser Säuren gelingt die Wasserstoffzufuhr durch Natriumamalgam resp. Jodwasserstoff, während andere zuerst durch Addition von Brom- oder Jodwasserstoff in substituierte Fettsäuren übergeführt werden müssen, welche dann mit Hilfe von Reductionsmitteln die halogenfreien Säuren liefern.

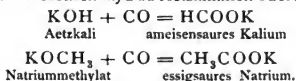
4. Aus den Nitrilen d. h. Cyanüren der Alkoholradikale $C_nH_{2n} + 1$, welche beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien in die Carbonsäuren von gleichem Kohlenstoffgehalt übergehen, z. B.



5. Durch Addition von Kohlensäure zu Natrium- resp. Kaliumverbindungen der Alkoholradikale C_nH_{2n+1} , z. B.

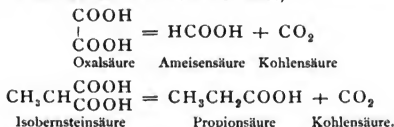


6. Durch Addition von Kohlenoxyd zu Aetzkalken oder Alkalialkoholaten, z. B.

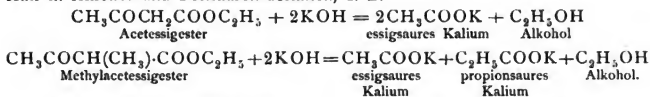


Die Reaction erfolgt beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über die erwärmten Alkalien resp. Alkaliverbindungen. Sie vollzieht sich jedoch nur bei den ersteren in glatter Weise, während bei den Alkoholaten, besonders der kohlenstoffreicheren, durch Eingreifen des entstehenden Salzes in die Reaction, complicirte Verbindungen auftreten.

7. Aus Dicarbonsäuren, in welchen die beiden Carboxyle mit demselben Kohlenstoffatom vereinigt sind. Dieselben zerfallen beim Erhitzen in Kohlensäure und eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Fettsäure, z. B.



8. Aus den Aethern der α -Ketonsäuren, welche durch Erhitzen mit conc. Kali in Alkohol und Fettsäuren zerfallen, z. B.



Eigenschaften der Fettsäuren. Die Anfangsglieder sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, leicht bewegliche, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeiten, welche unzersetzt destilliren. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Beweglichkeit und Löslichkeit der Säuren in Wasser ab. Die Oenanthylsäure, $C_7H_{14}O_2$, ist bereits in Wasser unlöslich, die Capronsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, ist auch bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, ist nicht mehr unzersetzt destillirbar, geht jedoch, wie ihre höheren Homologen im luftleeren Raum und mit Wasserdämpfen unzersetzt über. Der Siedepunkt der normalen Säuren nimmt mit der Aufnahme von CH_2 um ungefähr 19° zu,

während das spec. Gew. der flüssigen Säuren mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Auch der Schmelzpunkt steigt mit dem Molekulargewicht, jedoch besitzen die Säuren mit einer paaren Anzahl von Kohlenstoffatomen einen höheren Schmelzpunkt als die um 1 Atom Kohlenstoff reicheren.

Umwandlungen der Fettsäuren. Salze. Die Fettsäuren sind einbasisch und bilden daher in der Regel nur neutrale und basische Salze. Es existiren jedoch auch sogen. übersaure Salze, welche beim Erhitzen einen Theil der Säure abgeben.

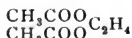
Die niedrigen Glieder sind starke Säuren und bilden mit starken Basen beständige Salze. Mit schwachen Basen entstehen weniger beständige Salze, welche beim Kochen mit Wasser basische Verbindungen bilden. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die saure Natur ab, so dass selbst die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, z. B. diejenigen der Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, und Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, die sogen. Seifen, durch Wasser theilweise in freies Alkali und Säuren oder übersaures Salz zerlegt werden.

Die neutralen fettsauren Salze erzeugen miteinander und auch mit anorganischen Salzen Doppelsalze. Dahin gehört z. B. das schweinfurter Grün, $Cu_2(AsO_3) \cdot CH_3CO_2$. Mit Chlorcalcium bilden die Säuren gut krystallisirende Verbindungen, welche durch Wasser und Alkohol zerlegt werden.

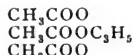
Aether. Die Fettsäuren verbinden sich mit ein- und mehrwerthigen Alkoholen unter Austritt von Wasser zu Estern.



Essigsäureäthylester



Essigsäureglycolester



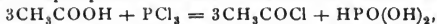
Essigsäureglycerinester.

Die Ester entstehen durch Kochen der Säuren mit Alkoholen.



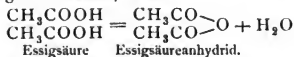
Da das gebildete Wasser auf den Aether im entgegengesetzten Sinne, unter Bildung von Alkohol und Säuren einwirkt, so wird bei der Aetherdarstellung dem Gemisch Schwefelsäure zugesetzt oder Salzsäure in dasselbe eingeleitet. Ueber den Mechanismus der Aetherbildung s. Bd. I, pag. 47.

Säurechloride werden durch Einwirkung von Phosphortrichlorid, Phosphorychlorid und Phosphorpentachlorid auf die Säuren oder deren Salze dargestellt.



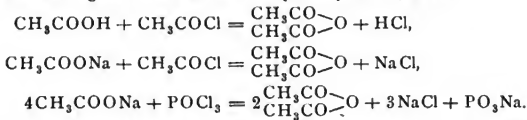
Die Bromide werden in analoger Weise aus den Phosphorderivaten des Broms dargestellt. Die Jodide entstehen durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf die Säureanhydride. Die Chloride der Fettsäuren sind meist flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, deren Siedepunkt meist niedriger ist als derjenige der Säure. Sie besitzen gewöhnlich einen stechenden Geruch und rauchen an der Luft. Das Chlor ist sehr lose gebunden und leicht durch andere Elemente und Radikale zu ersetzen. Durch Wasser werden die Säuren regenerirt, Alkohole bilden Aether, Ammoniak Amide, Salze Anhydride u. s. w.

Säureanhydride (vergl. Bd. I, pag. 605). Dieselben entstehen aus 2 Mol. Säure unter Abspaltung von Wasser, z. B.

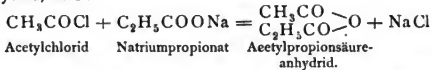


Die Anhydride lassen sich nur sehr schwierig durch direkte Abspaltung von

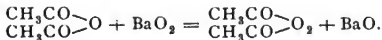
Wasser aus der Säure darstellen. Man erhält sie durch Einwirkung von Säurechloriden auf die freien Säuren oder deren Salze und dementsprechend auch durch Behandlung der letzteren mit Phosphoroxchlorid, z. B.



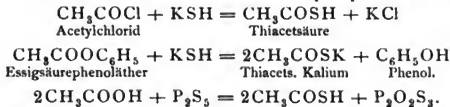
Wirkt ein Chlorid auf das Salz einer anderen Säure ein, so entsteht ein gemischtes Anhydrid, z. B.



Die Anhydride der Fettsäuren sind meist flüchtig, schwerer als Wasser und in letzterem unlöslich. Sie sind grösstentheils unzersetzt destillierbar und siedend höher als die entsprechenden Säurehydrate. In ihrem Verhalten gleichen sie den Halogenanhydriden der Fettsäuren und liefern mit Wasser Säurehydrate, mit Alkoholen Aether, mit Ammoniak Amide. Beim Erhitzen mit wasserfreien Oxyden oberhalb 100° liefern sie Salze. Durch nascirenden Wasserstoff aus Natriumamalgam werden sie zu Alkoholen reducirt. Bariumsuperoxyd führt sie in Superoxyde über.

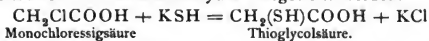


Schwefelderivate der Fettsäuren. Wird der Hydroxylsauerstoff der Fettsäuren durch Schwefel substituiert, so entstehen Thiosäuren. Dieselben lassen sich durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf die Säurechloride oder Phenoläther und durch Erhitzen von Säuren mit Schwefelphosphor darstellen.

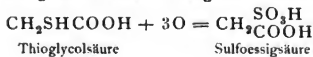


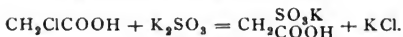
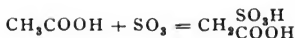
Den Säuren entsprechen Thioanhydride, welche aus den Säureanhydriden mittelst Schwefelphosphor zu erhalten sind. Die Thiosäuren bilden unangenehm riechende Flüssigkeiten, welche unzersetzt und niedriger, als die correspondirenden Fettsäuren siedend. Ihre Salze mit schweren Metallen werden leicht unter Bildung von Schwefelmetallen zersetzt.

Wird der Wasserstoff des Alkoholradikals der Fettsäuren durch SH ersetzt, so entstehen den Alkoholsäuren entsprechende Thiosäuren. Dieselben können aus Halogenfettsäuren und Kaliumsulfhydrat dargestellt werden.



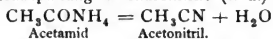
Durch Oxydationsmittel lassen sich diese Thiosäuren in Sulfoensäuren umwandeln, welche ausser auf diesem Wege auch durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder Chlorid auf die Fettsäuren und durch Kochen von Halogenfettsäuren mit schwefligsauren Alkalien dargestellt werden können.





Die Sulfosäuren, syrupartige Flüssigkeiten, sind sehr beständige Körper. Sie sind zweibasische Säuren und bilden in Wasser meist sehr lösliche Salze.

Amide der Fettsäuren, deren allgemeine Bildungsweisen bereits Bd. I, pag. 542 beschrieben wurden, sind meist feste, krystallinische, in Alkohol, Wasser und Aether lösliche Körper. Sie verbinden sich mit Säuren zu leicht zersetzlichen Salzen und besitzen andererseits die Fähigkeit, den Wasserstoff des Amids durch Metalle zu substituieren. Durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid gehen die Amide unter Wasserabspaltung in Säurenitrile (s. d.) über, z. B.

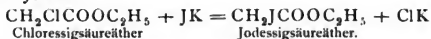


Halogenfettsäuren. 1. Chlor und Brom wirken direkt substituierend auf die Fettsäuren ein, z. B.



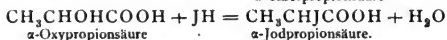
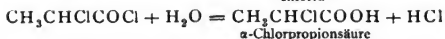
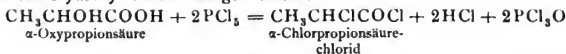
Die Substitution erfolgt um so leichter, je höher das Molekulargewicht der Säure ist. Die Einwirkung des Chlors wird durch Sonnenlicht und Zusatz von Jod, diejenige des Broms durch Erwärmen gefördert. Gewisse Säurederivate, wie Anhydride und Chloride, werden leichter chlorirt, als die freien Säuren; es werden daher zur Darstellung von Halogenfettsäuren häufig zunächst Substitutionsprodukte der eben erwähnten Derivate erzeugt, und diese in die substituirten Fettsäuren übergeführt.

Die Halogene ersetzen zunächst den Wasserstoff des mit dem Carboxyl verbundenen (α) Kohlenstoffs, vorausgesetzt, dass die Temperatur der Einwirkung 100° nicht übersteigt; sonst werden auch isomere Verbindungen gebildet. Jod wirkt nicht direkt substituierend auf den Wasserstoff der Fettsäuren ein; die Aether der Chlor- und Bromsäure erleiden jedoch mit Jodkalium eine Umsetzung in die entsprechenden Jodäther:

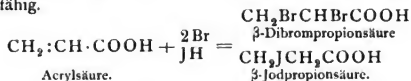


Auch durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Jodsäure und Jodwasserstoff wird Jodessigsäure gebildet.

2. Durch die Halogenverbindungen des Phosphors wird in den Oxycarbon-säuren das Hydroxyl durch Halogen ersetzt.



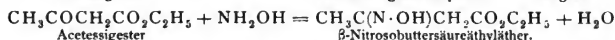
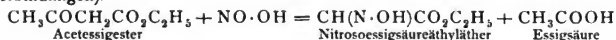
3. Durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff zu den ungesättigten Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ werden ebenfalls Halogenfettsäuren gebildet. Jod ist nicht additionsfähig.



In den meisten Fällen vereinigt sich das Halogen mit dem β -Kohlenstoffatom.

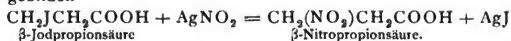
Die Halogenfettsäuren sind starke Säuren. Die Salze sind wenig beständig und können meist ohne Zersetzung nicht eingedampft werden. Die Monohalogen-säuren werden schon bei anhaltendem Kochen mit Wasser, noch leichter mit Alkalien zersetzt und liefern Oxsäuren, ungesättigte Säuren oder Lactone (s. diese Art.). Theilweise werden sie auch in Kohlensäure, Halogenwasserstoff und einen Kohlenwasserstoff, C_nH_{2n} , gespalten. Noch leichter erfolgt die Abspaltung von Kohlensäure bei mehrfach substituirten Säuren.

Nitrososfettsäuren. Dieselben werden durch Einwirkung von salpetriger Säure oder von Hydroxylamin auf die Ketonsäuren, $C_nH_{2n-2}O_3$, resp. deren Aether dargestellt. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure erfolgt die Abspaltung des in der Keton-säure vorhandenen Säureradikals. Es ist wahrscheinlich, dass auch die auf letzterem Wege dargestellten Nitrososäuren nicht die Nitroso-gruppe (NO), sondern Oximid = N · OH enthalten (vergl. Artikel Nitroso-verbindungen).

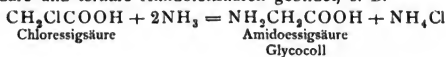


Die Nitrososäuren sind feste, nicht flüchtige Substanzen, welche theilweise in Wasser löslich sind. Die α -Nitrososäuren gehen durch Reduction in Amido-säuren über.

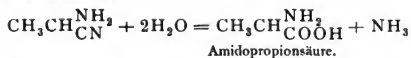
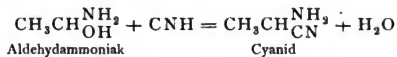
Nitrofettsäuren scheinen nur durch direkte Nitrirung der Säuren zu entstehen, welche die Gruppe CH enthalten. Sie lassen sich durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf halogenhaltige Fettsäuren oder deren Aether darstellen, und werden ausserdem bei der Oxydation von einigen complicirten organischen Körpern gebildet.



Amidofettsäuren entstehen allgemein 1. durch Einwirkung von Ammoniak auf Halogenfettsäuren oder deren Aether. Es werden bei dieser Reaction primäre, secundäre und tertiäre Amidofettsäuren gebildet, z. B.

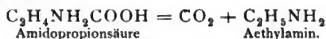


2. Durch Erhitzen eines Aldehydammoniaks mit Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure:

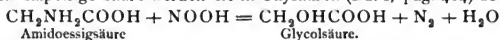


Die Amidosäuren sind gut krystallisirende Körper, welche in Alkohol schwer, in Wasser meist leichter löslich sind. Sie verbinden sich mit Säuren, Basen und

Salzen. Bei der trocknen Destillation für sich oder mit Aetzbaryt zerfallen sie in Kohlensäure und ein Amin:



Durch salpetrige Säure werden sie in Oxysäuren (Bd. I, pag. 464) übergeführt:



Der Wasserstoff des Amids kann durch Alkohol- und Säureradikale ersetzt werden, von denen die erste Klasse von Verbindungen durch Einwirkung von substituirten Ammoniaken auf Halogensäuren, die zweite durch Einwirkung eines Säurechlorids auf die fertige Amidosäure dargestellt wird.

Die Amidofettsäuren werden theilweise im Thier- und Pflanzenorganismus erzeugt und finden sich unter den Zersetzungsprodukten von Eiweiss- und Leimsubstanzen. Das Glycocol findet sich in der Muschel, *Pecten irradians*, das Trimethylglycocol im Rübensaft, die Amidovaleriansäure in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen und die Amidocaprionsäure in den verschiedensten Theilen des thierischen und pflanzlichen Organismus.

In Folgendem sind die Fettsäuren von der Valeriansäure bis zu Theobrominsäure beschrieben. Die Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure sind in besonderen Artikeln behandelt.

Säuren, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Valeriansäure, Butylcarbonsäure, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Die Säure existirt in vier isomeren Modificationen.

1. Normale Valeriansäure, Propylessigsäure (1), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, findet sich im rohen Holzessig (2). Sie entsteht durch Kochen von normalem Cyanbutyl (1) mit Aetzkali, durch Oxydation von α -Normaloxycapronsäure (3), durch Reduction der β -Acetopropionsäure (Laevulinsäure), $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, mit Jodphosphor (26) oder Natriumamalgam (27), durch Erhitzen von Propylmalonsäure und bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung von milchsaurem Kalk (4). Farbloses nach Buttersäure riechendes Oel, welches bei $185\cdot4^\circ$ siedet (28). Spec. Gew. = $0\cdot9391$ bei 20° . Vol. bei t° (bei $0^\circ = 1$) = $1 + 0\cdot0_394728 t + 0\cdot0_659172 t^2 + 0\cdot0_830209 t^3$ (ZANDER, Ann. 224, pag. 65). Ein Vol. Säure löst sich bei 16° in 27 Vol. Wasser. Die Salze, durch Neutralisiren der Säure mit kohlen-sauren Verbindungen dargestellt, sind in kaltem Wasser meist leichter löslich, als in heissem.

Das Calciumsalz, $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in fettglänzenden Blättchen und ist bei 70° am schwersten in Wasser löslich.

Barium-Zink- und Magnesiumsalz sind ebenfalls krystallinisch.

Aethyläther (1), $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ist ein farbloses, bei $144\cdot6^\circ$ (736·5 Millim. Druck) siedendes Oel.

Nitril, Cyanbutyl (1); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$ siedet bei $138-142^\circ$ (274).

Amid (274), $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CONH}_2$. Siedep. $101-102^\circ$?

Bromvaleriansäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{BrCO}_2\text{H}$, α -Bromvaleriansäure (25), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, durch Bromiren der Valeriansäure dargestellt, liefert einen bei $190-192^\circ$ siedenden Aethyläther. Spec. Gew. = $1\cdot226$ bei 18° .

γ -Bromvaleriansäure, $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, entsteht durch Addition von Bromwasserstoff zu Allylessigsäure und bildet eine farblose, bei -15° nicht erstarrende Flüssigkeit, welche durch Natriumamalgam in Normalvaleriansäure umgewandelt wird, und beim Erhitzen mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff Valerolacton, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, liefert.

$\gamma\delta$ -Dibromvaleriansäure, $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, wird durch

Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Allylessigsäure in Schwefelkohlenstoff erhalten und krystallisiert beim Ueberschichten der Schwefelkohlenstofflösung mit Ligroin in dünnen, farblosen Blättchen, welche bei 57—58° schmelzen. Durch Wasser entsteht Bromvalerolacton, $C_5H_9Br \cdot O_2$.

Nitrosovaleriansäure (30), $C_5H_9NO_3$. α -Isonitrosovaleriansäure, $CH_3CH_2CH_2C(N \cdot OH) \cdot CO_2H$, entsteht beim längeren Stehen eines Gemisches von Propylacetessigester, alkoholischem Natron und salpetrigsaurem Natron und krystallisiert aus Ligroin in weissen Nadeln. Sie schmilzt bei 143—144.5° unter vollständiger Zersetzung. In Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin und Wasser schwieriger löslich.

Silbersalz, $C_5H_9NO_3Ag$, ist ein weisser Niederschlag.

Bariumsals, $(C_5H_9NO_3)_2Ba$, entsteht durch Sättigen der Säure mit Kohlensäurem Barium.

γ -Isonitrosovaleriansäure (31), $CH_3C(N \cdot OH)CH_2CH_2 \cdot CO_2H$, bildet sich beim Stehen einer Lösung von Äpfelinsäurem Natron mit der berechneten Menge alkalischer Hydroxylaminlösung. Die Säure scheidet sich aus Aether in prachtvollen Krystallen ab, welche bei 95—96° schmelzen. Lässt sich nicht zu einer Amidosäure reducieren.

Bariumsals, $(C_5H_9NO_3)_2Ba + 2H_2O$, bildet weisse Krystalle.

Silbersalz, $C_5H_9NO_3Ag$, weisser Niederschlag.

Aethyläther, $C_5H_9NO_3 \cdot C_2H_5$, aus dem Silbersalz und Jodäthyl erhalten, ist ein angenehm riechendes Oel, nicht ohne Zersetzung destillierbar.

2. Isovaleriansäure, Isopropylelessigsäure, $CH(CH_3)_2CH_2 \cdot CO_2H$, die Säure (6) wurde zuerst von CHEVREUL im Thrane von *Delphinus globiceps* und *Delphinus phocaena* aufgefunden und Phocensäure genannt. Sie findet sich ausserdem theilweise in Begleitung von optisch activer Säure in verschiedenen Pflanzentheilen, z. B. in den Wurzeln von *Valeriana officinalis*, von *Angelica Archangelica* und in den Beeren von *Viburnum opulus*. Sie entsteht bei der Fäulnis und Oxydation von Albuminaten, bei der Oxydation von Leim, von Oelsäure, Fetten, und von optisch inactivem Amylalkohol (7). Bei Anwendung von optisch activem Alkohol (7, 8) wird ein Gemenge von Isovaleriansäure und Methyläthyllessigsäure erhalten. Sie ist endlich aus Isobutyrcyanür (6, 9) durch alkoholisches Kali, aus Essigäther durch Einwirkung von Natrium und Isopropyljodür, und aus Isopropylmalonsäure (11), $CH(CH_3)_2CH(CO_2H)_2$, durch Abspaltung von Kohlensäure erhalten worden. Bei der Destillation von Fichtenharz (265) wird eine Valeriansäure gebildet, welche zwar in dem Wassergehalt ihrer Salze von denen der Isovaleriansäure abweicht, sonst jedoch derselben durchaus gleicht.

Darstellung. Die officinelle Valeriansäure wird aus Baldrianwurzel oder Amylalkohol dargestellt. Der Amylalkohol (7) wird am besten mit fünfprocentiger Chromsäurelösung bis zum Verschwinden seines Geruches am Rückflusskühler gekocht, destilliert, das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt, und das trockene Salz mit Schwefelsäure zersetzt. Die mit entwässertem schwefelsaurem Natron und Phosphorsäureanhydrid getrocknete Oelschicht giebt durch öfteres Fractioniren ein konstant siedendes Produkt. Zur Darstellung aus Isobutyrcyanür wird dasselbe mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht, bis die Ammoniakentwicklung schwach geworden ist, und die mittelst Schwefelsäure aus dem isovaleriansaurem Kali abgeschiedene Säure in der oben angegebenen Weise gereinigt.

Die Säure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche nach Baldrian und faulem Käse riecht. Optisch inactiv. Siedep. 173.7° bei 760 Millim. (266), Siedepunkt der Säure aus Isobutyrcyanür = 171—172° (7) bei 722 Millim., 175° (9) (uncorr.) bei 754.8 Millim. Spec. Gew. = 0.9307 (7) bei 19.7° = 0.93087 (9) bei 17.4°.

Die Säure ist in Wasser löslich, und durch Mineralsalze aus der Lösung

wieder fällbar. Durch Oxydation (7) mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird Kohlensäure und Essigsäure, durch eine Lösung von übermangansaurem Kali wird β -Oxyisovaleriansäure gebildet (13), durch Salpetersäure entsteht Methoxybernsteinsäure (267), neben einer Nitrosäure.

Die Salze der Isovaleriansäure fühlen sich theilweise fettig an und reagieren in wässriger Lösung meist schwach sauer. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich, die Metallsalze schwieriger und zwar in der Kälte meist leichter als in der Wärme. Durch längeres Erhitzen auf 100° wird freie Säure und basisches Salz gebildet.

Die älteren Angaben über isovaleriansaure Salze beziehen sich theilweise auf Gemische von optisch activer und inactiver Säure; es sind daher nur die neueren Untersuchungen hier berücksichtigt.

Neutrales Kalium- und Natriumsalz werden nicht krystallinisch erhalten. Die sauren Salze krystallisiren.

Bariumsals (7, 8), $(C_4H_9CO_2)_2Ba$, krystallisirt in triklinen Prismen. In Alkohol fast unlöslich. Das Salz (268) aus Harzsäure krystallisirt mit 1 Mol. H_2O .

Calciumsals (9), $(C_4H_9CO_2)_2Ca + 3H_2O$, bildet nadelförmige Krystalle. Das Salz der Harzsäure (265) krystallisirt mit 5 Mol. H_2O .

Zinksals (9), $(C_4H_9CO_2)_2Zn + 2H_2O$, krystallisirt in grossen glänzenden Blättern. Das Salz (295) der Harzsäure krystallisirt mit 3 Mol. H_2O .

Mangansals (9), $(C_4H_9CO_2)_2Mn + H_2O$, krystallisirt in glänzenden, röthlichen Blättern.

Kupfersals (9), $(C_4H_9CO_2)_2Cu$. Dunkelgrüne, würfelfartige Krystalle.

Silbersals (7, 11), $C_4H_9CO_2Ag$, krystallisirt in stark glänzenden, anscheinend triklinen Blättchen. 100 The. Wasser lösen bei 20° 0·1715 The., bei 21° 0·185 The. Salz.

Methylnäther (9), $C_4H_9CO_2CH_3$. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt (9) $116-117^\circ$ bei 763·8 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0·884565 bei 17° . Siedepunkt (268) $115·6-116^\circ$ bei 755·1 Millim.

Aethyläther, $C_4H_9CO_2C_2H_5$. Siedep. $134-135^\circ$ (9), $133-134^\circ$ bei 758·4 Millim. Spec. Gew. = 0·7498 bei $133·4^\circ$ (268).

Propyläther (14, 268), $C_4H_9CO_2C_3H_7$. Siedep. $155·5-156^\circ$ bei 760·5 Millim. Spec. Gew. = 0·7300 bei $155·5·4^\circ$.

Isopropyläther (15), $C_4H_9CO_2C_3H_7$. Siedep. 142° bei 758 Millim. Spec. Gew. = 0·8702 bei 0° .

Isoamyläther (16, 266), $C_4H_9CO_2C_5H_{11}$. Siedep. $190·3^\circ$ bei 748 Millim., 194° bei 760 Millim.

Octyläther (17), $C_4H_9CO_2C_8H_{17}$. Siedep. $249-251^\circ$.

Cetyläther (18), $C_4H_9CO_2C_{16}H_{33}$. Schmp. 25° Siedep. $280-290$.

Isovaleriansäureanhydrid (19), $(C_4H_9CO)_2O$, ist ein farbloses, mit Wasser nicht mischbares Oel, welches bei 215° siedet.

Isovaleriansäurechlorid (20), C_4H_9COCl , ist eine zwischen $113·5$ und $114·5$ ($725·7$ Millim.) siedende Flüssigkeit.

Isovaleriansäurebromid, C_4H_9COBr . Bei 143° siedende Flüssigkeit.

Isovaleriansäurejodid, C_4H_9COJ . Bei 186° siedende Flüssigkeit.

Isovaleriansäurecyanid (21), C_4H_9COCN , siedet bei $145-150^\circ$.

Isovaleriansäurenitril (7), C_4H_9CN , aus Isobutyljodid und Cyankalium dargestellt siedet bei $126-128^\circ$.

Isovaleriansäureamid (9), $C_4H_9CONH_2$, krystallisirt in siedeglänzenden Blättchen, welche bei 135° schmelzen.

α -Chlorisovaleriansäure (22), $C_4H_8ClCO_2H$, ist durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf isovaleriansaures Natron dargestellt und bildet ein nicht unzersetzt siedendes Oel.

Trichlorisovaleriansäure (23), $C_4H_6Cl_3 \cdot CO_2H$. Ein nicht unzersetztes siedendes Oel obiger Zusammensetzung ist durch Einwirkung von Chlor auf Isovaleriansäure dargestellt worden.

α -Bromisovaleriansäure (9, 24), $C_4H_8Br \cdot CO_2H$. Dieselbe entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. Isovaleriansäure mit 2 Mol. Brom auf 140° . Nicht ohne Zersetzung siedendes Oel, welches auch bei der Destillation im Vacuum Bromwasserstoff abspaltet, daher nicht rein dargestellt ist.

Nitroisovaleriansäure, $C_4H_8(NO_2) \cdot CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Isovaleriansäure (32, 33) und auf Capron (34). Sie krystallisiert aus Wasser in monoklinen Tafeln.

Silbersalz, $C_5H_8NO_4Ag$, krystallisiert aus Wasser in feinen Prismen.

α -Amidoisovaleriansäure, $CH(CH_3)_2CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Die Säure entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von α -Bromisovaleriansäure (35) mit conc. Ammoniak auf 130° und krystallisiert aus heissem Alkohol in weissen Blättchen. Leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol löslich. Ohne zu schmelzen flüchtig. In der Bauchspeicheldrüse der Ochsen kommt eine Amidovaleriansäure vor, welche vielleicht mit dieser identisch ist. Durch Einwirkung von Methyl- resp. Aethylamin auf Bromvaleriansäure entstehen substituirte Amidosäuren (37).

Salzsaures Salz, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche durchsichtige Tafeln.

Salpetersaures Salz, $C_5H_{11}NO_2NO_3H$, strahlig-krystallinische Massen.

Kupfersalz, $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu$. In Wasser leicht lösliche Schuppen.

Silbersalz, $C_5H_{10}NO_2Ag$, bildet in Wasser schwer lösliche Krystallaggregate.

β -Amidoisovaleriansäure, Amidodimethylpropionsäure, $(CH_3)_2C(NH_2)CH_2CO_2H + H_2O$. Die Säure entsteht durch Reduction der Nitroisovaleriansäure (33), und wird neben anderen Produkten bei der Oxydation von schwefelsaurem Diacetonamin (38) mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gebildet. Die Säure wird aus absolutem Alkohol durch Aether als wasserfreies Krystallpulver gefällt. Ueberschichtet man ihre Lösung in wasserhaltigem Alkohol mit Aether, so werden grosse, klare Krystalle gebildet, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Sie sublimirt bei 180° und schmilzt gegen 217° (215°). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in wasserhaltigem Alkohol, wenig in absolutem.

Salzsaures Salz, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet zarte, seideglänzende Nadeln, welche an der Luft verwittern und gegen 110° schmelzen. In Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

Das Platindoppelsalz, $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe, trikline Krystalle.

Salpetersaures Salz, ist eine strahlig-krystallinische Masse.

Kupfersalz (33, 38), $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu + 2H_2O$, bildet diamantglänzende, blaue Krystalle, welche dem monoklinen System angehören. In Wasser und Alkohol löslich.

Silbersalz, $C_5H_{10}NO_2Ag$. Mikroskopische Prismen, schwer löslich in Wasser.

Salpetersaures Amidoisovaleriansaures Silber, $(C_5H_{10}NO_2Ag)_2AgNO_3 + H_2O$, krystallisiert in Nadeln und entsteht auf Zusatz von Ammoniak zu der conc. mit salpetersaurem Silber versetzten Lösung der Amidosäure.

Imidodimethylessigdimethylpropionsäure (38), $NH \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot COOH \\ C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$

ist das Hauptprodukt der Oxydation des Triacetonamins mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Sie bildet Aggregate kleiner Krystallkörner, welche sauer reagiren. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, in Alkohol sehr wenig löslich. Sie verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Amidodimethylessigsäure.

Salzsaures Salz, $C_9H_{17}NO_4 \cdot HCl$. Strahlig-kristallinische Masse oder grosse Krystalle, leicht in Alkohol löslich.

Salpetersaures Salz ist ebenfalls kristallinisch.

Kaliumsalz, $C_9H_{16}NO_4K + 2H_2O$, ist kristallinisch.

Kupfersalz, $C_9H_{13}NO_4Cu + H_2O$, bildet kleine, schwarzblaue Krystalle, die in Wasser schwer löslich sind.

Silbersalz, saures, $C_9H_{16}NO_4Ag$. Mikroskopische Nadelchen.

Zinksalz, $(C_9H_{16}NO_4)_2Zn + 6H_2O$. Farblose Krystalle.

Zinksalz, neutrales, $C_9H_{15}NO_4Zn + H_2O$. Mikroskopische Prismen.

3. Methylaethylelessigsäure, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} CH \cdot CO_2H$. Die Säure, welche sich im Oel von *Angelica Archangelica* (39) findet, ist auf verschiedenen Wegen dargestellt worden. Sie entsteht durch Erhitzen von Methylcrotonsäure (40) (Tiglin-säure) mit Jodwasserstoff auf 160° , durch Einwirkung von Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung auf Brommethyläthylelessigsäure (41), durch Reduktion (42) der Hydrojodmethylcrotonsäure, resp. Hydrojodmethylangelicasäure mittelst Zink und Schwefelsäure, durch Erhitzen von Methyläthylmalonsäure (43), welche bei 180° unter Abspaltung von Kohlensäure in Methyläthylelessigsäure übergeführt wird. Der Aether (42, 44) der Methyläthylelessigsäure wird durch Erhitzen von Aethylmethylacetessig-ester (4 Mol.) mit trockenem Natriumäthylat (7 Mol.) dargestellt, und kann durch Verseifen mit alkoholischem Kali in die Säure übergeführt werden. Durch Oxydation von optisch activem Isoamylalkohol (43), wird Isopropylelessigsäure und Methyläthylelessigsäure gebildet, deren Trennung durch Ueberführung in das Silbersalz realisirt werden kann. Das isopropylelessigsäure Silber ist sechsmal schwerer in Wasser löslich, als das methyläthylelessigsäure Salz.

Die Säure bildet eine farblose, dünne Flüssigkeit von schwachem Baldrian-geruch. Siedep. $173-175^\circ$ (42) (uncorrig) 177° (Quecksilber im Dampf) (41). Sie bleibt bei 19° flüssig. Spec. Gew. = 0.9405 bei 17° , 0.641 bei 21° . Von den Salzen (42) ist besonders charakteristisch das

Calciumsalz, $(C_4H_9CO_2)_2Ca + 5H_2O$, welches lange Nadeln bildet.

Bariumsalz, $(C_4H_9CO_2)_2Ba$, ist nicht kristallinisch.

Zinksalz, $(C_4H_9CO_2)_2Zn + ?H_2O$, seideglänzende Nadeln.

Kupfersalz, $(C_4H_9CO_2)_2Cu$, ist ein blaugrüner, kristallinischer Niederschlag.

Silbersalz, $C_4H_9CO_2Ag$, bildet einen voluminösen Niederschlag oder feine Nadeln. 100 Thle. Wasser (43) lösen bei 20° 1.128 Grm. Salz (im Mittel).

Aethyläther (41), $C_4H_9CO_2C_2H_5$, bei 133.5° siedende Flüssigkeit.

Brommethyläthylelessigsäure (41), $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} CBr \cdot CO_2H$, entsteht durch Addition von Bromwasserstoffsäure, (es wird eine bei 0° gesättigte Lösung angewandt) zu Tiglinsäure und Angelicasäure. Sie krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in monoklinen, glänzenden Tafeln, welche bei $66-66.5^\circ$ schmelzen. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser und wird durch siedendes zersetzt. Durch eine Lösung von kohlen-saurem Natron wird sie schon in der Kälte unter Bildung von Bromnatrium in Kohlensäure und Pseudobutylen gespalten. Durch Erhitzen von Methyläthylelessigsäure (263) mit Brom auf $150-166^\circ$ wird eine flüssige Brommethyläthylelessigsäure erhalten, deren Aethyläther ein bei 185° siedendes Oel ist. Derselbe wird durch kohlen-saures Natron in Methyläthoxyessigsäure umgewandelt.

Dibrommethyläthylelessigsäure (41, 264), $\begin{matrix} CH_3CHBr \\ | \\ CH_3CBr \end{matrix} \cdot CO_2H$, wird durch Addition von 2 Mol. Brom zu Tiglinsäure oder Angelicasäure erhalten,

welche im Schwefelkohlenstoff gelöst sind. Wird aus Schwefelkohlenstoff in grossen, triklinen Krystallen abgeschieden, welche bei $86-86.5^\circ$ schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser. Durch Kochen mit Wasser wird sie unter Bildung von Kohlensäure und Brombutylen, C_4H_7Br , zersetzt. Die Salze erleiden dieselbe Zersetzung. Das Kaliumsalz ist in conc. Kalilauge fast unlöslich.

Jodmethyläthyllessigsäure (42), $C_4H_9J \cdot CO_2H$. Durch Einwirkung einer bei 0° gesättigten Jodwasserstoffsäure auf Tiglinsäure und Angelicasäure entstehen zwei verschiedene Hydrojodsäuren, welche beide durch Reduction in Methyläthyllessigsäure übergehen, und beim Kochen mit kohlensaurem Natron neben Kohlensäure und Jodwasserstoffsäure Pseudobutylen, $CH_3 \cdot CH = CH - CH_3$, liefern. Die Hydrojodtiglinsäure bildet in Wasser schwer lösliche Krystallnadeln, welche bei 86.5° schmelzen. Die Hydrojodangelicasäure bildet prismatische Krystalle, welche bei 46° schmelzen. In Wasser leichter löslich, als die vorige.

4. Trimethylelessigsäure, $(CH_3)_3C \cdot CO_2H$. Sie entsteht durch Erhitzen von Trimethylelessigsäurenitril (45), $(CH_3)_3C \cdot CN$, mit concentrirter Salzsäure auf 100° , und durch Oxydation von Pinakolin (45, 47), mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Die Säure bildet Krystalle, welche dem regulären System angehören. Schmp. $35.3-35.5$. Siedep. $163.7^\circ-163.8^\circ$ bei 760 Millim. Spec. Gew. bei $5^\circ = 0.905$. 1 Thl. löst sich in 40 Thln. Wasser von 20° . Die Salze (46) sind fast alle in Wasser oder Alkohol löslich. Besonders charakteristisch sind einige saure Salze.

Kaliumsalz, saures, $C_4H_9CO_2K + 2C_4H_9CO_2H$, scheidet sich beim Zusatz einer conc. Lösung von kohlensaurem oder kaustischem Kali zu Trimethylelessigsäure in weissen Nadeln ab. Schwerer löslich als das neutrale Salz.

Natriumsalz, neutrales, $C_4H_9CO_2Na + 2H_2O$, flache Prismen. Das saure Salz bildet Nadeln.

Bariumsalz, $(C_4H_9CO_2)_2Ba + 5H_2O$, krystallisirt in flachen Prismen.

Strontiumsalz, $(C_4H_9CO_2)_2Sr + 5H_2O$. Seideglänzende Prismen.

Calciumsalz, $(C_4H_9CO_2)_2Ca + 5H_2O$, bildet seideglänzende Prismen.

Magnesiumsalz, $(C_4H_9CO_2)_2Mg + 8H_2O$. Dünne, durchsichtige Tafeln, dem rhombischen System angehörend.

Bleisalz, neutrales, $(C_4H_9CO_2)_2Pb$, bildet kurze, prismatische Krystalle. Das saure Salz, $(C_4H_9CO_2)_3Pb + C_4H_9CO_2H$, krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln. Das Silber — Quecksilberoxydul — Quecksilberoxyd — und Kupfersalz sind ebenfalls krystallinisch.

Methyläther (46) bildet eine bei $100-102^\circ$ siedende Flüssigkeit.

Aethyläther (46), Siedep. 118.5° . Spez. Gew. = 0.875 bei 0° .

Trimethylcarbinoläther (46), $(CH_3)_3C \cdot COOC(CH_3)_3$. Bei $134-135^\circ$ siedende Flüssigkeit.

Trimethylelessigsäureanhydrid (46). Bei 190° siedendes, farbloses Oel.

Trimethylelessigsäurechlorid (46), $(CH_3)_3C \cdot COCl$, farbloses, bei $105-106^\circ$ siedendes Oel, leichter als Wasser.

Trimethylelessigsäureamid (46), bildet weisse, glänzende Blättchen oder grosse, rechtwinkelige Tafeln.

Trimethylelessigsäurenitril (45), $(CH_3)_3C \cdot CN$, durch Destillation von Cyanquecksilber-Cyankalium mit Trimethylcarbinoljodür, $(CH_3)_3C \cdot J$, dargestellt, bildet eine krystallinische Masse, bei $+15-16^\circ$ schmelzend, bei $105-106^\circ$ siedend, von eigenthümlichem, an bittere Mandeln erinnerndem Geruche.

Säuren, $C_6H_{12}O_2$. Sechs Isomere bekannt.

Hexylsäure, Capronsäure, $C_6H_{11} \cdot CO_2H$. Die Constitution der in verschiedenen animalischen und vegetabilischen Fetten z. B. in der Butter (48), im

Cocosöl (49), in den Blüten von *Satyrion hircinum* (56), im Johannisbrod (54), theils frei, theils als Glycerid vorkommenden, der durch Oxydation von Fetten (51, 52), Oelen und Albuminaten (53), sowie durch Gährung gebildeten Capronsäure ist noch sehr wenig aufgeklärt, so dass es zweifelhaft ist, ob diese Säuren als Normalbutyl- oder als Isobutylelessigsäure anzusprechen sind.

1. Normalcapronsäure, Normalbutylelessigsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf normales Amylcyanid (55) (aus Normalbuttersäure), durch Oxydation von normalem Hexylalkohol (56), durch Reduction von Jodcapronsäure (57) (aus Hydrosorbinsäure dargestellt) und von Gluconsäure. Sie bildet sich ausserdem bei der Gährung (58) von Zucker mit faulem Käse neben Buttersäure als Hauptprodukt und kann daher aus diesen Gährungsprodukten durch fractionirte Destillation und Behandlung des über 117° übergährenden Destillates mit Wasser (zur Lösung der Buttersäure) dargestellt werden.

Die Säure bildet eine wasserhelle, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, von schwachem schweissähnlichem Geruche. Der Siedepunkt (55, 57, 58) liegt nach verschiedenen Angaben zwischen 104° und 105° . Sie erstarrt (57) in einer Kältemischung und schmilzt bei -1.5° . Nach den neuesten Angaben (59) liegt der Siedepunkt für Gährungscapronsäure bei 204.5° – 205° . Spec. Gew. = 0.9446 bei 0° . Vol. bei t° (bei $0^\circ = 1$) = $1 + 0.0_391584t + 0.0_665767t^2 + 0.0_82640t^3$ (Ann. Chem. 224, pag. 68).

Die normale Capronsäure wird durch Oxydation mit Salpetersäure in Essigsäure und Bernsteinsäure übergeführt.

Salze. Ueber die Salze gehen die Beobachtungen in Bezug auf Löslichkeit und Krystallwasser theilweise auseinander, je nachdem sie aus synthetischer, aus Gährungssäure und aus Jodcapronsäure entstanden sind.

Calciumsalz (57, 58, 61), $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$. Glänzende Krystallblättchen. In 100 Thln. Wasser von 18.5 sind 2.5 Thle. Salz enthalten.

Bariumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ba}$. Das wasserfreie Salz (58, 61), aus synthetischer und Gährungscapronsäure erhalten, krystallisirt in kleinen Nadeln. 100 Thle. Lösung enthalten bei 18.5° 8.49 Thle. Salz. Es existirt ausserdem ein Salz mit 1 Mol. Wasser (aus Hexylalkohol) (56) mit 2 Mol. Wasser (aus Gährungscapronsäure) (62) und mit 3 Mol. Wasser (60) (ebenfalls aus Gährungscapronsäure), welche sämmtlich gut krystallisiren.

Strontiumsalz (60), $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Sr} + 3\text{H}_2\text{O}$, Krystallblättchen. 100 Thle. Lösung enthalten bei 24° 8.89 Thle. Salz.

Zinksalz (60), $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$. Undeutliche Krystalle. 100 Thle. Lösung enthalten bei 24.5 1.03 Thle. Salz.

Cadmiumsalz (60), $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$, ist krystallinisch. 100 Thle. Lösung enthalten bei 23.5° 0.96 Thle. Salz.

Silbersalz (56, 57, 60), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$. Weisser Niederschlag.

Aethyläther (58, 63), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Der synthetisch dargestellte Aether siedet bei 165.5 – 166° unter 735.8 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0.8898 bei 0° , 0.8732 bei 20° , 0.8594 bei 40° . Der Gährungscapronsäureäther siedet bei 166.6 – 167.30° unter 738 Millim. Druck.

Hexyläther (56), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}$. Oelige Flüssigkeit. Siedep. 245.6° (corr.). Spec. Gew. = 0.815 bei 17.5° .

Octyläther, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\cdot\text{C}_8\text{H}_{17}$, findet sich im Heracleumöl und siedet bei 268 – 271° .

Anhydrid, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{O}$, Flüssigkeit.

Chlorid (64, 274), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COCl}$. Bei 136 – 140° siedende Flüssigkeit.

Amid (65), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CONH}_2$. Bildet eine weisse, aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehende Krystallmasse, welche gegen 255° siedet. Schmp. 100° .

Bromcapronsäure, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. α -Bromcapronsäure (66),

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCO}_2\text{H}$, wird durch Einwirkung von Brom auf Capronsäure bei 140° dargestellt und bildet eine gegen 240° siedende Flüssigkeit.

Aethyläther (67), $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Br}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Zwischen 205 und 210° siedende Flüssigkeit.

γ -Bromcapronsäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, entsteht durch Addition von Bromwasserstoff zu Hydrosorbinsäure (68), $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, und Isohydrosorbinsäure (69). Sie bildet ein farbloses Oel, von schwachem Geruche, welches bei -18° noch nicht erstarrt und nicht unzersetzt destillirbar ist. Sie wird durch kohlenensaures Natron in Caprolacton übergeführt.

Dibromcapronsäure, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. 1. Aus Hydrosorbinsäure (70) und Brom dargestellt, ist eine zähe in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche schon bei 50° Bromwasserstoff verliert. 2. Aus Sorbinsäure (68) und Bromwasserstoff erhalten, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen, wasserhellen Krystallen, welche bei 68° schmelzen. 3. Aus Isosorbinsäure (71) und Bromwasserstoff bildet einen in Wasser unlöslichen Syrup.

Tetrabromcapronsäure (70, 72), $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Die Säure entsteht durch Einwirkung von 4 Mol. Brom auf 1 Mol. Sorbinsäure, welche in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Nach 24stündigem Stehen ist die Reaction beendet; die abgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol gereinigt. Grosse durchsichtige, monokline Krystalle, welche bei 183° schmelzen. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem wenig, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Die Salze krystallisiren gut, und werden beim Kochen zersetzt.

Natriumsalz, $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}_4\text{O}_2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in silberglänzenden Blättchen. Leicht in Wasser und Alkohol löslich, fast unlöslich in conc. kohlensaurem Natron.

Kalium- und Ammoniumsals, sind krystallinisch.

Bariumsalz, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}_4\text{O}_2)_2\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen.

Calciumsalz, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}_4\text{O}_2)_2\text{Ca} + 7\text{H}_2\text{O}$, bildet grosse, silberglänzende Blättchen. In Wasser schwerer löslich, als das Bariumsalz.

Jodcapronsäure (68), $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{J}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Durch Addition von Jodwasserstoff zu Hydrosorbinsäure entstehend, bildet ein farbloses, in der Kältemischung nicht erstarrendes Oel.

Amidocapronsäure, Leucin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Dieselbe findet sich, häufig in Begleitung von Tyrosin, in zahlreichen thierischen Organen (73), z. B. im Pankreas (sehr reichlich), in der Milz, in den Speichel- und Lymphdrüsen, in der Leber, und bei krankhaften Zuständen auch in einigen anderen Organen. Sie kommt ferner in niederen Thieren (74) vor, wie in den Crustaceen, in den Spinnen und in den Schmetterlingsraupen. Im pflanzlichen Organismus ist sie ebenfalls aufgefunden worden, unter anderem in den Wicken (75) und Kürbiskeimen (76), in den Kartoffelknollen und in *Chenopodium album* (77). Sie entsteht aus Eiweisskörpern und Leimsstoffen, durch Kochen mit Schwefelsäure oder Schmelzen mit Aetzkali, sowie bei der Fäulniss derselben. Horn, Horngewebe, die verschiedenen Gebilde der Epidermis, wie Federn, Haare etc. geben ebenfalls beim Behandeln mit Säuren resp. Alkalien Amidocapronsäure. Synthetisch (79) ist sie durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromcapronsäure (aus Gährungs-Capronsäure unbekannter Constitution) dargestellt worden. Die auf diesem Wege entstehende Amidocapronsäure ist jedoch nicht identisch mit der natürlichen (Ber. 14, pag. 1401).

Durch Einwirkung von Aminen auf Bromcapronsäure entstehen substituirte Amidocapronsäuren (Ber. 13, pag. 1029).

Zur Darstellung sind verschiedene Methoden angegeben worden, welche sämtlich auf der Zersetzung von Albuminaten, Leim oder Epidermiskörpern beruhen.

Zur Darstellung aus Horn (80), wird 1 Kilo desselben mit $2\frac{1}{2}$ Kilo Schwefelsäure und $6\frac{1}{2}$ Kilo Wasser 24 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, heiss mit Kalkhydrat übersättigt, und das bis auf die Hälfte eingedampfte Filtrat mit Oxalsäure versetzt. Die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen zuerst das schwerer lösliche Tyrosin, dann Leucin, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder aus ammoniakalischem Alkohol gereinigt werden kann.

Eine besonders reichliche Ausbente an Leucin (40%) liefert das Nackenband (81) des Ochsen. Dasselbe wird ebenfalls durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt.

Die Amidocaprinsäure krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Schuppen, welche geruch- und geschmacklos sind. 1 Thl. (79) ist bei 12° in 48·8 Thln. Wasser löslich. In Alkohol ist sie schwer löslich, 1 Thl. in 1040 Thln. kaltem und in 800 Thln. heissem. Spec. (82) Gew. = 1·293 bei 18° . Sie schmilzt unter Sublimation gegen 170° . Das aus *Vicia faba* und Melasse dargestellte Leucin ist optisch activ (Ber. 17, pag. 1439, 2835).

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 150° wird die Säure in Caprinsäure und Ammoniak übergeführt. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali entsteht aus dem Leucin das Kaliumsalz des Trimethylleucinjodids, $C_5H_{10}COOK \begin{matrix} N(CH_3)_3 \\ | \\ J \end{matrix}$, welches durch jodhaltige Jodwasserstoffsäure in Leucinbetainjodid, $C_5H_{10}COOH \begin{matrix} N(CH_3)_3 \\ | \\ J \end{matrix}$, bei 191° schmelzende Prismen, übergeführt wird (Ber. 16, pag. 2670). Die Amidocaprinsäure verbindet sich mit Säuren und Basen.

Salzsaures Salz, $C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl$ (269). Durch Eindampfen von Leucin mit Salzsäure erhalten, ist krystallinisch. Das Salz, $(C_6H_{13}NO_2)_2HCl$ (80), entsteht beim Einleiten von Chlor in Leucin und krystallisirt in seideglänzenden Krystallblättchen.

Salpetersaures Salz (79), $C_6H_{13}NO_2 \cdot NO_3H$, bildet farblose Krystallnadeln.

Kupfersalz (270), $(C_6H_{13}NO_2)_2Cu$, krystallisirt in hellblauen Schuppen. 1 Thl. ist in 1460 Thln. Wasser löslich.

Bleisalz (271), $(C_6H_{13}NO_2)_3Pb + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen.

Quecksilbersalz (17), $(C_6H_{13}NO_2)_2Hg$. Durch Auflösen von HgO in Leucinlösung erhalten, bildet weisse Körner.

Amidoisocaprinsäure (79, 273), $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)CO_2H$ (?), ist aus Valeraldehyd, Ammoniak und Blausäure dargestellt. Gleicht der vorigen, ist jedoch in Wasser schwerer löslich. 1 Thl. löst sich in 117·5 Thln. Wasser bei 12° . Optisch inactiv.

2. Isobutylessigsäure, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2 \cdot CO_2H$. Dieselbe entsteht durch Kochen von Isobutylacetessigester (83) mit überschüssigem Barytwasser, durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Caprolacton (84, 85), durch Einwirkung von Kali auf das Cyanid (86) des Gährungsamylalkohols, durch Einwirkung von Kohlensäure auf Isoamylnatrium (87) und durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Jodamyl und Oxalsäureäthyläther (88). Da nach neueren Untersuchungen (89) der Gährungsamylalkohol kein einheitliches Produkt ist, so ist die aus diesem Körper dargestellte Isobutylessigsäure event. mit einer isomeren Säure verunreinigt.

Die Säure bildet ein wie Caprinsäure riechendes, farbloses Oel, welches

zwischen 198·6—199·6° siedet (83). Spec. Gew. = 0·925 bei 0°. Sie bleibt bei —18° flüssig. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht das Lacton der γ -Oxyisocaproensäure.

Salze. Calciumsalz (83), $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$ (aus Isobutylacetessigester), krystallisiert in perlmutterglänzenden Nadeln. 100 Thle. Lösung enthalten bei 19° 9 Thle. Salz. Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 3H_2O$ (84, 86) (aus Gährungsamylalkohol und Caprolacton), krystallisiert in glänzenden Prismen. 100 Thle. Salz (aus Caprolacton) enthalten bei 21° 5·48 Thle. Salz. 100 Thle. Lösung (aus Gährungsamylalkohol) enthalten bei 18·5°, 11·3 Thle. Salz.

Bariumsalz (83), $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$ (aus Isobutylacetessigester), krystallisiert in Nadeln.

Bariumsalz (84, 86), $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$ (aus Caprolacton und Gährungsamylalkohol), krystallisiert weniger gut als das Kalksalz.

Aethyläther (86), $C_6H_{11}O_2 \cdot C_2H_5$, siedet bei 160·4° unter 737 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0·887 bei 0°, 0·8705 bei 20°, 0·8566° bei 40°.

Isoamyläther (88), $C_6H_{11}O_2 \cdot C_5H_{11}$, siedet bei 215—220°.

Isocapronamid, $C_5H_{11}CONH_2$, schmilzt bei 120°.

Dibromisobutyllessigsäure (84, 90), $C_5H_9Br_2 \cdot CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Brenzterebinsäure und wird aus Schwefelkohlenstoff in grossen, farblosen, bei 99° schmelzenden Krystallen abgeschieden. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen mit Wasser oder besser mit Alkalien wird sie unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das Terelacton, $C_6H_{10}O_2$, übergeführt.

3-Diäthyllessigsäure, Pseudocaproensäure, $(C_2H_5)_2CH \cdot CO_2H$. Die Säure wurde zuerst durch Einwirkung von Natrium auf Essigäther (91) und Behandlung des entstandenen Produktes mit Jodäthyl dargestellt. Sie entsteht ferner durch Kochen von Diäthylcarbinolcyanür (92), $(C_2H_5)_2CH \cdot CN$, mit Aetzkali, durch Reduktion von Chlordiäthyllessigsäureäther (93), $(C_2H_5)_2CClCO_2C_2H_5$, mittelst Natriumamalgam, durch Erhitzen von Natriumäthylat (94) und Natriumacetat im Kohlenoxydstrome, durch Erhitzen von Diäthylmalonsäure (95) auf 170—180°, endlich aus α -Diäthyl- β -oxybuttersäure, $CH_3CH(OH)(C_2H_5)_2 \cdot C \cdot COOH$, welche beim Erhitzen (96) in Diäthyllessigsäure und Acetaldehyd zerfällt, und ebenfalls bei der Behandlung (97) mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure Diäthyllessigsäure liefert.

Die aus Bromhydroäthylcrotonsäure (98), $C_6H_{11}BrO_2$, mit Natriumamalgam dargestellte Capronsäure ist, trotz abweichender Beobachtungen (Siedep. 195—197°), wohl identisch mit Diäthyllessigsäure.

Die Säure siedet (92, 95) bei 190° unter 756·5 Millim. Druck und wird bei —15° nicht fest. Spec. Gew. (92, 96) = 0·9355 bei 0°, = 0·9196 bei 18·1°, = 0·945 bei 20°, 17·5°.

Salze. Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$. Glimmerartig oder krystallinisch aus Wasser (92, 95), in prismatischen Zwillingskrystallen (95) aus Alkohol. Das aus Bromhydroäthylcrotonsäure (98) dargestellte Salz krystallisiert mit 1 Mol. H_2O . 100 Thle. Lösung enthalten bei 26·5° 16 Thle. Salz. Nach CONRAD enthalten 100 Thle. Lösung bei 23° 20·7 Thle. Salz.

Bariumsalz (95, 98), $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, krystallisiert in langgestreckten, sechsseitigen Tafeln, löslich in Alkohol und Wasser.

Zinksalz (92), $(C_6H_{11}O_2)_2Zn$. Prismatische Krystalle.

Silbersalz (92, 95), $C_6H_{11}O_2Ag$, krystallisiert aus heissem Wasser in seidenglänzenden Nadeln.

Aethyläther (92, 98), $C_6H_{11}O_2 \cdot C_2H_5$. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 151° unter 751·4 Millim. Druck siedet. Spec. Gew. = 0·8826 bei 0°, = 0·8686 bei 18°.

Bromdiäthyllessigsäure (98), Bromhydroäthylcrotonsäure, $C_6H_{11}BrO_2$, entsteht durch Einwirkung von conc. Bromwasserstoffsäure auf Aethylcrotonsäure und bildet eine bei 25° schmelzende Krystallmasse, welche in Berührung mit

Wasser leicht flüssig wird. Mit Alkalien zerfällt sie schon bei 0° in Amylen, Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure.

Dibromdiäthylelessigsäure (98), Dibromhydroäthylcrotonsäure, $C_6H_{10}Br_2O_2$, analog der Vorigen mittelst Brom erhalten, scheidet sich aus Schwefelkohlenstoff in grossen, bei 80·5° schmelzenden Krystallen ab. Wird durch Alkalien im wesentlichen unter Bildung von Bromamylen, Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure zerlegt.

Amidodiäthylelessigsäure, $(C_2H_5)_2C(NH_2) \cdot CO_2H$. Das Nitril entsteht aus Diäthylketon, Blausäure und Ammoniak. Die Säure bildet glänzende Tafeln oder Prismen (Ber. 14, pag. 1975).

4. Methylpropylelessigsäure, $CH_3CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}H \cdot CO_2H$, entsteht durch Erhitzen von Methylpropylcarbinyanid (99), C_3H_7CHCN , mit Aetzkali, durch Oxydation ihres Aldehydes (100), durch Reduktion von Methyläthylacrylsäure (100), $C_2H_5CH=C\overset{CH_3}{COOH}$, durch Erhitzen des α -Methylvalerolactons (101), $CH_3CH\overset{CO-O}{CH_2}-\overset{|}{CH}-CH_3$, mit Jodwasserstoffsäure (1·7 spec. Gew.) und rothem Phosphor auf 200, durch Kochen von Isosaccharin (102) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor am Rückflusskühler, durch Zersetzung des Methylnormalpropylacetessigesters (103) mit Aetzkali, durch Erhitzen von α -Methylpropyl- β -oxybuttersäure (104), $CH_3CH(OH)C\overset{CH_3}{\underset{H_7}{C}} \cdot CO_2H$, und endlich bei der trocknen Destillation (105) des Fichtenharzes; daher in der Harzessenz vorhanden.

Die Säure bildet eine schwach nach Capronsäure riechende Flüssigkeit (99, 103), welche bei 193—194° siedet, und bei -15° nicht fest wird. Spec. Gew. (99, 103) = 0·9414 bei 0°, = 0·9264 bei 15°, = 0·9279 bei 18°. Die Säure ist inactiv (103) und wenig löslich in Wasser. 1 Thl. Wasser (105) löst 0·5693 Thle. bei 17°.

Salze. Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung (105) in langen, strahlenförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . Beim Erhitzen (105) der Lösung unter 50° wird ein Salz mit 1 Mol. H_2O erhalten, über 50° eine zähe klebrige Haut, worauf die Lösung auf Zusatz von wenig Wasser (102) seideglänzende Nadeln eines 8 Mol. H_2O enthaltenen Salzes abscheidet.

Es ist auch ein Salz (100) mit 5 Mol. H_2O dargestellt worden. In 100 Thln. Wasser (105) sind löslich bei 17° 11·8102 Thle., bei 50° 7·5000 Thle., bei 100° 7·5642 Thle. Salz. Bariumsalz (99), $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$, ist amorph.

Bleisalz (101, 103), $(C_6H_{11}O_2)_2Pb$, wird zuerst als Oel abgeschieden, und erstarrt dann zu Krystallen. Schmp. 43°. Schwer in Wasser, leicht in Aether löslich.

Zinksalz (99, 105), $(C_6H_{11}O_2)_2Zn$. Krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln. Schmp. 72°.

Kupfersalz (105), $(C_6H_{11}O_2)_2Cu$, dunkelgrüner Niederschlag. Es ist auch ein basisches Salz dargestellt.

Silbersalz (103, 105), $C_6H_{11}O_2Ag$, krystallisirt aus Wasser in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln. In Wasser schwer löslich.

Aethyläther (99, 100, 105), $C_6H_{11}O_2 \cdot C_2H_5$. Farblose, angenehm nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit, welche bei 154—153° siedet. Spec. Gew. = 0·8816 bei 0°, = 0·8670 bei 18°.

Amid (105), $C_5H_{11}CONH_2$, aus dem Aethyläther und alkoholischen Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Wasser in sternförmig gruppirten, bei 95° schmelzenden Nadeln.

Dibrommethylpropylelessigsäure (106), $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CHBr}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CO}_2\text{H}$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Methyläthylacrylsäure in Schwefelkohlenstoff.

Monokline Krystalle, welche bei 97.6° (corr.) schmelzen. Sehr leicht löslich in Aether. Durch Erhitzen mit Wasser auf 100° zerfällt die Säure in Kohlensäure, Bromwasserstoff, Methyläthylacrylsäure, Dioxycaprönsäure, Methylpropylketon und Bromamylen.

5. Methylisopropylelessigsäure, $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, entsteht aus Methylisopropylcarbinolcyanid (107) und durch Oxydation des entsprechenden Hexylalkohols (108) (aus Römisch-Camillenöl dargestellt). Oel.

Calciumsalz (108), $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca}$, krystallisiert in seidenglänzenden Schüppchen. In heissem Wasser schwerer als in kaltem löslich. 100 Thle. H_2O lösen bei 15° 16.5 Thle. Salz.

6. Dimethyläthylelessigsäure (109), $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Dimethyläthylcarbincyanür, $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}\cdot\text{CN}$, und durch Oxydation des aus Methyläthylketon dargestellten Pinakolins, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$. Die Säure ist eine farblose, bei 187° siedende Flüssigkeit, welche bei -14° erstarrt.

Bariumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in grossen Blättern, welche an der Luft Krystallwasser verlieren.

Calciumsalz, krystallisiert in feinen Nadeln.

Natriumsalz. Das neutrale Salz ist amorph. Das saure krystallisiert in sternförmig vereinigten Nadeln.

Zinksalz, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Zn}$, krystallisiert in Nadeln. Beim Kochen der wässrigen Lösung wird ein basisches Salz gefällt.

Chlorid, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{COCl}$, ist eine bei 132° siedende Flüssigkeit.

Nitril, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{CN}$, siedet bei $128-130^\circ$.

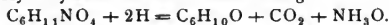
Nitroderivate der Caprönsäure.

Mononitrocaprönsäure (111, 112), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\overset{(\text{CH}_3)_2\text{C}}{\text{CH}}\text{NO}_2\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}(\?)$.

Dieselbe entsteht durch Reduction einer alkoholischen Lösung von Dinitrocaprönsäure mit Natriumamalgam:



Sie krystallisiert beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in durchsichtigen, monoklinen Säulen, welche bei 111.5° schmelzen. Setzt man zu der Lösung der Säure in verdünnter Kalilauge salpetrigsaures Kali und Schwefelsäure, so entsteht eine intensive Blauärbung. Aether löst den Farbstoff (Unterschied von Dinitrocaprönsäure). Durch Zinn und Salzsäure wird sie in Methylisopropylketon, Hydroxylamin und Kohlensäure zerlegt.



Natriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$, bildet lange, prismatische Krystalle.

Bariumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, tafelförmige Krystalle. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht ein basisches Salz, welches über 120° verpufft.

Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Ag}$, nadelförmige Krystalle.

Dinitrocaprönsäure (110, 111, 112), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\overset{(\text{CH}_3)_2\text{C}}{\text{CH}}(\text{NO}_2)_2\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}(\?)$

Die Verbindung entsteht durch langes fortgesetztes Kochen von Campher mit Salpetersäure. Sie bildet monokline Krystalle, welche bei 215° unter Zersetzung schmelzen und sich bei 140° verflüchtigen. Wenig löslich in kaltem, leichter in

heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Durch Zinn und Salzsäure entstehen Methylisopropylketon, Ammoniak, Hydroxylamin und Kohlensäure. Durch Erhitzen mit Kali oder Baryt wird die Mononitrosäure neben Isopropylketon, Kohlensäure und salpetriger Säure gebildet.

Natriumsalz, $C_6H_9(NO_2)_2O_2Na + 4H_2O$, krystallisirt in schiefen, rhombischen Tafeln.

Ammoniumsalz, $C_6H_9(NO_2)_2O_2(NH_4)$. Monokline Krystalle. Die Lösung giebt mit essigsäurem Kupfer ein im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Bariumsalz, $(C_6H_9(NO_2)_2O_2)_2Ba + 5H_2O$. Prismatische Krystalle. Krystallisirt auch mit 3 Mol. Wasser.

Calciumsalz, $(C_6H_9(NO_2)_2O_2)_2Ca + 3H_2O$. Zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Silbersalz, $C_6H_9(NO_2)_2O_2Ag$, krystallisirt aus heissem Wasser in quadratischen Tafeln.

Säuren, $C_7H_{14}O_2$.

1. Normalheptylsäure, Oenanthsäure, $CH_3(CH_2)_5 \cdot CO_2H$. Zuerst durch Oxydation von Oenanthol (113, 114, 115), dem Aldehyd der Heptylsäure, dargestellt, entsteht auch durch Oxydation von Ricinusöl, von Oelsäure (117) und von normalem Heptylalkohol (116). Sie ist ferner aus dem normalen Hexylcyanid (aus Hexylalkohol (118) und normaler Capronsäure (119) dargestellt) erhalten worden.

Zur Darstellung (120) erwärmt man verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1·4 und 2 Thle. Wasser), die in einer geräumigen Retorte mit dem halben Gewicht Oenanthol (120—150° Grm.) überschichtet ist, und mässigt nach dem Beginn der Reaction dieselbe sofort durch Eintauchen der Retorte in ein geräumiges Wasserbad, gießt in die Vorlage etwa überdestillirtes Oenanthol zurück und erwärmt nochmals gelinde. Die Säure wird im luftverdünnten Raume rectificirt und durch Ueberführung in das Bariumsalz gereinigt.

Die Säure (121) bildet eine unangenehm fettartig riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt und bei $-10\cdot5^\circ$ schmilzt und bei $223-223\cdot5^\circ$ siedet. Spec. Gew. = 0·9156 bei 21° , 0·9313 bei 0° . Vol. bei t° (bei $0^\circ = 1$) = $0\cdot0_382420t + 0\cdot0_513202t^2 - 0\cdot0_929665t^3$ (Ann. Chem. 22,4, pag. 70).

Bei der Oxydation der Heptylsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht Bernsteinäure und Propionsäure.

Salze. (114, 115, 118), Kaliumsalz ist amorph.

Bariumsalz, $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$, krystallisirt in dünnen Blättchen. Schmp. 238—239°. In siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich. 100 Thle. Lösung (119) enthalten bei $8-10^\circ$ 1·6743 Thle. Salz.

Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$, krystallisirt in langen Nadeln. 100 Cbcm. Lösung enthalten bei $8\cdot5^\circ$ 0·9046 Grm. Salz (wasserfrei).

Zinksalz, $(C_7H_{13}O_2)_2Zn + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in Prismen. In Wasser schwer löslich. Schmp. wasserfrei bei $131-132^\circ$.

Bleisalz, $(C_7H_{13}O_2)_2Pb$. Schwer lösliche Blättchen.

Methyläther (121), $C_7H_{13}O_2 \cdot CH_3$, siedet bei $172\cdot5-173\cdot5^\circ$. Spec. Gew. 0·889 bei 18° .

Aethyläther (119), $C_7H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$.

Normalheptyläther (122), $C_7H_{13}O_2 \cdot C_7H_{13}$, siedet bei $270-272^\circ$ unter 760 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0·870 bei 16° .

Normalheptylsäureanhydrid (115), $(C_7H_{13}O)_2O$, ist eine bei $268^\circ-270^\circ$ siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0·932 bei 21° .

Normalheptylsäurenitril (115), $C_7H_{13} \cdot CN$, siedet bei $175-178^\circ$ Spec. Gew. = 0·895 bei 22° .

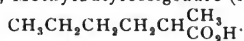
Normalheptylsäureamid (115), $C_6H_{13}CONH_2$, krystallisirt in monoklinen, bei 94° schmelzenden Krystallen. Siedep. $250-258^\circ$.

Bromnormalheptylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle Brom (123, 124) und Heptylsäure auf 120—125°. Siedet nicht unzersetzt.

Aethyläther (124), $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, durch Aetherficirung der rohen Säure dargestellt, ist eine farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit, welche bei 220—225° unter Zersetzung siedet. Beim Erhitzen mit Cyankalium liefert er den Aether der Pentylmalonsäure.

Amidonormalheptylsäure (123), $\text{C}_7\text{H}_{13}(\text{NH}_2)_2\text{O}_2$, aus der Bromheptylsäure und alkoholischem Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln oder ovalen Blättchen.

2. Isoheptylsäure, Methylbutylelessigsäure (125),



Die Säure wird durch längeres Kochen von Hexylecyantr, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}\cdot\text{CN}$, mit alkoholischem Kali dargestellt. Sie bildet eine wasserhelle, ölige, schwach ranzig riechende Flüssigkeit, welche bei -25° nicht erstarrt und bei 211.5° unter 745.8 Millim. Druck siedet. Spec. Gew. = 0.9305 bei 0° , 0.9138 bei 21° , 0.8496 bei 100° . 1 Thl. Säure ist bei 4° in 278 Thln. Wasser löslich. Mischbar mit Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Bei der Oxydation liefert sie Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure.

Salze. Die Isoheptylsäure hat schwach saure Eigenschaften. Die Salze verlieren z. Th. bei 100° etwas Säure.

Kaliumsalz, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{K}$. Schwer krystallinisch zu erhaltender, hygroskopischer Syrup. Natriumsalz ist demselben ähnlich. In Wasser und Alkohol löslich.

Lithiumsalz, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Li}$. In Wasser leicht lösliche, mikroskopische Nadeln.

Bariumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Mikroskopische Krystalle. Verliert bei 100° Säure.

Strontiumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Sr} + 2\text{H}_2\text{O}$. Lange, büschelförmig gruppirte Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 1° 30.02 Thle. trocknes Salz.

Calciumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Ca} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich bei niedriger Temperatur in harten, glänzenden, Krystallaggregaten aus. Das bei 60—70° ausgeschiedene Salz ist wasserfrei. In kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Die Löslichkeitskurve des Calciumsalzes ist genau bestimmt.

Methyläther, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\cdot\text{CH}_3$. Wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 157—157.5° unter 752.5 Millim. Druck siedet. Bei -20° nicht fest. Spec. Gew. = 0.8790 bei 15° .

Aethyläther, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Siedep. 172—173° unter 749.5 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0.8685 bei 15° .

Propyläther, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_7$. Siedep. 191—192° unter 754.5 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0.8635 bei $19^\circ/15^\circ$.

Isopropyläther, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, siedet gegen 177° . Spec. Gew. = 0.859 bei $19^\circ/15^\circ$.

3. Isoönanthylsäure (126), entsteht neben verschiedenen anderen Produkten durch mehrtägiges Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein auf 180° erhitztes Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat.

Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 216.5° — 218° (corr.) siedet. Spec. Gew. = 0.9260 bei 15° .

Natriumsalz, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Krystallinisches Salz.

Calciumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, welche einen Theil des Wassers über Schwefelsäure, den anderen erst bei 160° verlieren.

Methyläther, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\cdot\text{CH}_3$. Obstartig riechende Flüssigkeit, welche bei 166—167.5° (corr.) siedet. Spec. Gew. = 0.8840 bei 15° .

Aethyläther, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, siedet bei 181.5° — 182.5° (corr.). Spec. Gew. = 0.8720 bei 15° .

Identisch mit der eben beschriebenen Heptylsäure ist vielleicht die aus Aethyl-amyldargestellte und ebenfalls Isönanthylsäure (127) genannte Verbindung, $C_7H_{14}O_2$, welche bei 111–113° siedet, und deren Calciumsalz mit 2 Mol. Wasser krystallisirt.

4. Isoamylessigsäure (128), $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Durch successive Behandlung von Essigäther mit Natrium und Isoamyljodid gewonnen, ist eine ölige, nicht näher untersuchte Flüssigkeit.

5. Methyläthyläthyläthylsäure (129), $CH_3(C_2H_5)_2C \cdot CO_2H$, entsteht durch längeres Erhitzen des Methyläthylcarbonylcyans, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ (C_2H_5)_2C \cdot CN \end{matrix}$, mit rauchender Salzsäure auf 120–140°.

Farblose, schwach riechende Flüssigkeit, welche bei 207–208° siedet, und in Wasser fast unlöslich ist.

Bariumsalz, $(C_7H_{13}O_2)_2Ba + 5H_2O$, krystallisirt in sternförmig gruppirten, platten Nadeln. In Wasser leicht löslich.

6. Methylisopropylpropionsäure (130), $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_3H_7 \end{matrix} CHCH_2CO_2H$ (?). Durch Erhitzen von isovaleriansaurem Natrium mit Natriumäthylat im Kohlenoxydstrom entstehend, ist eine bei 220° siedende Flüssigkeit.

7. Amethensäure (Ann. 157, pag. 209) wird bei der Oxydation von Diamylen erhalten. Bei 185–230° siedendes Oel, leichter als Wasser und bei –20° nicht erstarrend. Schwache Säure.

Strontiumsalz, $(C_7H_{13}O_2)_2Sr + 8H_2O$, bildet kleine Nadeln.

Zinksalz, $(C_7H_{13}O_2)_2Zn$. In Wasser schwer lösliche Warzen.

Säuren, $C_8H_{16}O_2$.

1. Caprylsäure, normale Octylsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2H$. Die Säure findet sich in verschiedenen Fetten, z. B. in der Kuhbutter (132) und noch reichlicher im Cocosnussöl (133) an Glycerin gebunden. Als Produkt der Gärung ist sie in vielen Fuselölen, z. B. im Runkelrübenfuselöl (134, 135), im Fuselöl (136) von Mais, Korn, Reis etc., theils frei, theils an Alkoholradikale gebunden, aufgefunden worden. Sie entsteht bei der trocknen Destillation von Fetten (137), und durch Oxydation von verschiedenen Produkten unter denen Oelsäure (137) und besonders normaler Octylalkohol (138) erwähnt seien.

Zur Darstellung wird am besten Cocosnussöl mit Natronlauge verseift, das fettsaure Natron mit Schwefelsäure zersetzt, die freien Säuren mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Oel fractionirt und das bei 230–240° übergehende an Baryt gebunden. Das schwer lösliche caprylsäure Barium krystallisirt zuerst aus und kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Die Säure (139) krystallisirt in der Kälte in Blättern, welche bei 16.5° schmelzen. Siedep. 236–237°. Spec. Gew. (138) = 0.9193 bei 20°. Vol. (140) bei t° (bei $0^\circ = 1$) = $1 + 0.0389340t + 0.0612263t^2 + 0.0037329t^3$. Sie ist schwer löslich in Wasser. 400 Thle. Wasser von 100° lösen 1 Thl. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Salze (138, 139) sind mit Ausnahme derjenigen der Alkalien und Erdalkalien in Wasser fast unlöslich, löslich jedoch in Alkohol.

Bariumsalz, $(C_8H_{15}O_2)_2Ba$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadeln. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0.62 Thle. Salz.

Calciumsalz, $(C_8H_{15}O_2)_2Ca + H_2O$. Seideglänzende Nadeln, schwerer löslich als das Bariumsalz.

Bleisalz, $(C_8H_{15}O_2)_2Pb$, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmp. 83.5–84.5°.

Kupfersalz, $(C_8H_{15}O_2)_2Cu$, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmp. 264—266°.

Zinksalz, $(C_8H_{15}O_2)_2Zn$. Bei 235—236° schmelzende Schuppen.

Methyläther (139, 121), $C_8H_{15}O_2CH_3$. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 192—194°. Spec. Gew. = 0·887 bei 18°. Erstarrt bei —40—41°.

Aethyläther (121), $C_8H_{15}O_2C_2H_5$. Ananasähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 207—208° siedet. Spec. Gew. = 0·8871 bei 0°, = 0·8730 bei 16°. Erstarrt bei —47—48°.

Caprylsäureanhydrid (141), $(C_7H_{15}CO)_2O$. Durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf caprylsaures Barium erhalten, ist ein leicht bewegliches, unangenehm riechendes Oel, welches bei 280—290° unter theilweiser Zersetzung siedet. Erstarrt in einer Kältemischung.

Caprylsäureamid (142, 274), $C_7H_{15}CONH_2$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 105—106° schmelzen. Nicht untersetzt destillirbar.

Caprylsäurenitril (142, 274), $C_7H_{15}CN$. Farblose Flüssigkeit, welche bei 198—200° siedet. Spec. Gew. = 0·8201 bei 13·3°.

Nitrocaprylsäure (143), $C_7H_{14}(NO_2)CO_2H$. Durch Kochen von Cocosöl mit conc. Salpetersäure erhalten, ist ein röthlich gelbes Oel.

α -Amidocaprylsäure (144), $C_6H_{13}CHNH_2CO_2H$. Die Säure wird durch Einwirkung von Blausäure auf Oenantholammoniak, $C_6H_{13}CH\frac{NH_2}{OH}$, und Kochen des dabei entstandenen Nitrils, $C_6H_{13}CH\frac{NH_2}{CN}$, mit Salzsäure dargestellt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche in Aether und Alkohol fast unlöslich, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Säure verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zersetzt.

Salzsaures Salz, $C_6H_{17}NO_2 \cdot HCl$. Seideglänzende Nadeln.

Salpetersaures Salz, $C_6H_{17}NO_2 \cdot NO_3H$, bildet trikline Krystalle.

Schwefelsaures Salz, $(C_6H_{17}NO_2)_2 \cdot SO_4H_2$, krystallisirt in vierseitigen Tafeln.

Kupfersalz, $(C_6H_{16}NO_2)_2 \cdot Cu$, ist ein blaues Krystallpulver.

α -Amidocaprylsäureamid (145), $C_6H_{13}CHNH_2CONH_2$. Das salzsaure Salz entsteht durch Einleiten von Salzsäure in die abgekühlte, wässrige Lösung des salzsauren Amidocaprylsäurenitrils, $C_6H_{13}CHNH_2CN$, und liefert durch Zersetzen mit Ammoniak die freie Base, welche in Form eines stark alkalischen, allmählich krystallinisch erstarrenden Syrups erhalten wird.

Salzsaures Salz, $C_6H_{18}N_2OHCl$, krystallisirt in kleinen, glänzenden, flachen Säulen. Das Platindoppelsalz bildet vierseitige, abgestumpfte Tafeln. Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird durch doppelkohlensaures Natron eine complicirte Amidosäure gebildet.

Amidocaprylsäurenitril (145), $C_6H_{13}CHNH_2CN$, entsteht neben Imidocaprylsäurenitril, $C_{16}H_{29}N_3$, bei der Einwirkung von Blausäure auf Oenantholammoniak. Die Trennung der beiden Körper beruht auf der verschiedenen Löslichkeit in HCl. Das Nitril bildet ein dickes, farbloses Oel, welches bei 5—6° erstarrt, leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum in Wasser. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

Salzsaures Salz, $C_8H_{16}N_2 \cdot HCl$, krystallisirt in weissen, atlasglänzenden, sechsseitigen Blättchen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Das Platindoppelsalz bildet gelbe, glänzende Blättchen, in Wasser fast unlöslich.

Imidocaprylsäure (145), $C_{16}H_{31}NO_4$, $\begin{array}{c} C_6H_{13} \\ | \\ CH - NH_2 - CH \\ | \quad \quad | \\ CO - O \quad \quad COOH \end{array}$, entsteht

neben Imidocaprylimid, $C_{16}H_{30}N_2O_2$, beim Erhitzen des oben erwähnten

Nitrils mit rauchender Salzsäure bei 100°. Sie wird dem Gemisch mit kohlen-saurem Natron entzogen und aus der Lösung mit Salzsäure gefällt. Weisses, ge-schmack- und geruchloses Pulver, welches zwischen 210° und 215° unter Zer-setzung schmilzt. In Aether unlöslich, in Wasser und Alkohol in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme wenig löslich. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wird sie in Amidocaprylsäure und Oenanthol gespalten. Ihre Lösungen der Alkalisalze geben mit kohlen-sauren Erden Niederschläge.

Calciumsalz, $(C_{16}H_{30}NO_4)_2Ca$, ist ein kryptokrystallinischer Niederschlag.

Imidocaprylimid (145), $C_{16}H_{30}N_2O_2$, $\begin{array}{c} C_6H_{13} \\ | \\ CHNH \\ | \\ CO - NH - CO \end{array}$ — $\begin{array}{c} C_6H_{13} \\ | \\ CH \\ | \\ CO \end{array}$. Seine Ent-

stehung wurde bei der Imidocaprylsäure erwähnt. Die Verbindung krystallisirt in Nadeln, welche bei 79.5° schmelzen, und darüber erhitzt zersetzt werden. Leicht löslich in Alkohol und Aether; in kochendem Wasser spurenweise, in kaltem ganz unlöslich.

Salzsaures Salz, $C_{16}H_{30}N_2O_2HCl$. Mikroskopische Nadeln, welche durch siedendes Wasser zersetzt werden.

Imidocaprylnitril (145), $C_{16}H_{29}N_3$, ist ein farbloses Oel, welches bei 5—6° krystallinisch erstarrt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum in Wasser und verdünnter Salzsäure (Unterschied von Amidocaprylnitril).

2. Dipropylelessigsäure (146), $(C_3H_7)_2CH \cdot CO_2H$, entsteht durch Kochen von Dipropylacetessigester mit Kalilauge und bildet eine bei 219.5° siedende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0.9215 bei 0°/4°.

Bariumsalz ist in Wasser leicht löslich.

Aethyläther, $C_8H_{15}O_2 \cdot C_2H_5$, siedet bei 183°.

3. Isooctylsäure (147), bei der Oxydation von Diisobutylhydrat, $C_8H_{17} \cdot OH$, entstehend, siedet bei 218—220°. Sie bleibt bei —17° flüssig. Spec. Gew. = 0.926 bei 0°, 0.911 bei 20°.

Silbersalz ist krystallinisch.

Aethyläther, $C_8H_{15}O_2 \cdot C_2H_5$, siedet bei 175°.

4. Octylsäure aus Isodibutylen (148), $C(CH_3)_3CH_2CH \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO_2H \end{array}$, entsteht durch Oxydation des Isodibutylens, und bildet eine farblose, ölige, gegen 215° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit.

5. Penta- resp. Tetramethylpropionsäure (149), entsteht beim Ueber-leiten von Kohlenoxyd über ein Gemisch von Natriummethylat und Natriumacetat und siedet zwischen 210 und 230°.

6. Hexylelessigsäure, $C_6H_{13}CH_2CO_2H$, aus Hexylmalonsäure dargestellt, bildet ein bei 232—234° siedendes Oel. Aethyläther siedet bei 196° (Ber. 16, pag. 789).

Säuren, $C_9H_{18}O_2$.

1. Pelargonsäure, Nonylsäure (150), $CH_3(CH_2)_7 \cdot COOH$. Dieselbe findet sich im Oel von *Pelargonium roscum* (151) und im Runkelrübenfuselöl (152). Sie entsteht durch Oxydation der Oelsäure (153), durch Oxydation des im Rautenöl vorkommenden Ketons, $C_{11}H_{22}O$ (154), mit chromsaurem Kali und Schwefel-säure, der Stearolsäure (155), $C_{18}H_{32}O_2$, mit Salpetersäure, durch Kochen von normalem Octylcyanid, $C_8H_{17}CN$ (156), mit Kalilauge, durch Schmelzen von Undecylensäure (157) mit Kali, und durch Erhitzen von Heptylacetessigester (158),

$CH_3COCH \begin{array}{c} C_7H_{15} \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$, mit festem Aetzkali und wenig Wasser.

Zur Darstellung (157) eignet sich am besten die Undecylensäure. 1 Thl. derselben wird mit 3—4 Thln. Kali und wenig Wasser unter Umrühren in einem eisernen Kessel mehrere Stunden erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst, nach der Filtration warm mit Salzsäure gefällt, und die mit Wasser gewaschene Säure im luftverdünnten Raume fractionirt. Die Säure ist ein beim Abkühlen erstarrendes Oel. Schmp. (157) 12·5°. Siedep. (157) 253—254° unter 760 Millim. Druck (corr.), 186° unter 100 Millim. Druck. Spec. Gew. (158) = 0·9068 bei 17·0 gegen Wasser derselben Temperatur; = 0·9109 bei 12·5°, 0·9086 bei 17·5°, 0·8433 bei 99·3 (gegen Wasser von 4°) (157).

Salze und Aether (156, 158). Calciumsalz, $(C_9H_{17}O_2)_2Ca$, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen.

Bariumsalz, $(C_9H_{17}O_2)_2Ba$, bildet atlasglänzende Flitter, schwer in kaltem Wasser löslich, etwas mehr in heissem.

Kupfersalz, $(C_9H_{17}O_2)_2Cu$, setzt sich aus heissem Alkohol auf Zusatz von Wasser als krystallinischer Niederschlag ab. Schmp. 256°.

Zinksalz, $(C_9H_{17}O_2)_2Zn$, scheidet sich aus Alkohol in farblosen Kryställchen ab. Schmp. 131—132°.

Aethyläther, $C_9H_{17}O_2C_2H_5$, Angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 227—228° siedet. Spec. Gew. = 0·8635 bei 17·5°.

Methyläther, $C_9H_{17}O_2 \cdot CH_3$. Siedep. 213—214°. Spec. Gew. = 0·8765 bei 17·5°.

Chlorid (159), $C_9H_{17}OCl$. Bei 220° siedende Flüssigkeit.

Anhydrid (160), $(C_9H_{17}O)_2O$. Oel, welches beim Abkühlen erstarrt. Schmp. + 5°.

Amid (274), $C_9H_{17}O \cdot NH_2$, schmilzt bei 99°.

Nitril, $C_9H_{17}CN$, siedet bei 214—216°.

Stickoxyd (Nitroso)pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2 \cdot 2NO$. Die Verbindung entsteht beim Kochen von Rautenöl (161, 162) (*Oleum rutae*) und auch von Stearolsäure (155) mit Salpetersäure und bildet ein gelblich gefärbtes Oel. Das Kaliumsalz, $C_9H_{17}KO_2 \cdot 2NO$, krystallisirt in gelben, rektangulären Tafeln. Schwer löslich in Wasser. Natriumsalz krystallisirt aus Alkohol in grüngelben Tafeln. Beide sind explosiv.

2. Isononylsäure (163), Methylhexylelessigsäure, $CH(CH_3)(C_6H_{13}) \cdot CO_2H$, wird durch Kochen des aus Methylhexylcarbinol dargestellten Cyanids, $CH(CH_3)(C_6H_{13})CN$, mit alkoholischem Kali dargestellt, und bildet ein schwach gelbliches Oel, welches bei -11° noch nicht fest wird. Siedep. 244—246° (corr.) Spec. Gew. = 0·9032 bei 18°. Die Säure ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Die Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser schwer löslich.

Natriumsalz, $C_9H_{17}O_2Na + H_2O$, bildet feine Nadeln.

Calciumsalz, $(C_9H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$. Durch Fällung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium erhalten, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.

Aethyläther, $C_9H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$, ist ein fruchtähnlich riechendes Oel, welches bei 213—215° (corr.) siedet. Spec. Gew. = 0·86406 bei 17°.

3. Heptylessigsäure (164), $C_7H_{15}CH_2 \cdot CO_2H$, durch Erhitzen der Heptylmalonsäure, $C_7H_{15}CH(CO_2H)_2$, auf 160° dargestellt, bildet eine farblose, bei 232° siedende Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das Silbersalz ist krystallinisch.

Säuren, $C_{10}H_{20}O_2$.

Caprinsäure, $CH_3(CH_2)_8 \cdot CO_2H$. Dieselbe findet sich als Glycerid in der Ziegenbutter (165), Kuhbutter (165) und im Cocosöl (166), in Form von Amyläther

in verschiedenen Fuselölen (167). Sie bildet sich bei der trockenen Destillation der Oelsäure (198), bei der Oxydation (169) derselben und anderer Fettsäuren durch Salpetersäure und beim Kochen von Octylacetessigester (170) mit alkoholischem Kali.

Zur Darstellung der Caprinsäure aus Fetten oder aus Fuselölen, wird das Produkt zunächst verseift, dann die abgeschiedene Fettsäure der fractionirten Destillation unterworfen oder die Schwerlöslichkeit des capronsäuren Bariums zur Trennung derselben von den anderen Säuren benutzt.

Die Caprinsäure (171) bildet eine weisse, bei $31.3\text{--}31.4^\circ$ schmelzende Krystallmasse von schweissähnlichem Geruche. Siedep. $268\text{--}269^\circ$ unter 760 Millim. Druck, 200° unter 100 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0.930 bei 37° . Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich; etwas löslich in siedendem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in glänzenden Schuppen abgeschieden wird. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser und bilden beim Schütteln stark schäumende Lösungen.

Bariumsalz (170), $(C_{10}H_{19}O_2)_2 \cdot Ba$, krystallisirt aus viel heissem Wasser in seidenglänzenden Nadeln oder Schuppen. In kaltem Wasser fast unlöslich.

Calciumsalz, $(C_{10}H_{19}O_2)Ca$, dem Bariumsalz ähnlich, jedoch etwas leichter löslich.

Silbersalz, $C_{10}H_{19}O_2Ag$, weisser, voluminöser Niederschlag.

Methyläther (172), $C_{10}H_{19}O_2 \cdot CII_3$, farblose, bei $223\text{--}224^\circ$ siedende Flüssigkeit.

Aethyläther (170), $C_{10}H_{19}O_2 \cdot C_2H_5$, bei $242\text{--}243^\circ$ siedendes Oel.

Amyläther (172), $C_{10}H_{19}O_2 \cdot C_5H_{11}$, ist im Fuselöl enthalten und siedet bei $275\text{--}290^\circ$

Caprinsäurechlorid (172), $C_{10}H_{19}OCl$. Bei $200\text{--}220^\circ$ siedende Flüssigkeit.

Caprinamid, $C_{10}H_{19}ONH_2$, bildet glänzende Schuppen.

Bromcaprinsäure (173), Bromdecylsäure, $C_{10}H_{19}BrO_2$, $C_6H_{13} \cdot CHBr - CH_2 - CH_2CO_2H$, aus Decylensäure und Bromwasserstoff dargestellt, ist ein gelblich gefärbtes Oel, schwerer als Wasser. Mit Sodalösung zerfällt sie in Bromwasserstoff und Decyllacton, $C_{10}H_{18}O_2$.

Dibromcaprinsäure, $C_{10}H_{18}Br_2O_2$, entsteht aus Amydecylensäure, $C_{10}H_{18}O_2$, und Brom. Sie krystallisirt aus Benzol in glasglänzenden, monoklinen Prismen, welche bei 135° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Säuren, $C_{11}H_{22}O_2$.

1. Methyltributyllessigsäure (174), $C(CH_3)_3 \cdot [C(CH_3)_2]_2 \cdot CO_2H$, entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation von Isotributylen, $C[C(CH_3)_2]_2 \cdot C(CH_3)_2$, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Sie bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in Form einer dichten, aus glänzenden schuppenartigen Krystallen bestehenden Masse zurück. Die frisch erstarrte Säure schmilzt bei $66\text{--}70^\circ$. Siedep. 266 (corr.). Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sie besitzt nur schwach saure Eigenschaften.

Natriumsalz, $C_{11}H_{21}NaO_2 + \frac{1}{2}H_2O$, ist krystallinisch und wird bereits durch Kohlensäure zersetzt. Kaliumsalz verhält sich ähnlich, Barium-, Strontium-, Calcium und Bleisalz sind weisse Niederschläge. Durch Erhitzen des Silbersalzes mit Alkyljodüren entstehen die Aether.

Methyläther, siedet bei $217\text{--}220^\circ$ (uncorr.).

Aethyläther, siedet bei $227\text{--}230^\circ$ (uncorr.).

2. Undecylsäure (175), $C_{11}H_{22}O_2$, entsteht durch Erhitzen von Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rothem Phosphor auf $200\text{--}220^\circ$ und durch Oxydation des Ketons, $C_{11}H_{23}COCH_3$, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Die Säure bildet eine farblose, schuppige Masse, welche bei 28.5° schmilzt. Siedep. 228° unter 160 Millim. Druck. 212.5° unter 100 Millim. Druck. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Geruch erinnert an Capronsäure.

Bariumsalz, $(C_{11}H_{21}O_2)_2Ba$, ist schwer löslich in Wasser.

3. Umbellulsäure (176). Dieselbe wird aus dem Fette der Nuss von California-Bay-tree (*Umbellaria californica*) dargestellt.

Sie schmilzt bei 21–23° und siedet, anscheinend nicht ohne Zersetzung, bei 275–280°, unter 100 Millim. Druck bei 208–211° (corr.).

Methyläther, Siedep. 244–246°.

Aethyläther, Siedep. 253–255°.

Amyläther, Siedep. 295°.

Säuren, $C_{12}H_{24}O_2$.

1. Laurinsäure, $C_{11}H_{23}\cdot CO_2H$, kommt an Glycerin gebunden, in verschiedenen, hauptsächlich vegetabilischen Fetten vor, z. B. in Lorbeeröl (177), welches aus den Früchten von *Laurus nobilis* gewonnen wird, im Cocosöl (166), im Fette der Pichurimbohnen (178) und im Fette der Früchte von *Cylicodaphne sebifera* (179) (85%). Die Säure findet sich auch im Wallrath (182).

Zur Darstellung (180) wird das im Handel vorkommende Lorbeeröl (*Oleum laurinum unguinosum*) mit starker Kalilauge verseift und die mittelst Salzsäure abgeschiedenen Fettsäuren solange unter stark vermindertem Druck destilliert, als das übergehende rasch erstarrt. Die Säure wird dann unter vermindertem Druck rectificirt. Die Darstellung aus Cocosöl ist complicirter.

Die Laurinsäure krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln, welche bei 43·6° schmelzen (180). Siedep. (180) 225·5° unter ca. 100 Millim. Druck. Spec. Gew. (181) = 0·8750 bei 43·6°.

Salze (182, 183). Die Löslichkeit einer grossen Reihe von Salzen in Wasser und Alkohol wurde von OUDEMANS (183) bestimmt. Die Alkalien und Ammoniak bilden neutrale und saure Salze, von denen die letzteren krystallinisch sind.

Bariumsalz, $(C_{12}H_{24}O_2)_2Ba$, ist ein perlmutterglänzendes, aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver.

Bleisalz, $(C_{12}H_{24}O_2)_2Pb$, unkrystallinisches Pulver. Schmp. 110–120°, unlöslich in kaltem Wasser.

Silbersalz, $C_{12}H_{24}O_2Ag$, ist ein schneeweisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser.

Aethyläther (184), $C_{12}H_{24}O_2\cdot C_2H_5$. Bei 269° siedendes Oel. Spec. Gew. = 0·8671 bei 19°.

Glycerinäther, Laurostearin, $C_3H_5(C_{12}H_{24}O_2)_3$, wie schon erwähnt ist dasselbe in den Lorbeeren und Pichurimbohnen enthalten und kann aus diesen dargestellt werden. Weisse Nadeln, welche bei 45° schmelzen.

Laurylchlorid (185), $C_{11}H_{23}COCl$. Wasserhelle Flüssigkeit, welche unter 15 Millim. Druck bei 142·5° siedet. Erstarrt beim Abkühlen mit schwefliger Säure krystallinisch und schmilzt bei –17°.

Laurylamid (275), $C_{11}H_{23}CONH_2$, schmilzt bei 102°.

Lauronitril, $C_{11}H_{23}CN$. Schmp. 4°. Siedep. 198–200°.

2. Hordeinsäure (186), eine bei der Destillation von trocknender Gerste mit verdünnter Schwefelsäure neben anderen Produkten entstehende Säure, welche krystallinische, bei 60° schmelzende Blättchen bildet.

3. Aus der Cacaobutter (187) ist eine krystallinische Säure, $C_{12}H_{24}O_2$ dargestellt, welche bei 57·5° schmilzt.

Säuren, $C_{13}H_{26}O_2$.

Tridecylsäure (188), $C_{12}H_{25}CO_2H$. Durch Oxydation des Ketons, $CO\begin{matrix} C_{13}H_{27} \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, dargestellt, ist eine krystallinische, bei 40·5° schmelzende Substanz. Siedep. 236° unter 100 Millim. Druck.

Säuren, $C_{14}H_{28}O_2$.

1. Myristinsäure, $C_{13}H_{27}CO_2H$, findet sich meist in Verbindung mit Glycerin, in vielen pflanzlichen und thierischen Fetten, z. B. bei den Früchten von *Myristica moschata* (189), *Myristica otoba* (190) und *Myristica surinamensis*, im Dikabrod (192), im Wallrath (193) und im Fette der Cochenille. Sie entsteht durch Schmelzen der Stearolsäure (194), $C_{18}H_{32}O_2$, mit Kalihydrat.

Zur Darstellung (188) wird Muskatbutter verseift und die durch Salzsäure abgeschiedene freie Säure unter vermindertem Druck der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Myristinsäure unter ca. 100 Millim. Druck gegen 248° übergeht.

Die Säure (181, 191) krystallisirt aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln. Schmp. 53.8° . Siedep. (195) 195.6° unter 15 Millim. Druck, 250.5° unter 100 Millim. Druck. Spec. Gew. (181) = 0.8622 bei 53.8° . Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Die Salze (193) sind meist amorph.

Magnesiumsalz, $(C_{14}H_{27}O_2)_2Mg + 3H_2O$ (?), krystallisirt in mikroskopischen Nadeln.

Bariumsalz, $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ba$, bildet mikroskopische Blättchen.

Silbersalz und Bleisalz sind amorph.

Aethyläther, $C_{14}H_{27}O_2 \cdot C_2H_5$, ist eine wasserhelle, bei etwa 295° siedende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung erstarrt.

Trimyristilglycerin, Myristin, $C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$, dessen Vorkommen in den Früchten verschiedener *Myristica*-Arten schon erwähnt wurde, krystallisirt aus Aether in büschelförmig gruppirten, schwach glänzenden Nadeln, welche bei 55° schmelzen. Durch Erhitzen auf 58° wird die Verbindung in eine bei 49° schmelzende Modification umgewandelt.

Myristilchlorid (197), $C_{13}H_{27}COCl$, ist eine unter 15 Millim. Druck bei 168° siedende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung erstarrt und bei -1° schmilzt.

Myristinamid, (191, 196, 275), $C_{13}H_{27}CONH_2$, durch Behandlung des Aethyläthers oder des Myristins mit Ammoniak dargestellt, krystallisirt aus Aether in glänzenden, bei $104-105^\circ$ schmelzenden Blättchen.

Myristylnitril, $C_{13}H_{27} \cdot CN$. Schmp. 19° . Siedep. 226.5° bei 100 Millim. Druck.

2. Heptylamylessigsäure (198), $C_7H_{11}^{\text{CH}} \cdot CO_2H$, entsteht neben Hexyl- und Heptylsäure durch Oxydation eines Condensationsproduktes des Oenanthols, $C_{14}H_{28}O$, mit Silberoxyd. Siedep. $300-310^\circ$.

Säuren, $C_{15}H_{30}O_2$.

1. Pentadecylsäure (199), $C_{14}H_{29}CO_2H$. Durch Oxydation des Ketons, $CO \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_{15}H_{31} \end{matrix}$, erhalten, bildet perlmutterglänzende Schuppen. Schmp. 51° . Siedepunkt 257° unter ca. 100 Millim. Druck. Aus dem Oele des Samens von *Jatropha curcas* (200) ist eine bei 55° schmelzende Säure dargestellt worden, welche vielleicht mit Pentadecylsäure identisch ist.

2. Säure aus *Agaricus integer* (201). Dieselbe findet sich neben Mannit in dem oben erwähnten Pilze und kann demselben durch Alkohol entzogen werden. Sie krystallisirt aus Alkohol in schneeweissen, büschelförmig vereinigten Nadelchen, welche bei $69.5-70^\circ$ schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol, Toluol, Aether und heissem Alkohol.

Das Ammoniumsalz ist krystallinisch. Die Alkalisalze, die Salze der alkalischen Erden und Metalle sind amorph. Bleisalz (unrein) schmilzt bei 113·5 – 114°.

Säuren, $C_{16}H_{32}O_2$.

1. Palmitinsäure, $C_{15}H_{31}CO_2H$. Die Säure ist ein Bestandtheil der meisten animalischen und vegetabilischen Fette, und zwar vorzugsweise in Form eines Glycerinäthers, des Palmitins. Als solche ist sie z. B. im Palmöl (202) und chinesisches Wachs (203) (von *Stillingia sebifera*) und anderen Fetten enthalten. An Myricylalkohol gebunden findet sie sich im Bienenwachs (204), an Cetylalkohol gebunden im Wallrath (193). Die Palmitinsäure entsteht durch Schmelzen von Oelsäure (205) mit Aetzkali und zwar neben Essigsäure, dann durch Erhitzen von Cetylalkohol (206), $C_{16}H_{33}OH$, mit Natronkalk.

Zur Darstellung der Palmitinsäure dient das Palmöl, ein Fett, welches wesentlich aus Palmitin und Olein besteht. Dasselbe wird durch Kochen mit Kalilauge verseift, das Salz durch Chlornatrium abgeschieden und mit Salzsäure zerlegt. Die Palmitinsäure wird durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, und Pressen des Auskrystallisirten von der Oelsäure befreit. Auch aus Wallrath (193) lässt sich die Säure gewinnen, ebenso aus Myrtenwachs (207) (von *Myrica cerifera*), welches aus Palmitinsäure und wenig Laurinsäure besteht. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 62° schmelzen. Sie ist zum grössten Theil zwischen 339° und 356° unzer setzt destillirbar (208).

Siedep. (199) 268·5° unter 100 Millim. Druck, 215° (209) unter 15 Millim. Druck, 271·5° unter 100 Millim. Druck (Th. im Dampf). Spec. Gew. (18t) = 0·8527 bei 62° (flüssig). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen 9·32 Thle. Säure bei 19·5°.

Salze (207, 210). Die Alkalisalze werden aus Alkohol unverändert als Gallerten abgeschieden, in Wasser sind dieselben löslich, durch viel Wasser werden sie in ein unlösliches saures Salz und freies Alkali zerlegt. Die übrigen Salze sind in Wasser meist unlöslich, lösen sich jedoch theilweise in Alkohol.

Natriumsalz, $C_{16}H_{31}O_2Na$, wird durch längere Einwirkung von Alkohol blättrig, krystallinisch.

Bariumsalz, $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$. Perlmutterglänzendes, krystallinisches Pulver.

Magnesiumsalz, $(C_{16}H_{31}O_2)_2Mg$. Blendendweisser, krystallinischer Niederschlag, bei 120° schmelzbar.

Blei- und Kupfersalz sind ebenfalls krystallinisch.

Silbersalz, $C_{16}H_{31}O_2Ag$, ist ein weisser, amorpher Niederschlag.

Methyläther (211), $C_{16}H_{31}O_2 \cdot CH_3$. Bei 28° schmelzende Krystallmasse.

Aethyläther (210), $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_2H_5$, krystallisirt in flachen, bei 24·2° schmelzenden Nadeln.

Isoamyläther (211), $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_5H_{11}$. Wachartige, bei 9° schmelzende Masse.

Capryläther (212), $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_8H_{17}$. Schmp. 8·5°.

Dodekyläther (213), $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{12}H_{25}$, aus Palmitylchlorid und Dodekylalkohol erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, bei 41° schmelzenden Blättern. Im Vacuum ist er ohne Zersetzung destillirbar, bei gewöhnlichem Druck zerfällt er in Palmitinsäure und Dodekylen, $C_{12}H_{24}$.

Tetradekyläther (213), $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{14}H_{29}$, schmilzt bei 48°.

Cetyläther (213), $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33}$, lässt sich aus dem Wallrath, dessen Hauptbestandtheil er bildet, darstellen. Er entsteht auch aus Palmitylchlorid und Cetylalkohol. Bei 53–54° schmelzende Krystalle.

Octadekyläther (213), $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{18}H_{37}$. Bei 59° schmelzende Krystallmasse.

Ceryläther (214), $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{27}H_{55}$, ist der Hauptbestandtheil des Opiumwachses. Krystallisirt in Warzen. Schmp. 79°.

Myricyläther, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$, kommt im Bienenwachs vor und bildet bei 72° schmelzende Krystalle.

Glycerinäther (207). Beim Erhitzen von Palmitinsäure mit Glycerin entstehen Mono-, Di- und Tripalmitin, letzteres in um so grösserer Menge, je höher die Temperatur gehalten wird. Die drei Aether lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol trennen; Tripalmitin ist am schwersten, Monopalmitin am leichtesten löslich.

Monopalmitin, $C_3H_7(OH)(C_{16}H_{31}O_2)$, krystallisirt aus seiner ätherischen Lösung in Tafeln, welche bei 63° schmelzen.

Dipalmitin, $C_3H_7(OH)(C_{16}H_{31}O_2)_2$, krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 61° schmelzenden und bei 57° erstarrenden Nadeln.

Tripalmitin, $C_3H_7(C_{16}H_{31}O_2)_3$, ist Bestandtheil aller Palmitinsäure enthaltenden Fette und kann daher auch aus Palmöl dargestellt werden. Es bildet unentworfene, bei 61° schmelzende Krystalle, welche bei $45\text{--}5^\circ$ erstarren.

Palmitinsäurechlorid (185), $C_{16}H_{31}COCl$, schmilzt gegen 12° und siedet unter 15 Millim. Druck bei $192\text{--}5^\circ$ nicht ganz ohne Zersetzung.

Palmitinsäureanhydrid (215), $(C_{16}H_{31}CO)_2 \cdot O$, bildet eine weisse, bei 64° schmelzende Substanz.

Palmitinsäureamid (275), $C_{16}H_{31}CONH_2$. Schmp. $106\text{--}107^\circ$.

Palmitinsäurenitril (275), $C_{16}H_{31} \cdot CN$, schmilzt bei 31° . Siedep. $251\text{--}5^\circ$ unter 100 Millim. Druck.

Dibrompalmitinsäure (216), $C_{16}H_{30}Br_2O_2$. Durch Einwirkung von Brom auf Hypogäasäure dargestellt, ist eine amorphe, bei 29° schmelzende Masse, welche durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° in Palmitinsäure übergeführt wird. Eine isomere krystallinische Säure wird durch Einwirkung von Brom auf Gaidinsäure erhalten.

Tribrompalmitinsäure (216), $C_{16}H_{29}Br_3O_2$, aus Bromhypogäasäure und Brom, schmilzt bei 39° .

Tetrabrompalmitinsäure (216), $C_{16}H_{28}Br_4O_2$, aus Palmitinsäure und Brom entstehend, krystallisirt in hellgelben Blättern.

2. Diheptylessigsäure (217), $CH(C_7H_{15})_2 \cdot CO_2H$, entsteht neben Essigsäure aus Diheptylacetessigester, $CH_3COC(C_7H_{15})_2 \cdot CO_2C_2H_5$, durch Kochen mit einer conc. wässrigen Lösung von Aetzkali. Sie ist eine weisse, krystallinische Masse, welche bei $26\text{--}27^\circ$ schmilzt. Siedep. $240\text{--}250^\circ$ unter $80\text{--}90$ Millim. Druck. Sie ist in Wasser so gut wie unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, aus welchem sie lediglich in ölicher Form abgeschieden wird.

Die Salze der Alkalien verhalten sich wie Seifen, die Erdalkalimetalle bilden mit Vorliebe basische Verbindungen.

Bariumsalz, $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Unlöslich in Wasser.

Kupfersalz, $(C_{16}H_{31}O_2)_2 \cdot Cu$, wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser als blaugrüner, krystallinischkörniger Niederschlag abgeschieden, welcher bei 227° schmilzt.

Säuren, $C_{17}H_{34}O_2$.

Margarinsäure (218, 219), $C_{16}H_{33} \cdot CO_2H$, wird die aus Cyancetyl, $C_{16}H_{33}CN$, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Säure genannt. Sie wird auch durch Oxydation des Ketons, $CO \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_{17}H_{35} \end{matrix}$, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben Essigsäure gebildet. Krystallinische, bei $59\text{--}9^\circ$ schmelzende Masse. Siedep. 277° bei 100 Millim. Druck.

Die Salze sind wenig untersucht.

Säuren, $C_{18}H_{36}O_2$.

1. Stearinsäure, Cetylessigsäure, $C_{17}H_{35}CO_2H$. Dieselbe kommt als Glycerinäther (Stearin) in den meisten thierischen und pflanzlichen Fetten vor, und zwar gemengt mit den entsprechenden Derivaten der Palmitinsäure und Oelsäure. Besonders reich an Stearinsäure sind die harten thierischen Fette, die Talge, wie Hammel- und Rindstalg und die sogen. Sheabutter (220), ein pflanzliches Fett, welches 70% Stearin enthält. Synthetisch ist die Säure durch Erhitzen von Cetylmalonsäure (221, 222) auf 150—180° und durch Kochen von Cetylacetessigsäureester (221) mit conc. alkoholischem Kali dargestellt worden. Die Oelsäure (223), $C_{18}H_{34}O_2$, wird durch Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor in Stearinsäure übergeführt.

Zur Darstellung wird Hammeltalg oder Sheabutter mit Aetzkali verseift, die Seife mit Salzsäure zerlegt und die Säure durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Stearinsäure wird im Grossen fabrikmässig gewonnen, wobei die Fette meist mit Aetzkalk oder mit Schwefelsäure und Wasser unter Druck zerlegt werden. Das Stearin der Kerzen besteht im Wesentlichen aus Stearinsäure und Palmitinsäure, welchem etwas Paraffin oder Wachs zugesetzt ist.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, welche bei 69·4—69·5° schmelzen (224). Siedep. (208) 359—383°. Siedep. (195) bei 75 Millim. = 232°, bei 100 Millim. = 291° (i. Dampf). Spec. Gew. (181) = 0·8454 bei 69·2° (flüssig). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc. Sie ist in 40 Thln. kalten Alkohols (spec. Gew. = 0·74) löslich. 1 Thl. Benzol (225) löst bei 23° 0·22 Thle., 1 Thl. Schwefelkohlenstoff 0·3 Thle. Säure. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom wird ein Theil der Säure unter Bildung von Stearon Essigsäure, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen zersetzt.

Von den Salzen (226) der Stearinsäure sind die Alkalisalze (Seifen) in Wasser löslich, werden jedoch durch viel Wasser in freies Alkali und ein schwer lösliches saures Salz zerlegt. In siedendem Alkohol sind dieselben unzersetzt löslich.

Neutrales Kaliumsalz, $C_{18}H_{35}O_2K$, bildet Nadeln, das saure Salz perlmutterglänzende Blättchen.

Neutrales Natriumsalz, $C_{18}H_{35}O_2Na$, bildet Blättchen, das saure Salz Schuppen.

Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalz bilden in Wasser unlösliche, krystallinische Niederschläge.

Das Bleisalz ist ein weisses, das Kupfersalz ein hellblaues, amorphes Pulver.

Methyläther (212), $C_{18}H_{35}O_2CH_3$, schmilzt bei 38°.

Aethyläther (212). Schmp. 31°.

Amyläther (212). Schmp. 2·5°.

Capryläther (212). Schmp. —4·5°.

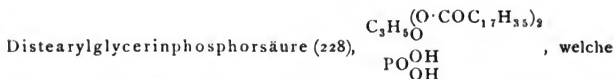
Cetyläther (227). Wallrathähnliche Blätter, welche bei 55—60° schmelzen.

·Aethylenäther, $C_2H_4(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Bei 76° schmelzende Blätter.

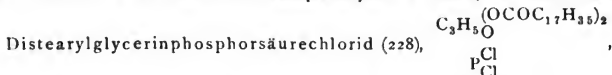
Monostearylglycerin (228), $C_3H_5(OH)_2(C_{18}H_{35}O_2)$, durch Erhitzen von Glycerin mit Stearinsäure dargestellt, krystallisirt in feinen, dendritisch vereinigten Nadeln, welche bei 60—62° schmelzen. In warmem Alkohol und Aether leicht löslich.

Distearylglycerin (228, 229), $C_3H_5(OH)(C_{18}H_{35}O_2)_2$, dem vorigen analog dargestellt, krystallisirt aus heissem Alkohol in Büscheln glänzender Nadeln. Es schmilzt bei 76·5°. 1 Thl. ist in 150 Thln. siedenden Alkohols löslich. Leicht löslich in warmem Aether, Petroleumäther, Benzol und Chloroform. Der Hydroxylwasserstoff ist durch Ammonium, Natrium und Säureradikale z. B. Acetyl ersetzbar.

Acetyldistearin (228), $C_3H_5(OCOCH_3)(C_{18}H_{35}O_2)_2$, bildet undeutliche, bei 28—30° schmelzende Nadeln. Ein bemerkenswerthes Derivat des Distearins ist die



durch Erhitzen von Distearin mit Phosphorsäureanhydrid auf 100—110° entsteht. Sie wird aus ihren Lösungsmitteln in feinen Nadeln abgeschieden, welche bei 55—56° weich werden und bei 62·5° schmelzen. Sie ist in warmem Wasser und verdünnter Essigsäure etwas löslich, leicht löslich in warmem Eisessig, Alkohol, Aether, Benzol etc. Die Säure bildet mit den Alkalien und Ammoniak krystallinische Salze. Das Neurinsalz, ein mikrokrystallinisches Produkt, ist isomer mit dem Lecithin. Wird Distearin mit Phosphoroxchlorid erhitzt, so entsteht das



welches aus Alkohol oder Aether in keilförmigen, dreieckigen Blättchen krystallisiert, die annähernd bei 24° schmelzen.

Tristearylglycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$. Dasselbe ist ein Bestandtheil sehr vieler in der Natur vorkommender Fette, aus welchen es jedoch nicht im Zustande vollständiger Reinheit (230) abzuscheiden ist. Man erhält es analog den übrigen Glyceriden durch Erhitzen von Stearinsäure mit Glycerin auf 275°. Krystallinische Substanz, welche bei 55° vorübergehend flüssig wird, und dann bei 71·6° schmilzt.

Analog dem Glycerin verbinden sich auch andere mehrwerthige Alkohole, wie Erythrit, Pinit, Quercit, Mannit und Dulcit mit der Stearinsäure zu meist krystallinischen Aethern (231).

Stearylchlorid (185), $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COCl}$, ist eine bei 23° schmelzende Krystallmasse. Es siedet unter 15 Millim. Druck bei 192·5°, jedoch nicht ganz unzersetzt.

Amid (275), $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONH}_2$, schmilzt bei 108·5—109·5°.

Nitril, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\cdot\text{CN}$. Schmp. 41°. Siedep. bei 274·5° bei 100 Millim. Druck.

Bromstearinsäure (232), $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{BrCO}_2\text{H}$, entsteht durch Erhitzen von Stearinsäure mit Brom und Wasser auf 140°. Sie ist amorph, schmilzt bei 41° und hat bei 20° das spec. Gew. 1·0653.

Dibromstearinsäure (233), $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{CO}_2\text{H}$, existirt in zwei isomeren Verbindungen, welche durch Addition von Brom zu Oelsäure und Elaidinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ entstehen. Die erstere ist ein gelbes Oel, die letztere eine bei 27° schmelzende, krystallinische Masse. Mit alkoholischem Kali erhitzt, liefern beide Stearolsäure.

Tribromstearinsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{Br}_3\text{CO}_2\text{H}$, aus Bromölsäure und Brom bestehend, ist flüssig.

Tetrambromstearinsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{Br}_4\text{CO}_2\text{H}$, wird aus Stearinsäure und Brom im Sonnenlicht erhalten. Sie bildet bei 70° schmelzende Blätter.

Amidostearinsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, entsteht bei der Fäulnis von Fleisch und bildet bei 63° schmelzende Nadeln (Ber. 16, pag. 2562).

2. Neurostearinsäure (234), bildet sich beim Erhitzen von Phrenosin $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_8$, einem in der Gehirnschubstanz vorkommenden Glucosid mit verdünnter Schwefelsäure auf 130°. Bei 84° schmelzende Krystalle. Auch der Aethyläther ist krystallinisch.

3. Dioctyllessigsäure, Isostearinsäure, $\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{CO}_2\text{H}$, entsteht durch Kochen von Dioctylacetessigester (235) mit Aetzkalklösung und durch Er-

hitzen der Dioctylmalonsäure (236) auf 180° . Sie krystallisiert aus Alkohol in warzigen Aggregaten oder schönen Blättchen, welche bei 38.5° schmelzen. Siedet oberhalb 300° unzersetzt, unter 100 Millim. Druck bei $270-275^{\circ}$.

Bariumsalz, $(C_{18}H_{35}O_2)_2Ba$, krystallisiert aus absolutem Alkohol in schneeweißen, verfilzten, hygroskopischen Nadeln.

Silbersalz, $C_{18}H_{35}O_2Ag$, ist ein weißer, in Wasser unlöslicher, in Alkohol und Aether dagegen löslicher Niederschlag.

Aethyläther, $C_{18}H_{35}O_2C_2H_5$, farbloses Oel, welches unter 100 Millim. Druck bei $275-280^{\circ}$ siedet.

Säuren, $C_{19}H_{38}O_2$.

Nondecylsäure, $CH_3(CH_2)_{17}COOH$ (276), aus Octdecylcyanid dargestellt, schmilzt bei 66.5° und siedet bei $297-299^{\circ}$ unter 100 Millim. Druck.

Bariumsalz ist ein mikrokristallinischer Niederschlag.

Silbersalz. Kleine Krystalle.

Säuren, $C_{20}H_{40}O_2$.

Arachinsäure, $CH_3(CH_2)_{18}CO_2H$, kommt theils frei, theils in Gestalt von Glycerinäthern in verschiedenen Fetten vor, z. B. im Oel der Erdnuss (*Arachis hypogaea*) (237), in der Butter (238) und in den Fruchtkernen von *Nephelium lappaceum* (239). Sie entsteht auch beim Schmelzen von Brassidinsäure (240), $C_{22}H_{42}O_2$, und Erucasäure (241) mit Aetzkali neben Essigsäure und durch Erwärmen von Octdecylacetessigester mit alkoholischem Kali (276).

Die Säure krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen, welche bei 75.5° schmelzen. Ihre Salze (242) sind denen der Stearinsäure sehr ähnlich. Die neutralen Alkalisalze werden durch viel kochendes Wasser unter Bildung saurer Salze zerlegt.

Kaliumsalz, $C_{20}H_{39}O_2K$, scheidet sich aus Alkohol als Gallerte ab, welche durch viel Alkohol krystallinisch wird. Das Natriumsalz zeigt ähnliche Eigenschaften.

Ammoniumsalz, $C_{20}H_{39}O_2(NH_4)$. Lockeres Krystallpulver.

Magnesiumsalz, $(C_{20}H_{39}O_2)_2Mg$. Krystallinisches Pulver.

Barium- und Strontiumsalz sind ebenfalls weisse Krystallpulver.

Kupfersalz, $(C_{20}H_{39}O_2)_2Cu$, wird aus Alkohol als krystallinisches, nadelartiges Pulver abgeschieden.

Silbersalz, $C_{20}H_{39}O_2Ag$, krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Prismen.

Methyläther (243, 276), $C_{20}H_{39}O_2 \cdot CH_3$, krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen, welche bei 53° schmelzen. Siedep. $284-285^{\circ}$ bei 100 Millim. Druck.

Aethyläther (243, 276), $C_{20}H_{39}O_2 \cdot C_2H_5$. Krystallinische, blätterige Masse, bei 49.5° schmelzend. Siedep. $295-298^{\circ}$ bei 100 Millim. Druck.

Amyläther (243), $C_{20}H_{39}O_2 \cdot C_5H_{11}$, krystallisiert in glänzenden Schuppen, welche bei $44.8-45^{\circ}$ schmelzen.

Arachin (244). Durch Erhitzen von Arachinsäure mit Glycerin entstehen, den angewandten Verhältnissen der beiden Substanzen entsprechend, Mono-, Di- oder Triarachin, welche undeutlich krystallinische Substanzen darstellen.

Acetylarachinsäureanhydrid (245), $\begin{matrix} CH_3CO \\ C_{19}H_{39}COO \end{matrix}$, krystallisiert aus Aether in farblosen, bei 60° schmelzenden Schuppen. Durch Wasser und Alkohol zersetzbar.

Valerylarachinsäureanhydrid (245) schmilzt bei 68° .

Arachinsäurechlorid (245), $C_{19}H_{39}COCl$, wird aus Aether in seidenglänzenden, bei $66-67^{\circ}$ schmelzenden Schuppen abgeschieden.

Arachinsäureamid (242), $C_{19}H_{39}CONH_2$, krystallisiert aus Alkohol in sternförmig gruppierten Prismen, welche bei $98-99^{\circ}$ schmelzen. In Wasser unlöslich.

Nitroarachinsäure (245), $C_{19}H_{38}(NO_2)CO_2H$. Durch Behandlung eines Gemenges von Arachinsäure und Salpeter mit Schwefelsäure entstehend, schmilzt bei 70° . In kaltem Alkohol wenig, in Aether leichter löslich. Durch Zinnchlorür entsteht

Amidoarachinsäure (245), $C_{19}H_{38}(NH_2)CO_2H$, welche bei 59° schmilzt, in Aether wenig, in Alkohol leichter löslich ist.

Säuren, $C_{21}H_{42}O_2$.

Medullinsäure (246), $C_{21}H_{42}O_2$, findet sich als Glycerinäther im Knochenmarkfett des Rindes. Feste, bei 72.5° schmelzende Substanz.

Säuren, $C_{22}H_{44}O_2$.

Behensäure (247), $C_{22}H_{44}O_2$, ist als Glycerid im Behenöl, welches aus den Samen von *Moringa oleifera* dargestellt wird, enthalten und bildet bei 73° schmelzende Nadeln.

Der Aethyläther schmilzt bei $48-49^\circ$.

Säuren, $C_{24}H_{48}O_2$.

1. Lignocerinsäure (248) findet sich im Buchenholztheerparaffin und wird demselben durch ein complicirtes Verfahren entzogen.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in verfilzten Krystallnadelchen, aus Petroleumäther in dichten, körnigen Krystallen. Schmp. 80.5° .

Bleisalz, $(C_{24}H_{47}O_2)_2Pb$, ist ein weisses, schweres Pulver, bei 117° schmelzend, in Benzol löslich.

Kaliumsalz, $C_{24}H_{47}O_2K$, und Natriumsalz, $C_{24}H_{47}O_2Na$, sind weisse Pulver.

Kupfersalz, $(C_{24}H_{47}O_2)_2Cu$, blaugrünes, in Benzol lösliches Pulver.

Methyläther, $C_{24}H_{47}O_2CH_3$, bildet weisse, spiessige, fettglänzende Krystallblättchen, welche bei $56.5-57^\circ$ schmelzen. Leicht löslich in kaltem Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger in Aether und Ligroin, schwer in Alkohol. Unzersetzt destillirbar.

Aethyläther, $C_{24}H_{47}O_2C_2H_5$, gleicht dem Vorigen in Krystallform und Lösungsverhältnissen. Schmp. 55° . Siedet unzersetzt zwischen 305 und 310° bei $15-20$ Millim. Bei gewöhnlichem Druck wird er zum grösstentheil in die freie Säure und Aethylen, zum kleineren in Kohlensäure, das entsprechende Keton und Paraffin zersetzt.

Chlorid, $C_{24}H_{47}OCl$, gelblich gefärbte Krystallmasse, welche zwischen 48 und 50° schmilzt. Auch in der Kälte leicht in Aether und Ligroin löslich.

2. Säure aus Carnaubawachs (249), findet sich in dem Wachs an Alkohole gebunden und schmilzt bei 72.5° .

3. Gingkosäure (250), im Fruchtfleisch von *Salisburia adiantifolia* (*Gingko biloba*) enthalten, schmilzt bei 35° .

4. Paraffinsäure (251), durch Oxydation von Paraffin mit Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in Körnern oder perlmutterglänzenden Schuppen. Schmelzpunkt $45-47^\circ$. Salze sind amorph.

Säuren, $C_{25}H_{50}O_2$.

Hyaenasäure (252), $C_{25}H_{50}O_2$, findet sich neben den Glyceriden von Palmitinsäure und Oelsäure in den Anldrüsentaschen von *Hyaena striata*. Sie krystallisirt aus Alkohol in Körnern, aus feinen Nadeln bestehend.

Das Calciumsalz, $(C_{25}H_{49}O_2)_2Ca$, ist ein bei $85-90^\circ$ schmelzendes Krystallpulver.

Säuren, $C_{27}H_{54}O_2$.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$ oder $C_{26}H_{52}O_2$. Die Säure findet sich frei im Bienenwachs (253), als Ceryläther im chinesischen Wachs (254) und im Opiumwachs (255) und ist aus Paraffin (256) durch Oxydation mittelst Chromsäure erhalten worden.

Zur Darstellung (257) wird die rohe Säure dem Bienenwache zunächst mittelst Alkohol entzogen, nach dem Verdampfen des Alkohols das Zurückbleibende mehrfach mit demselben Lösungsmittel behandelt, in das Natriumsalz übergeführt, und dieses mit Petroleumäther mehrfach extrahirt. Die abgeschiedene Säure wird so oft aus Petroleum und absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt auf 77.5° gestiegen ist, und die alkoholische Lösung dieser Säure mit Kupferacetat der fractionirten Fällung unterworfen.

Die Säure ist krystallinisch und schmilzt bei 78° . Nicht unzersetzt destillirbar. Die Salze (257) krystallisiren ohne Wasser.

Bleisalz ist ein pulveriger Niederschlag, welcher aus Benzol in Nadeln krystallisirt. Schmp. $112.5-113.5^{\circ}$.

Kupfersalz, blaugrünes Pulver, löslich in Benzol.

Kalium- und Natriumsalz werden aus der alkoholischen Lösung als Gallerte, die aus mikroskopischen Blättchen besteht, abgeschieden. Die Salze sind unlöslich in Benzol. Oberhalb 200° werden dieselben zersetzt.

Magnesiumsalz, weisses, bei $140-145^{\circ}$ schmelzendes Pulver.

Methyläther (257) bildet perlmutterglänzende, gegen 60° schmelzende Blättchen. Im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbar.

Aethyläther (257) krystallisirt in fettartig glänzenden, bei $59-60^{\circ}$ schmelzenden Blättchen. Er ist im Vacuum unzersetzt destillirbar. Unter gewöhnlichem Druck zerfällt er in Kohlensäure, Cerotinsäure, Aethylen, einen festen Kohlenwasserstoff und ein Keton.

Ceryläther schmilzt bei 82° .

Säuren, $C_{30}H_{60}O_2$.

Melissinsäure, $C_{29}H_{59}CO_2H$, wird durch Erhitzen von Myricylalkohol (258, 259) (55 Thle.) mit Natronkalk (120 Thle.) unter Luftabschluss auf $270-300^{\circ}$ dargestellt. Krystallisirt (259) in blendend weissen Nadeln oder Schuppen, welche bei $89.9-90.2^{\circ}$ schmelzen. In der Wärme ist sie leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in Aether. Im Bienenwache (257) findet sich eine vielleicht mit Melissinsäure identische Säure.

Bleisalz (256), $(C_{30}H_{59}O_2)_2Pb$, ist ein bei $118-119^{\circ}$ schmelzender Niederschlag.

Silbersalz, $C_{30}H_{59}O_2Ag$, schmilzt bei $94-95^{\circ}$ unter Zersetzung.

Aethyläther (258), $C_{30}H_{59}O_2 \cdot C_2H_5$, bildet bei 73° schmelzende Schuppen.

Amyläther (258), $C_{30}H_{59}O_2 \cdot C_5H_{11}$, bei 69° schmelzende Nadeln.

Säuren, $C_{34}H_{68}O_2$.

Dicetylsäure (260), $CH(C_{16}H_{33})_2 \cdot CO_2H$, durch Erhitzen von Dicetylmalonsäure erhalten, bildet ein krystallinisches, bei $69-70^{\circ}$ schmelzendes Produkt. Das

Silbersalz, $C_{34}H_{67}O_2Ag$, ist amorph.

Säuren, $C_{64}H_{128}O_2$.

Theobrominsäure ist in der Cacaobutter vorhanden und schmilzt bei 72.2° . Ziemlich stark elektrisch.

A. WEDDIGE.

Flamme.*) Die Erscheinung einer Flamme beobachten wir, wenn ein Gas oder Dampf in Folge chemischer Reaction bis zur Lichtentwicklung erhitzt wird.

* 1) HEUMANN, Anleitung z. Experimentiren, Braunschw., Vieweg. 2) GMELIN-KRAUT'S Handbuch, 6. Aufl. I. 2, pag. 14 u. 15. 3) BUNSEN, POGG. Ann. 131, pag. 161; ST. CLAIRE-DEVILLE, C. r. 60, pag. 884; 67, pag. 1089; SILLIMAN u. WÜRTZ, Chem. News. 21, pag. 281; 22, pag. 102 u. 207; WATTS, Chem. News. 21, pag. 291; 22, pag. 116, 217; MERRICK, Amer. Chemist 6, pag. 201; Jahresber. f. 1875, pag. 152; ROSETTI, Gazz. chim. ital. 7, pag. 422; Berl. Ber. 10, pag. 2054. 4) DAVY, Phil. Transact. 1817, pag. 64 etc. 5) FRANKLAND, Pharm. J. Transact. [2] 9, pag. 127; Roy. Soc. Proc. 16, pag. 419; Ann. chim. phys. [4] 16, pag. 103 Jahresber.

Nur in seltenen Fällen z. B. bei der Entzündung des Chlorstickstoffs besteht jene von Wärmeproduction begleitete Reaction in einem Zersetzungsprocess, gewöhnlich ist die chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Elemente die Ursache der Wärmeentwicklung und somit diejenige der Flamme. Der einfachste Fall einer Flammenbildung tritt ein, wenn zwei Gase, welche die Fähigkeit haben bei ihrer Verbindung Glühhitze zu erzeugen, innig gemengt und durch irgend ein Mittel (Wärme, Licht, Electricität) zur chemischen Vereinigung gebracht werden. In diesem Fall findet jedes Molekül des einen Gases in seiner unmittelbaren Nähe Moleküle des andern Gases und an jedem Punkt des Gasgemenges tritt Vereinigung und Glüherscheinung ein. Die hierbei entstehende Flamme ist eine »massive«, d. h. sie besteht durch und durch aus glühendem Gas. Der erwähnte Vorgang, welcher von starker mechanischer Wirkung begleitet ist, wird Explosion genannt, und die dabei gebildete Explosionsflamme ist nur von kurzer Dauer. Die Flammen des explodirenden Knalgases, diejenige eines Gemisches aus Chlor und Wasserstoff oder aus Phosphorwasserstoff und Sauerstoff etc. gehören hierher; ebenso sind die Flammen explodirender Gemische fester Körper, wie Schiesspulver etc., in die gleiche Kategorie zu rechnen.

Eine andere Klasse von Flammen wird dadurch gebildet, dass ein Gas oder Dampf in compactem Strom in ein anderes Gas eintritt, mit welchem es sich an der Berührungsgrenze unter Glüherscheinung verbindet. Dieser Fall tritt bei allen gewöhnlichen Verbrennungsvorgängen ein, bei welchen die gasförmigen Bestandtheile eines brennbaren Stoffes sich mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft vereinigen.

Eine derartige Flamme besteht aus mehreren über einander liegenden Zonen, welche sich durch ihr Aussehen deutlich von einander unterscheiden lassen. So zeigt eine Kerzen-, Oel- oder Gasflamme im Innern einen dunklen Kern, welcher von einer annähernd kegelförmigen gelbleuchtenden Zone umgeben ist. Diesen Leuchtmantel wiederum hüllt ein schmalere, sehr schwach leuchtender und darum schwieriger zu erkennender Schleier ein. Halten wir auf einen Augenblick ein Papierblatt horizontal in die Flamme, so zeigt sich, dass nicht ein brauner Brandfleck, sondern ein dunkler Brandring entstanden ist. Im Innern der Flamme herrschte also nicht die hohe Temperatur, welche das sofortige Bräunen des Papiers bewirkt. Bringt man ein Stückchen Phosphor in den dunklen Kern jener Flamme, so verbrennt er nicht, auch ein Zündholz erlöschet an der Spitze, wenn man dieselbe in jenen Raum einführt. Derselbe enthält folglich keinen Sauerstoff und besteht nur aus den noch unentzündeten Gasen und Dämpfen, welche sich aus dem Dochte oder dem Gasbrenner erheben.

Die Berührung zwischen dem atmosphärischen Sauerstoff und den ausströmenden, kohlenwasserstoffhaltigen Gasen und Dämpfen findet nicht in einer Fläche, sondern, da beide Gase ineinander diffundiren, in einer mehr oder weniger dicken Schichte statt. Diese aus Gasgemenge gebildete Schichte geräth ins Glühen und bildet die eigentliche Flamme. Im äussersten Theil der Flamme

f. 1869, pag. 161. 6) HIRN, Ann. chim. phys. [4] 30, pag. 319. 7) HEUMANN, Ann. Ch. 181, pag. 129; 182, pag. 1; 183, pag. 102; 184, pag. 206. 8) WARTHA, J. pr. Ch. [2] 14, pag. 84. 9) FRANKLAND, Roy. Soc. proc. 11, pag. 137, 366; CAILLETET, C. r. 80, pag. 487. 10) KNAPP, J. pr. Ch. [2] 1, pag. 425; STEIN, J. pr. Ch. [2] 8, pag. 401; 9, pag. 180; BLOCHMANN, Ann. Ch. 168, pag. 355; WIBEL, Berl. Ber. 8, pag. 226; FRANKLAND, Chem. Soc. J. 1884, 1, pag. 30; Berl. Ber. 17, pag. 64 d. Ref. 11) BLOCHMANN, Ann. Ch. 207, pag. 167; Berl. Ber. 14, pag. 1927; HEUMANN, Berl. Ber. 14, pag. 1250 u. Berl. Ber. 14, pag. 2210.

ist Luft im Ueberfluss vorhanden und die Verbrennung eine sehr energische; deshalb ist die äusserste, kaum sichtbare Flammenhülle am heissesten; tiefer in das Innere des Gasstromes dringt weniger Sauerstoff und derselbe reicht nicht aus, allen durch die hohe Temperatur abgeschiedenen Kohlenstoff sofort zu verbrennen, so dass dieser einige Augenblicke in der Flamme schwebt und dabei zu starkem Glühen erhitzt wird. Hierbei sendet er das helle, gelbweisse Licht aus, welches jene mittlere Flammenzone zur leuchtenden macht.

Begreiflicher Weise entsteht eine aus beiden Brennstoffen, z. B. Wasserstoff und Sauerstoff gebildete brennbare Schicht, sowohl wenn ersteres Gas in Sauerstoff einströmt oder dieser in Wasserstoff, und eine Flamme muss somit gebildet werden, gleichgültig, welches Gas innen ist und welches die äussere Atmosphäre bildet. Darum verbrennt Wasserstoffgas oder Leuchtgas in Sauerstoff ebenso mit Flamme, wie Sauerstoff oder Luft beim Einströmen in eine Atmosphäre jener Gase. Die Flammen, welche bei letzterer, ungewöhnlicherer Art der Verbrennung entstehen, pflegt man häufig »umgekehrte« Flammen zu nennen.

Die Verbrennung des Sauerstoffes oder Chlorgases in einer Atmosphäre von Wasserstoff lässt sich am einfachsten in der Art beobachten, dass man das in einem Glascylinder, dessen Oefnung nach unten gekehrt ist, enthaltende Wasserstoffgas anzündet und nun eine Röhre, aus welcher Sauerstoff ausströmt, von unten in das Innere des Cylinders einführt. Beim Passiren der Wasserstoffflamme an der Cylindermündung entzündet sich das Sauerstoffgas und brennt dann in der Wasserstoffatmosphäre ruhig fort.

Sogen. umgekehrte Flammen entstehen auch beim Verbrennen erhitzter chlorsaurer Salze in Wasserstoffgas, Leuchtgas etc. Näheres über derartige Versuche und über instruktive, das Wesen der Flammen demonstrierende Apparate sind in unten citirter Quelle zu ersehen (1).

Die Gestalt (2) der Flammen hängt ausser von der Form und Grösse der Auströmungsöffnungen resp. Dochte wesentlich ab von der Geschwindigkeit des Gasstromes, doch haben auf die Grösse der Flamme auch ihre Temperatur, der herrschende Druck und die Difusionsgeschwindigkeit der beiden Componenten, sowie der Atmosphärendruck bedeutenden Einfluss. Die eigenthümliche Kegelform verdanken die Flammen dem Umstand, dass in Folge des Eindringens von Sauerstoff der Querschnitt der unverbrannten Gassäule im Innern immer mehr abnimmt, je länger das Gas unterwegs ist.

Die Temperatur (3) der Flammen ist eine höchst verschiedene und richtet sich nach der Verbrennungswärme der Materialien und der specifischen Wärme der Verbrennungsprodukte. Die heissesten Flammen entstehen, wenn zur Verbrennung nicht Luft, sondern reines Sauerstoffgas benutzt wird, da der Stickstoff im anderen Falle mit erhitzt werden muss und daher sehr viel Wärme bindet. Die höchste Temperatur besitzt die Knallgasflamme, die kälteste Flamme ist wohl diejenige des mit indifferenten Gasen, z. B. Stickstoff oder Wasserstoff stark verdünnten Phosphordampfes. Diese nur in schwach erleuchteten Räumen sichtbare Flamme vermag Papier oder Wasserstoff nicht zu entzünden.

Das von den Flammen ausgesandte Licht hängt von der Natur der Brennmaterialien ab. Leuchtend nennt man im Allgemeinen diejenigen Flammen, welche ein intensives, annähernd weisses Licht ausstrahlen, gefärbt dagegen solche, welche vorzugsweise eine oder die andere Art von Lichtstrahlen emittiren.

Die erstgenannte Art der Lichtentwicklung hängt häufig — nicht immer — von der Anwesenheit hellglühender, in der Flamme abgeschiedener fester Theil-

chen ab. So brennt Wasserstoffgas mit hellleuchtender Flamme, wenn man ihm den Dampf von Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , beimischt, welches mit jenem Gas in Berührung bei Glühlitze Chromoxyd abscheidet.

An einen in jene Flamme gehaltenen Gegenstand setzt sich in der That ein aus Chromoxyd bestehender grüner Russ ab. Als Ursache der Lichtentwicklung in den Flammen des Talges, Waxes, Rüböls etc. bezeichnete schon DAVY (4) die Anwesenheit festen Kohlenstaubes, welcher durch die hohe Temperatur aus den Kohlenwasserstoffen abgeschieden werde, und das Aufhören jener Lichtentwicklung, wenn dem Leuchtgase vor der Verbrennung Luft beigemischt wird, fand seine Erklärung darin, dass jener Kohlenstoff im Moment seiner Ausscheidung mit genügendem Sauerstoff zusammentrifft um zu verbrennen und somit nicht Gelegenheit findet glühend und leuchtend in der Flamme aufzusteigen. FRANKLAND (5) bestritt die Richtigkeit der DAVY'schen Erklärung, da er gefunden hatte, dass auch reines Wasserstoff- und Kohlenoxydgas hellleuchtend brennen, wenn der Verbrennungsprocess unter höherem Druck (z. B. 10 Atmosphären) stattfindet und nahm als Ursache der Lichtentwicklung in den Kohlenwasserstoffleuchtflammen stark glühende, dichte Kohlenwasserstoffdämpfe an und HIRN (6) folgerte aus optischen Gründen, dass jene Flammen keinen festen Kohlenstaub enthielten. Dem gegenüber brachte HEUMANN (7) Gründe und experimentelle Beweise für die Anwesenheit festen Kohlenstaubes in jenen Flammen und verhalf der DAVY'schen Theorie wieder zur Geltung. Die hauptsächlichsten Beweismittel HEUMANN's sind folgende.

Chlor ertheilt schwachleuchtenden Kohlenwasserstoffflammen bedeutende Leuchtkraft und die Flammen berussen hineingehaltene Gegenstände.

Die Wirkung des Chlor's auf glühende Kohlenwasserstoffe besteht aber in der Abscheidung festen reinen Kohlenstoffes. Berussung findet bei den gewöhnlichen Leuchtflammen auch an glühenden Flächen statt, was nur darum nicht so ohne Weiteres leicht wahrzunehmen ist, weil der abgesetzte Russ beim Entfernen der Flamme sehr rasch wegbrennt.

Wäre die Russbildung eine Condensation glühender, dichter Dämpfe, so könnte sie nur an kalten Flächen erfolgen; auch der Umstand, dass Berussung fast nur an der dem Gasstrom entgegenstehenden Fläche eines Stäbchens stattfindet, widerspricht der Ansicht FRANKLAND's, die Berussung sei eine Condensation von Dämpfen und findet seine Erklärung darin, dass die festen Staubtheilchen gegen das Bewegungshinderniss anstossen, wie die abgestossenen Kugeln am Kugelfang.

Die Kohlenstäubchen sind nur zu klein und zu rasch bewegt, um dem Auge erkennbar zu sein, es gelingt aber sie sichtbar zu machen, wenn man bewirkt, dass sie sich in Folge Aneinanderstossens zusammenballen. Diess tritt ein, wenn ein aus feiner Oeffnung, etwa einer Löthrohrspitze, brennendes Gasflämmchen wider ein eben solches geführt wird. Die gegen einander stossenden Kohlenstäubchen vereinigen sich inmitten der Flamme zu grösseren Körnchen und vom Funkenheer bis zum völlig continuirlich scheinenden Lichtmantel sind alle Uebergangsstufen zu beobachten.

Charakteristisch für die Kohlenwasserstoffleuchtflammen ist auch die Thatsache, dass sie im Sonnenlicht einen ebenso deutlichen dunklen Schatten werfen, wie solche Flammen, welche wie die des mit Chromylchlorid beladenen Wasserstoffes oder diejenige des Magnesiums ohne Frage feste undurchsichtige Theilchen enthalten, während die leuchtenden Flammen des Phosphors, Phosphorwasserstoffs

etc., welche nur glühenden Dämpfen ihre Lichtentwicklung verdanken, im Sonnenlicht nur die eigenthümlichen hellen und dunklen Streifen (Schlieren) zeigen, welche durch die Lichtbrechung in den heissen Gasen verursacht sind.

Die Leuchtkraft der Flammen wird durch Verminderung des Atmosphärendruckes geschwächt (8), bei Erhöhung des Druckes vermehrt (9), doch bringt die Druckänderung auch ein Sinken resp. Steigen der Flammentemperatur hervor, und es ist hiernach nicht entschieden, ob dieser Ursache die Aenderung der Lichtentwicklung nicht vielleicht wesentlich oder allein zugeschrieben werden muss.

Die Leuchtkraft einer Gasflamme wird fast vollkommen aufgehoben, wenn das Leuchtgas vor der Verbrennung mit indifferenten Gasen gemischt wird (10). In dieser Weise wirken Kohlensäure, Schwefligsäuregas, Stickstoff, Wasserdampf etc. und die Entleuchtung im BUNSEN'schen Brenner ist darum kein so einfacher Vorgang, als man der DAVY'schen Theorie entsprechend früher annahm (11). HEUMANN unterscheidet wesentlich drei gleichzeitig wirkende Entleuchtungsursachen: Wärmeentziehung, Verdünnung und sofortige Oxydation des Kohlenstoffes, während frühere Autoren die Ursache allein in der einen oder der anderen Wirkung suchten.

Wird einem der beiden Leuchtmaterialien, dem Brennstoff oder der Atmosphäre, ein Uebermaass indifferenter Gase beigemischt, so erlöscht die Flamme, weil die entwickelte Wärme nicht mehr hinreicht das nachströmende Brennmaterial auf seine Entzündungstemperatur zu erhitzen, da ein grosser Theil jener Wärme von dem mit zu erhaltenden indifferenten Körper absorbiert wird.

Weiter kann das Erlöschen der Flamme ausser wegen Mangel an einem der beiden Materialien auch durch starke Abkühlung der Flamme mit Hülfe die Wärme rasch wegleitender Substanzen bewirkt werden. Ein feines Drahtnetz von oben bis zum Brenner in eine Gasflamme gesenkt, veranlasst das Erlöschen derselben, da die durch seine Maschen hindurchstreichenden Gase sehr erheblich abgekühlt werden. Auf dieser Eigenschaft die Flammengase wohl durchzulassen, aber die Verbrennung aufzuheben, beruht die Einrichtung der bekannten DAVY'schen Sicherheitslampe, welche von den Arbeitern in Steinkohlengruben benutzt wird. Diese Lampe unterscheidet sich von einer gewöhnlichen mit Oel gespeisten Laterne dadurch, dass an Stelle des Gaszylinders oder der Glasscheiben ein aus mehreren Lagen feinmaschigen Messingdrahtnetzes hergestellter Cylinder die Flamme umgibt, welcher an seinem unteren Ende fest an den Oelbehälter anschliesst, und auch an seinem oberen Ende durch eine Drahtnetzkappe geschlossen ist.

Die heissen der Flamme entströmenden Verbrennungsgase haben keinen anderen Ausweg als durch die Maschen des Drahtgewebes. Kommt nun der Arbeiter mit einer solchen Lampe in eine Grubengas enthaltende Atmosphäre, so dringt dieses explosive Gemisch zwar in die Lampe ein und verbrennt mit blauer, zuckender Flamme innerhalb der Drahthülle, aber nach aussen kann sich die Entzündung nicht fortpflanzen, da die brennenden Gase beim Hinaustreten durch die Maschen erlöschen. — Wird das Gewebe jedoch durch fortgesetzte Berührung mit den in der Lampe umherzuckenden Flammen glühend, so hört die abkühlende Wirkung auf und die Entzündung pflanzt sich nun doch durch die Maschen des Gewebes nach Aussen fort und die Explosion der in der Grube befindlichen »schlagenden Wetter« ist unvermeidlich. Oft erlöscht indess die Lampe sobald sie in eine grubengashaltige Atmosphäre kommt in Folge der kleinen Detonationen, welche innerhalb der Drahthülle erfolgen.

Das Erlöschen einer Flamme kann endlich noch dadurch herbeigeführt werden, dass die glühenden Flammengase von dem aus Docht oder Brenner nachströmenden Brennmaterial getrennt wird. Diess geschieht z. B. durch einen kräftigen Luftstrom, welchen man gegen eine Flamme bläst. Gleichzeitig wirkt das Uebermaass der zugeführten Luft in diesem Falle auch abkühlend, was das Erlöschen der Flamme natürlich begünstigt. HEUMANN.

Fleisch. *) Unter Fleisch im weiteren Sinne versteht man ein in den gegenseitigen Mengenverhältnissen wechselndes Gemisch von Muskelgewebe, Blutgefässen, Nerven, Sehnen und Fettgewebe. Blutgefässe und Nerven sind, abgesehen von den grösseren Stämmen, in keinem Falle vom Fleisch zu trennen, da sie sich in den Muskeln selbst verästeln. Von Sehnen und Fett ist das Fleisch durch Präparation einigermaassen zu befreien, doch bleibt ihm auch bei noch so sorgfältiger Entfernung alles sichtbaren Fettgewebes immer noch ein gewisser Fettgehalt zwischen den einzelnen Muskelbündeln. Im gewöhnlichen Leben enthält das Fleisch stets noch einen gewissen Antheil von Knochen, von dem hier abgesehen werden soll. — In jedem Falle prävalirt im Fleisch das Muskelgewebe an Menge, man versteht daher auch unter Fleisch im engeren Sinn das Muskelgewebe mit einem gewissen, an Menge aber sehr geringen Gehalt an Fett, Nerven und Blutgefässen, insofern sich diese Bestandtheile auf mechanischem Wege nicht von dem Muskelgewebe abtrennen lassen. In diesem engeren Sinne ist in Folgendem der Begriff »Fleisch« gefasst = Muskelfleisch, Muskelgewebe.

Anatomisch betrachtet besteht das Muskelfleisch aus äusserst feinen Fasern, den sogenannten Muskelprimitivfasern, welche dicht nebeneinander liegen. Eine Anzahl derartiger Muskelprimitivfasern ist durch Bindegewebe zu einem Muskelbündel vereinigt, eine Anzahl dieser Bündel wiederum durch Bindegewebe zu grössern Bündeln u. s. w. Der Zerfall des Fleisches in solche Bündel und schliesslich in Primitivfasern erfolgt leicht durch längeres Kochen, wobei sich das

- *) 1) E. v. BRÜCKE, Denkschr. der math.-naturw. Klasse der Wien. Acad. d. W. XV. 1858.
 2) C. VIRCHOW, VIRCHOW's Archiw. Bd. 84, pag. 543. 3) BISCHOFF u. VOIT, Gesetze der Ernährung des Fleischfressens 1860, pag. 304. 4) KÜHNE, Untersuchungen über das Protoplasma und die Contractibilität 1864, pag. 8. 5) DEMANT, Zeitschr. f. physiol. Chem. IV, pag. 384.
 6) DENIS, Nouvelles études chim. physiol. et med. sur les substances albuminoïdes. Paris 1856.
 7) DANILEWSKY, Zeitschr. f. physiol. Chem. VII, pag. 124. 8) VOIT, Physiologie des Stoffwechsels. Leipzig 1881, pag. 441. 9) WEIDEL, Ann. d. Chem. et Pharm. Bd. 158, pag. 353.
 10) KRUKENBERG u. H. WAGNER, Sitzungsber. d. physik.-med. Ges. zu Würzburg 1883. No. 4.
 11) NEUBAUER, Zeitschr. f. analyt. Chem. II, pag. 22. 12) VOIT, Zeitschr. f. Biol. IV, pag. 82.
 13) CREITE, Zeitschr. f. rat. Med. Bd. 36, pag. 195. 14) NAWROCKI, Zeitschr. f. anal. Ch. IV, pag. 330. 15) F. HOFMANN, Zeitschr. f. Biol. IV, pag. 82. 16) STRECKER, Ann. des Chem. et Pharm. Bd. 102, pag. 208. 17) NEUBAUER, Zeitschr. f. analyt. Chem. VI, pag. 490. 18) KOSSEL, Zeitschr. f. physiol. Chem. V, pag. 152 u. 267. 19) E. SALKOWSKI, PFLÜGER's Archiv 6.
 20) LIEBIG, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 52, pag. 317. 21) CREITE, Zeitschr. f. ration. Med. Bd. 36, pag. 195. 22) SCHLOSSBERGER, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 59, pag. 344. 23) LIMPRICHT, ebendas. Bd. 133, pag. 301. 24) LIMPRICHT, ebendas. Bd. 127, pag. 185; 133, pag. 300.
 25) VALENCIENNES et FRÉMY, Journ. de chim. et pharm. (3). T. 28, pag. 401. 26) JACOBSEN, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 157, pag. 227. 27) ETTI, MALY's Jahresh. f. 1871, pag. 246.
 28) FRERICHS u. STÄDELER, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 73, pag. 48. 29) CHITTENDEN, Ann. de Chem. u. Pharm. Bd. 178, pag. 266. 30) O. NASSE, PFLÜGER's Arch. 2, pag. 97; 14, pag. 480.
 31) SCHERER, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 73, pag. 322. 32) ASTASCEWKY, Zeitschr. f. phys. Chem. IV, pag. 397. 33) BÖHM, PFLÜGER's Arch. Bd. 23, pag. 58. 34) BIBRA, Arch. f. physiol. Heilk. IV, pag. 565. 35) WEBER, POGGENDORF's Ann. Bd. 76, pag. 372. 36) KELLER, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 71, pag. 91. 37) FORSTER, Handb. der Hygiene. Theil I, Abth. 1, pag. 171.

Bindege webe auflöst. Zwischen die Bündel sind Nerven und Blutgefäße gelagert, deren feinste Verzweigungen bis zwischen die Primitivfasern dringen. — Die Muskelprimitivfasern selbst zeigen eine ganz bestimmte Organisation, sie bestehen aus einem structurlosen Schlauch, dem sogen. Sarcolemma und einem zähflüssigen Inhalt, welcher indessen bald nach der Abtrennung des Muskels vom Körper resp. nach dem Tode des Thieres erstarrt. Der Inhalt zeigt mikroskopisch eine sehr deutliche Querstreifung. Dieselbe fehlt nur den nicht dem Willen unterworfenen Muskeln und kommt andererseits keinem Muskel zu, der nicht dem Willen unterworfen ist, mit alleiniger Ausnahme des Herzmuskels. Der Inhalt des Sarcolemmaschlauches zeigt noch eine weitere Organisation, auf welche hier nicht weiter eingegangen werden kann, hervorgehoben sei nur, dass derselbe doppelbrechend ist (E. BRÜCKE) (1), die chemische Untersuchung vermag sich dieser anatomischen Gliederung, von einzelnen Ausnahmen abgesehen, bisher nicht anzuschließen.

Die Bestandtheile des Fleisches lassen sich in 5 Gruppen ordnen:

- a) Wasser.
- b) Eiweiss und eiweissartige Stoffe.
- c) Stickstoffhaltige nicht zur Eiweissgruppe gehörende Substanzen, sogen. Extractivstoffe.
- d) Stickstofffreie Körper, zum grossen Theil Kohlehydrate.
- e) Anorganische Salze.

a) Der Wassergehalt schwankt für das reine, von sichtbarem Fett möglichst befreite Fleisch der Schlachthiere innerhalb sehr enger Grenzen, nach C. VIRCHOW (2) zwischen 76 und 79%; nach VOLT (3) beträgt er im Mittel 75.9%.

b) Eiweiss und eiweissartige Körper bilden nächst dem Wasser den Hauptbestandtheil des Fleisches, nämlich rund 20% (C. VOLT) (3). Zu dieser Gruppe gehören: 1. in Wasser lösliche Eiweisskörper, 2. das Myosin, 3. die unlösliche Gerüstsubstanz, 4. die leimbildende Substanz (Collagen), 5. der Blutfarbstoff.

1. Zieht man das stets sauer reagirende, fein gehackte Fleisch mit kaltem Wasser aus, so geht in den Auszug eine gewisse Quantität Eiweiss über, welches beim Erhitzen des Auszuges sich unlöslich ausscheidet, coagulirt wird. Bei langsamen Anwärmen scheidet sich zuerst ein Antheil unlöslich aus, das Filtrat aus demselben giebt bei höherer Temperatur eine neue Ausscheidung. Man muss darnach verschiedene Eiweisskörper in dem wässrigen Auszug annehmen; bestimmt zu unterscheiden sind namentlich Serumalbumin und ein schon bei 45° coagulirendes spezifisches Muskeleiweiss [KÜHNE (4), DEMANT (5)].

2. Das Myosin geht in Lösung, wenn man das mit Wasser völlig erschöpfte und abgepresste Fleisch mit 10proc. Kochsalzlösung verreibt und längere Zeit stehen lässt. Durch Filtriren erhält man eine fast klare, sehr schwach gelbliche Flüssigkeit, welche a) beim Erhitzen auf 55—60° gerinnt und b) beim Eintropfen in Wasser oder in gesättigte Salzlösung einen weissen flockigen Niederschlag von Myosin giebt, KÜHNE (4), DENIS (6). Statt der Chlornatriumlösung empfiehlt DANILEWSKY (7) 15proc. Lösung von Chlorammonium. —

Nach den Untersuchungen von KÜHNE ist das Myosin nicht im lebenden Muskel präformirt, sondern entsteht erst nach dem Tode durch eine Art Gerinnungsvorgang, welcher der Gerinnung des Blutes analog ist. Durch Zerreiben schnell zum Gefrieren gebrachter, dem eben getödteten Thiere entnommener Muskeln, Aufthauen dieses Pulvers und Filtration bei sehr niedriger Temperatur gelang es KÜHNE eine zähe Flüssigkeit zu erhalten, welche auf Glasplatten von Zimmertemperatur gerann. Das sich allmählich contrahirende Gerinnsel ist nichts anderes, wie Myosin. Dieser Vorgang bedingt aller Wahrscheinlichkeit nach die auffällige Veränderung, welche die Muskeln nach dem Tode erleiden, indem sie aus einem weichen, dehnbaren Zustand in einen zähen, starren übergehen: »Todtenstarre«.

3. Nach dem Ausziehen mit Wasser und Chlornatriumlösung, auch nach dem Behandeln mit ganz verdünnter Salzsäure von 1 bis 2 $\frac{0}{100}$ HCl, welche das Myosin leichter löst, als die Salzlösung, indem sie es in Säurealbuminat (Syntonin) überführt, bleibt immer noch ein ansehnlicher Theil ungelöst, welcher augenscheinlich noch den Eiweisssubstanzen angehört, da er bei der Magenverdauung Pepton liefert. Man hat diesen Antheil wohl das »Bündelgerüst« genannt, doch ist seine chemische Natur wenig bekannt.

An die eigentlichen Eiweisskörper schliesst sich noch der Leim und das Hämoglobin an.

4. Der Leim ist im Fleisch nicht als solcher präformirt, sondern entsteht erst beim Kochen aus der nie fehlenden, leimgebenden Substanz des Bindegewebes (Collagen). Die Quantität dieser mit dem Leim isomeren Substanz schätzt VOIT (8) im Mittel auf 1·6 $\frac{0}{100}$. Das Fleisch verschiedener Schlachttiere liefert beim Kochen Leim in wechselnder Menge, besonders viel das Kalbfleisch.

5. Das Fleisch ist bekanntlich im frischen Zustand von lebhaft rother Farbe. Diese Färbung wird zum grossen Theil bedingt durch das Blut, welches beim Schlachten in dem feinen, das Fleisch durchziehenden Capillarnetz der Blutgefässe zurückbleibt. Aber auch, wenn man dieses Blut aus den Muskeln eines frisch geschlachteten Thieres durch Ausspritzen mit verdünnter Kochsalzlösung entfernt, behält das Muskelfleisch noch seine rothe Färbung. Dieser Farbstoff ist nach KÜHNE (4) identisch mit dem Farbstoff des Blutes, dem Hämoglobin.

c) Zur dritten Gruppe, »den N-haltigen Extractivstoffen«, gehören in erster Linie das Kreatin, Hypoxanthin (Syn. Sarkin), Xanthin und Carnin. Von diesen sind die beiden ersteren constant und in verhältnissmässig nicht unbeträchtlicher Menge vorhanden. Auch das Xanthin begleitet wohl regelmässig das Hypoxanthin, dagegen ist das Carnin (WEIDEL) (9) mitunter ziemlich reichlich vorhanden, fehlt mitunter aber auch ganz (KRUCKENBERG und H. WAGNER) (10).

Ueber den Kreatingehalt des Fleisches liegt eine grosse Reihe von Untersuchungen vor, von denen einige Daten angeführt seien.

100 Grm. fettfreies Fleisch enthält beim

Rind . . .	0·107—0·276 Grm.	[NEUBAUER (11), VOIT (12)],
Kalb . . .	0·182	„ [NEUBAUER (11)],
Hammel . .	0·179—0·189	„ [NEUBAUER (11)],
Kaninchen .	0·214—0·403	„ [CREITE (13), NAWROCKI (14)],
Menschen .	0·282—0·302	„ [HOFMANN (15)].

Kreatinin ist nach NEUBAUER in dem Fleisch nicht als solches enthalten, sondern, wo es gefunden wurde, bei der Behandlung aus dem Kreatin entstanden.

Den Gehalt an Hypoxanthin fand STRECKER (16), der Entdecker dieses Fleischbestandtheils, im Rindfleisch zu 0·22 $\frac{0}{100}$, NEUBAUER (17) zu 0·161 bis 0·277 $\frac{0}{100}$. Sehr viel grössere Mengen erhielt KOSSEL (18) bei längerem Kochen des Fleisches mit verdünnter Schwefelsäure aus menschlichen Muskeln 0·48 $\frac{0}{100}$. KOSSEL leitet das Hypoxanthin vom Nuclein ab, von welchem er früher schon nachgewiesen hat, dass es Hypoxanthin als Spaltungsprodukt liefert.

Alle diese Körper gehen mehr oder weniger vollständig in den Wasserauszug des fein zerhackten Fleisches über und sind aus diesem darstellbar, nachdem man aus dem bei 40° hergestellten Auszug (Auskochen ist nicht anwendbar, weil sich hierbei Leim bildet, welcher die Krystallisation erschwert), das Eiweiss durch Aufkochen entfernt hat. Zur Darstellung des Kreatins dient jetzt in der Regel das Verfahren von NEUBAUER. Die vom ausgefallten Eiweiss abfiltrirte

klare Lösung wird mit basischem Bleiacetat versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und bei gelinder Wärme in flachen Schalen zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach einigem Stehen krystallisirt das Kreatin aus (bei an Hypoxanthin reichem Fleisch z. B. Kaninchenfleisch oft auch dieses zum Theil — eigene Beobachtung), das durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Anwendung von Kohle gereinigt wird.

Die vom Kreatin getrennte Mutterlauge dient zur Darstellung der Xanthinkörper. Sie wird zu dem Zweck stark verdünnt, mit Ammoniak alkalisirt, von einem etwa entstehenden Niederschlage von Erdphosphaten abfiltrirt und mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, welche die Silberverbindungen der Xanthinkörper ausfällt. Dieselben werden nach dem Waschen mit Wasser in heisser Salpetersäure von 1:1 spec. Gew. gelöst; beim Erkalten krystallisirt salpetersaures Hypoxanthinsilber aus, während salpetersaures Xanthinsilber in Lösung bleibt; bei Uebersättigen derselben mit Ammoniak fällt Xanthinsilber noch gemischt mit etwas Hypoxanthinsilber aus. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Auflösen in heisser Salpetersäure.

Will man nur Hypoxanthin darstellen, so kann man direkt den eiweissfreien Auszug ammoniakalisch machen und nach Entfernung der Erdphosphate mit Silberlösung fällen. — Das LIEBIG'sche Fleischextract eignet sich zur Darstellung von Kreatin nicht, weil es vorwiegend Kreatinin enthält, wohl aber zur Darstellung von Hypoxanthin. Dabei ist es indessen zweckmässig, die wässrige Lösung des Fleischextractes vor dem Zusatz von Ammoniak einige Zeit mit Salpetersäure (unter Zusatz einer kleinen Menge Harnstoff) zu erwärmen, um Bestandtheile des Fleischextractes zu zerstören, welche, wie der Leim nach E. SALKOWSKI (19), die Ausfällung des Hypoxanthins hindern. Thut man dieses nicht, so bekommt man oft einen sehr geringen Niederschlag von Hypoxanthinsilber, je selbst gar keinen (eigene Beobachtung.)

Zur Darstellung von Carnin hat man nach KRUCKENBERG (10) nur nöthig, den oben erwähnten Bleiniederschlag mit Wasser auszukochen und den Auszug einzudampfen: es krystallisirt dann das Carnin aus. Ausser diesen typischen und für jedes Fleisch charakteristischen Substanzen, kommen in dem Fleische einzelner Thiere noch besondere Körper vor.

1. Inosinsäure hat LIEBIG (20) eine amorphe, stickstoffhaltige Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$ aus dem Hühnerfleisch genannt, deren Kalium-, Calcium- und Baryumsalz krystallisirt erhalten wurde. MEISSNER und CREITE (21) haben diesen Befund bestätigt. Auch in den Muskeln anderer Vögel wurde diese Säure gefunden, dagegen im Fleisch von Säugethieren vermisst, SCHLOSSBERGER (22). Aehnliche Säuren, jedoch von abweichender Zusammensetzung, erhielt LIMPRICHT (23) aus Fischfleisch. Die Säure aus Hornfischen zeigte die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$, diejenige aus Häringen $C_{10}H_{21}N_5O_{14}$.

2. Taurin kommt nach LIMPRICHT (24) ebenfalls im Fischfleisch vor. Das Fleisch von Plötzen (*Leuciscus rutilus*) lieferte 1.06 $\frac{0}{00}$, VALENCIENNES und FREMY (25) fanden dasselbe auch bei Tintenfischen, JACOBSEN (26) und ETTI (27) in sehr geringer Menge im Pferdefleisch.

3. Harnstoff findet sich nach FRERICHS und STÄDELER (28) in bedeutender Menge im Fleisch der Plagiostomen (Rochen und Haie), während er im Fleisch der Säugethiere bemerkenswerther Weise fehlt.

4. Glycocoll wurde bisher ausschliesslich im Muskelfleisch von *Pecten irradians* beobachtet (CIHTTENDEN) (29).

5. Harnsäure findet sich wahrscheinlich constant im Fleisch der Vögel und Reptilien.

d) Die vierte Gruppe umfasst die Kohlehydrate, Milchsäure und Glycerinphosphorsäure. Von Kohlehydraten sind mit Bestimmtheit nachgewiesen nur Glycogen und Inosit, wahrscheinlich sind auch Umsetzungsprodukte des Glycogens

im Fleisch vorhanden, doch ist ihre chemische Natur — ob Dextrin, Maltose oder Traubenzucker — als nicht hinlänglich aufgeklärt anzusehen.

1. Das Glycogen ist von NASSE (50) zuerst bestimmt aufgefunden, in Quantitäten von 0·47 bis 0·97 % (nach der Ueberführung in Zucker bestimmt). Seine Menge hängt von Ernährungsverhältnissen, vorangegangenen Gebrauch der Muskeln und dem Alter des Fleisches ab. Zum Nachweis des Glycogens wird zerkleinertes Fleisch mit heissem Wasser ausgekocht und der Auszug nach der von BRÜCKE für die Leber angegebenen Methode durch alternirenden Zusatz von Salzsäure und Jodkaliumquecksilberjodid gefällt; auf Zusatz einer hinreichenden Menge Alkohol zu der filtrirten und eingeengten Lösung fällt das Glycogen aus.

2. Inosit ist wiederholt im Fleisch aufgefunden, wiewohl stets nur in sehr geringen Quantitäten, zuerst von SCHERER (31) im Herzfleisch des Rindes, in welchem es am reichlichsten vorzukommen scheint.

3. Die im Fleisch constant vorhandene Milchsäure ist die Paramilchsäure oder Fleischmilchsäure. Von ihrer Gegenwart hängt die saure Reaction des Fleisches ab, welche erst bei eingetretener Fäulniss der alkalischen Platz macht. Die Milchsäure ist indessen nicht ganz frei in dem wässrigen Auszug des Fleisches enthalten, wenigstens erhält man durch Ausschütteln desselben mit Aether nur einen kleinen Theil der Milchsäure. Dieselbe ist in der Fleischflüssigkeit vielmehr gebunden an Dikaliumphosphat, resp. es ist in derselben Monokaliumphosphat und Kaliumlactat vorhanden. Man kann mit demselben Recht also auch sagen, dass die saure Reaction des Fleisches auf der Gegenwart von Monokaliumphosphat beruht, welches in dem eingedampften Fleischextract oft auskrystallisirt (VALENCIENNES et FREMY (25), ASTASCHESKY) (32).

Die Quantität der Milchsäure nimmt mit dem Alter des Fleisches zunächst zu: in ganz frischem Muskelfleisch der Katze fand BÖHM nur 0·16 bis 0·35 % Milchsäure, in dem todtstarr gewordenen dagegen 0·44 bis 0·57 %. Die Milchsäure geht wahrscheinlich aus den Kohlehydraten des Fleisches hervor, doch ist über diesen Vorgang nichts Näheres bekannt. — Die Darstellung der Milchsäure gründet sich auf den leichten Uebergang der Milchsäure in Aether, wenn man die Lösung milchsaurer Salze nach starkem Ansäuern damit schüttelt.

4. Die Spuren von Glycerinphosphorsäure im Fleisch stammen aus dem Lecithin, das entweder dem Fleisch selbst eigen ist oder den in ihm enthaltenen Nerven.

5. Häufig, vielleicht constant, enthält das käufliche Fleisch Spuren von Bernsteinsäure, welche dem im physiologischen Sinne frischen Fleisch fehlt. Diese Säure entsteht erst beim Liegen des Fleisches durch Einwirkung der Spaltpilze auf das Eiweiss (eigene Beobachtung).

e) Die Aschenbestandtheile des Fleisches.

Das Fleisch der Schlachthiere hinterlässt nach BIBRA (34) zwischen 3·85 und 5·49 % des Trockengewichtes an Asche (nur für Kalbfleisch giebt derselbe Autor 7·71 % an), das Fleisch verschiedener Vögel 3·14—5·94 %. Die Fleischasche ist vielfach analysirt worden, nach der Analyse von WEBER, bei welcher auf die Herstellung der Asche besondere Sorgfalt verwendet ist, hat die Asche des Pferdefleisches folgende Zusammensetzung.

Kali (K ₂ O)	49·40	Eisenoxyd (FeO ₃)	1·00
Natron (Na ₂ O)	4·86	Chlornatrium (NaCl)	1·47
Magnesia (MgO)	3·88	Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	46·74
Kalk (CaO)	1·80	Schwefelsäure (SO ₃)	0·30.

Man sieht bei der Betrachtung sofort das enorme Ueberwiegen des Kali über die anderen Basen und der Phosphorsäure über die anderen Säuren. Von den Chloriden und dem Natron gehört noch dazu ein Theil sicher dem im Fleisch enthaltenen Blut und Lymphe an, wenn auch das Fleisch vorher durch Ausspritzen mit Wasser möglichst gereinigt war. Berechnet man wieviel Phosphorsäure die Basen zur Bindung brauchen unter Annahme von Salzen der allgemeinen Zusammensetzung R_2HPO_4 und nur für das Eisen $FePO_4$, so ergibt sich, dass dieselben 45·07 Phosphorsäure erfordern, während thatsächlich 46·74 in der Asche enthalten sind; daraus folgt, dass die Fleischasche zum grössten Theil aus secundärem Kalium- (und Natrium-) phosphat besteht, also nicht sauer, sondern alkalisch reagirt. — Die Salze gehen beim Auskochen des Fleisches nur schwierig in die Fleischbrühe über: nach Beobachtungen von KELLER (36) verlor Rindfleisch beim anhaltenden Kochen $\frac{1}{4}$ seiner Salze, während $\frac{1}{2}$ im Rückstand bleibt. Naturgemäss überwiegen im Auszug die löslichen Salze, im Fleischrückstand die unlöslichen.

Für die Zusammensetzung des Fleisches aus den angegebenen Gruppen in quantitativer Beziehung ergibt VOLT (8) folgendes Schema:

Eiweiss	18·36
Leimgebende Substanz . . .	1·64
Fett	0·90
Extractivstoffe	1·90
Asche	1·30
Feste Bestandtheile	24·10 $\frac{0}{100}$,
Wasser	75·90 $\frac{0}{100}$.

Die Elementarzusammensetzung des Fleisches, deren Kenntniss für Ernährungsversuche Werth hat, ist nach VOLT folgende:

Kohlenstoff	12·52
Wasserstoff	1·73
Stickstoff	3·40
Sauerstoff	5·15
Asche	1·30
Feste Bestandtheile	24·10 $\frac{0}{100}$.

Fettes Fleisch ist fast stets wasserärmer, so zwar, dass die Summe von Fett und Wasser nicht viel höher ist, als der Wassergehalt des mageren Fleisches allein. — Das Fleisch verschiedener Schlachtthiere zeigt nur unbedeutende Differenzen im Wassergehalt, für die Erklärung des verschiedenen Geschmacks der verschiedenen Fleischarten fehlt es von chemischer Seite an jedem Anhalt.

Da das Fleisch nur ausnahmsweise roh genossen wird, hat es ein gewisses Interesse, die chemischen Veränderungen kennen zu lernen, welche das Fleisch bei den gewöhnlichen Arten der Zubereitung erfährt, als deren Haupttypen man das Sieden in Wasser und das Braten betrachten kann. Die Veränderungen des Fleisches beim Sieden sind etwas verschieden, je nachdem man dasselbe in grösseren Stücken in siedendes Wasser einträgt oder in kaltes Wasser bringt und dieses dann zum Sieden erhitzt.

Im ersteren Fall bildet sich schnell eine Schicht von geronnenem Eiweiss an der Oberfläche des Fleisches, welche die Auslaugung und den Austritt des Fleischsaftes verhindert. Man erhält so, wenn in der Folge die Temperatur des Wassers etwas unter dem Siedepunkt gehalten wird, ein zartes saftiges Fleisch,

welches die in Wasser löslichen Bestandtheile noch zum grossen Theil enthält und sich leicht in den Verdauungssäften löst. Im zweiten Fall erfolgt eine sehr feste und dichte Gerinnung durch die ganze Dicke des Fleischstückes: das Fleisch wird hart und verliert mehr und mehr den specifischen Fleischgeschmack. Gesottenes Fleisch ist bedeutend wasserärmer als frisches, nach FORSTER (37) enthält es 40 bis 46% Trockensubstanz. LIEBIG hat aus dem Umstand, dass das ausgekochte Fleisch weniger Salze enthält, als das frische, sowie dass es mehr Phosphorsäure im Verhältniss zu den Basen enthält, wie dieses, die Folgerung abgeleitet, dass dasselbe für die Ernährung werthlos sei. Diese Anschauung, welche einen übertriebenen Werth auf die Salze legt, hat sich als vollkommen irrig erwiesen.

In ähnlicher Weise, wie beim Kochen, wird das Fleisch auch beim Braten verändert, nur kommt die Temperatur im Innern des Fleisches kaum auf 70° und das Fleisch bleibt daher weicher; ausserdem bilden sich an der Oberfläche bräunlich gefärbte Zersetzungsprodukte, welche dem Fleisch den eigenthümlichen Bratengeschmack verleihen. — Das Fleisch ist in den Verdauungssäften des Körpers bis auf einen äusserst geringen Rest vollständig löslich, auch bei Genuss ansehnlicher Quantitäten: es ist bei Weitem die vorzüglichste Form, in der das dem Körper zur Ernährung erforderliche Eiweiss aufgenommen werden kann.

DAS LIEBIG'sche Fleischextract, zur Syrupconsistenz eingedickte Fleischbrühe, hat, wie diese, keinen Nährwerth, ist als Genussmittel aber von fast demselben Werth, wie frische Fleischbrühe. Welche Bestandtheile des Fleisches der eigenthümlich belebenden Wirkung der Fleischbrühe zu Grunde liegen, ist nicht bekannt.

SALKOWSKI.

Fluor,*) F; Atomgewicht = 19; Molekulargewicht = 38.

SCHWANKHARD in Nürnberg beobachtete im Jahre 1670 zuerst, dass sich Glas mittelst Flussspath und Vitriolöl ätzen lasse, doch erst 110 Jahre später untersuchte SCHEELE (1) diese Erscheinung wissenschaftlich und fand, dass eine eigenthümliche Säure aus jenen Materialien sich bilde, welcher die ätzende Eigenschaft zukommt. Diese Säure stellten GAY-LUSSAC und THÉNARD (2) im Jahre 1808 wasserfrei dar und versuchten ohne Erfolg den in derselben vermutheten Sauerstoffgehalt abzuschneiden. AMPÈRE dagegen erklärte die Säure (1810) als sauerstofffrei und analog dem Chlorwasserstoff als zusammengesetzt aus Wasserstoff und einem

*) 1) SCHEELE, Opusc. 21, pag. 1, 242; GMELIN KRAUT's Handb. Abth. I, Bd. II, pag. 428. 2) GAY-LUSSAC u. THÉNARD, Ann. chim. phys. 69, pag. 204. 3) PRAT, Compt. rend. 64, pag. 345 u. 511. 4) DAVY, GILB. Ann. 35, pag. 452. 5) KNOX, J. pr. Ch. 9, pag. 118. 6) LOUYET, Pharm. Centralbl. 1847, pag. 321. 7) KNOX, J. pr. Ch. 20, pag. 172. 8) KÄMMERER, J. pr. Ch. 85, pag. 457. 9) PRAT, Compt. rend. 64, pag. 345, 511. 10) CILLIS, Z. f. Chem. (2) 4, pag. 660. 11) PHIPSON, J. pr. Ch. 88, pag. 63. 11a) REINSCH, N. Jahrb. Pharm. 12, pag. 1. 12) GORE, Chem. Soc. J. (2) 7, pag. 368; Berl. Ber. 1869, pag. 62; 1870, pag. 38; 1871, pag. 131. 13) VARENNE, Compt. rend. 91, pag. 989. 14) O. LÖW, Berl. Ber. 14, pag. 1144, 2440. 15) BRAUNER, Berl. Ber. 14, pag. 1944. 16) SEGUN, C. r. 54, pag. 933. 17) SALET, Ann. chim. phys. (4) 28, pag. 34. 18) BLOMSTRAND, Chemie der Jetztzeit. 19) LOUYET, J. pr. Chem. 47, pag. 104. 20) DUMAS, Ann. Ch. 113, pag. 28. 21) DE LUCA, J. pr. Ch. 85, pag. 254. 22) FRESSENIUS, Anleit. z. quantit. Analyse. Aufl. 6, pag. 431. 23) GORE, Roy. Soc. Proc. 17, pag. 256; Jahrb. 1869, pag. 225. 24) UNVERDORPEN, POGG. Ann. 7, pag. 316; DUMAS, Ann. chim. phys. (2) 31, pag. 434. 25) MARIIGNAC, Ann. Ch. Ph. 145, pag. 249. 26) BERZELIUS, POGG. Ann. 1, pag. 34. 27) DUMAS, Ann. chim. phys. (2) 31, pag. 435; FLÜCKIGER, POGG. Ann. 87, pag. 245; Ann. Ch. Ph. 84, pag. 248. 28) MARIIGNAC, Ann. Ch. Ph. 145, pag. 239.

chlorähnlichen Element, welches er $\rho\text{Phtor}\epsilon$ nannte (von $\rho\theta\acute{o}\rho\omicron\varsigma$, zerstörend), doch blieb der schon früher gebrauchte Name Fluorine, abgekürzt Fluor (von *Spathum fluoricum*, Flussspath), am meisten in Anwendung. PRAT'S (3) neuerdings ausgesprochene Vermuthung, die Fluormetalle seien sauerstoffhaltig, ist durch die Untersuchungen von FREMY und GORE widerlegt.

Ausser im Flussspath, welcher ein oft sehr reines Calciumfluorid, CaF_2 , darstellt und ziemlich häufig in grossen Mengen gefunden wird, kommt das Fluor auch als Bestandtheil vieler anderer Mineralien vor, von welchen besonders der in Grönland bergmännisch gewonnene Kryolith (Aluminium-Natriumfluorid) von Wichtigkeit ist. Apatit und andere Phosphorite, Fluocerit, Amblygonit, Wawellit, Lepidolith, Topas, Amphibol, Amianth, Apophyllit, Magnesia- und Kaliglimmer etc. enthalten geringe Mengen an Fluor. Auch in den Knochen und speciell im Email der Zähne wurde es gefunden, ebenso im Blut und im Gehirn. In manchen Pflanzenarten, in Steinkohlen, ja sogar im Wasser des Rheines und der Seine und in manchem Trinkwasser konnte Fluor nachgewiesen werden.

So verbreitet das Fluor in der Natur ist und so leicht grosse Mengen seiner Verbindungen zu erhalten sind, so besitzen wir doch über die Eigenschaften jenes Elementes nur höchst unvollkommene Kenntnisse.

An Versuchen, das Fluor aus seinen Verbindungen rein abzuscheiden, hat es zwar nicht gefehlt, aber die erhaltenen Resultate sind z. Th. so widersprechend, dass es scheint, als sei das Element überhaupt noch nie isolirt beobachtet worden.

DAVY (4) versuchte zuerst Fluor durch Ueberleiten von Chlorgas über erhitztes Fluorsilber darzustellen, doch erhielt er ein Gas, das allem Anscheine nach Sauerstoff war. Da der Versuch in einer Glasröhre ausgeführt worden war, welche sich angeätzt zeigte, so glaubte DAVY des Fluor habe sich mit den Glasbestandtheilen verbunden und aus ihnen Sauerstoff frei gemacht. Bei Wiederholung des Versuches in einem Platinapparat wurde Fluorplatin gebildet, aber kein freies Fluor erhalten. Hiernach schien die leichte Angreifbarkeit von Glas und Platin durch das Fluor Ursache der Misserfolge zu sein und DAVY schlug vor, Gefässe aus Flussspat zu verwenden. KNOX (5) und LOUYET (6) führten diesen Vorschlag aus, indess ohne die Natur des erhaltenen Gases zweifellos feststellen zu können. KNOX beobachtete ein gelbgrünes, Glas stark ätzendes Gas, während LOUYET das Gas farblos nennt und anführt, dass es Glas nicht oder nur schwach angreife, dagegen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetze und einen eigenthümlichen Geruch besitze. Auch durch Electrolyse der Fluorwasserstoffsäure hat KNOX Fluor abzuscheiden versucht, indess scheint das erhaltene Gas, welches farblos war, keine bleichenden Eigenschaften besass und Gold und Platin nicht angriff, gerade aus diesen Gründen kein Fluor gewesen zu sein.

Durch Zerlegung von Fluorsilber mittelst Jod erhielt KÄMMERER (8) ein farbloses, Quecksilber nicht angreifendes Gas, das von Kalilauge absorbt wurde. PRAT (9) gab an, aus Fluorkalium, Braunstein und Salpeter ein Gemenge von Fluor mit Sauerstoff erhalten zu haben, doch konnte CILLIS (10) bei Wiederholung dieses Versuches nur Sauerstoff erhalten. PHIPSON (11) und GORE (12) liessen Chlor auf Fluorsilber einwirken, REINSCH (11a) verwandte Kryolith, Bleisuperoxid und Natriumpyrosulfat. Nach dem letzteren Verfahren wurde ein farbloses, nach salpetriger Säure riechendes Gas erhalten, welches bleichende Eigenschaft besass und ein Gemenge von Sauerstoff (ozonhaltig?) mit Fluor gewesen sein soll. Bleisuperoxyd ist oft bleinitrathaltig.

L. VARENNE (14) beobachtete, dass beim Erhitzen von Ammoniumbichromat mit Flusssäure lebhaft Gasentwicklung eintritt (Stickstoff? Ref.), während gleichzeitig das Platingefäss angegriffen wird und ein eigenthümlicher Geruch auftritt, welcher wohl dem Fluor zuzuschreiben sei. Ebenso ist O. Löw (14) der Ansicht, dass der schon von vielen Forschern beobachtete, chlorähnliche Geruch,

welchen der violettschwarze Flussspath von Wösendorf beim Zerschlagen zeigt, von freiem Fluor herrühre. Es zeigte sich nämlich, dass beim Verreiben des Minerals mit verdünnter Kalilauge eine Indigo bleichende Lösung erhalten wird; auch hinterliess ammoniakhaltiges Wasser, mit welchem 1 Kilo des Minerals während des Zerreibens in Berührung war, nach dem Eindampfen mit etwas Natriumcarbonat einen Rückstand, welcher mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, Glas ätzende Dämpfe abgab. Controlversuche, welche mit nicht riechendem Flussspath angestellt wurden, liefern nur ganz unbedeutende Glas-ätzungbeobachtung, welche auf die nicht völlige Unlöslichkeit des Fluorcalciums in Ammoniakwasser zurückgeführt werden muss. Löw hält es für fast zweifellos, dass das in jener Flusspathvarietät vorkommende Cer die Ursache der Fluorabspaltung ist, indem ein ursprünglich vorhandenes, höheres Cerfluorid in Fluorid und Fluor dissociirt wurde.

In der That tritt nach BRAUNER (15) beim Erhitzen von Certetrafluorid, sowie von Bleitetrafluorid ein starker, chlorähnlicher Geruch auf.

Es ist keine Frage, dass die Eigenschaften des isolirten Fluors grosse Aehnlichkeit haben müssen mit denjenigen des Chlors, doch sind die bis jetzt vorliegenden Angaben derart widersprechend, dass es scheint, als sei das Fluor überhaupt noch nicht in annähernd reinem Zustand abgeschieden worden.

Elektrische Funken, welche in Silicium- und Borfluoridgas überspringen, zeigen nach SEGUIN (16) im Spectralapparat eine gemeinsame blaue Linie, welche wohl dem Fluor zuzuschreiben ist. SALET (17) erwähnt 3 dem Fluor zugehörige Linien, von welchen eine aus 3 feineren Linien zusammengesetzt erscheint.

Ebenso wie Chlor und Brom wird das Fluor in fast allen Verbindungen als einwerthig angesehen; doch hat BLOMSTRAND (18) wegen der Existenz saurer Salze des Fluorwasserstoffs das Fluor als bivalent angenommen und sein Atomgewicht verdoppelt.

Das Atomgewicht des Fluors wurde aus den Fluormetallen abgeleitet. LOUVET (19) fand 19.19 und 18.99, DUMAS (20) 18.96 und DE LUCA (21) 18.96, also rund 19.

Zur Erkennung des Fluors in seinen Verbindungen bedient man sich in der Regel der Eigenschaft der Fluoride mit concentrirter Schwefelsäure Fluorwasserstoffgas zu entwickeln, dessen Vorhandensein durch seine Eigenschaft, Glas zu ätzen, leicht festgestellt werden kann. Die zu prüfende Substanz wird in gepulvertem Zustand in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und letzterer hierauf mit einem Uhrglas oder Glasplättchen bedeckt, welches auf der unteren Seite grösstentheils mit Wachs überzogen ist und nur an einigen durch Gravirung vom Wachs befreiten Stellen blossliegt. Der Boden des Tiegels ist einige Male schwach zu erwärmen. Nach Verlauf mehrerer Stunden wird das Glas abgenommen und die Wachsschicht mit Terpentinöl entfernt. War Fluor in der Substanz, so zeigen sich die nicht von Wachs geschützten Stellen der Glasfläche matt geätzt, was durch Behauchen noch besser zu erkennen ist.

Enthält die auf Fluor zu prüfende Substanz relativ viel Kieselsäure, so misslingt der erwähnte Versuch, da sich Siliciumfluorid bildet, welches das Glas nicht ätzt. In diesem Fall erhitzt man das Gemenge in einem Glaskölbchen und leitet das auftretende Gas in etwas Wasser, mit welchem sich vorhandenes Siliciumfluorid zu Siliciumfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure umsetzt. Letztere scheidet sich als gallertartiger Niederschlag ab. Das Filtrat giebt nach dem Concentriren

mit der Lösung eines Kaliumsalzes einen weissen, aus Kieselfluorkalium bestehenden Niederschlag.

Schwierig ist die genaue quantitative Bestimmung des Fluors in seinen Verbindungen.

Aus löslichen, neutralen Fluoriden fällt man das Fluor durch Chlorcalcium als unlösliches Fluorcalcium, indem man nach Zusatz jenes Reagenzes in einer Platinschale bis zum Kochen erhitzt, dann den Niederschlag decantirt, filtrirt und nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser trocknet, glüht und wägt.

Ist die ursprüngliche Lösung sauer, so ist sie mit Natriumcarbonat zu neutralisieren, nicht mit Ammoniak. Zeigt sich hierbei Ammoniakgeruch, so ist das Ammoniak durch Erhitzen auszutreiben.

Der Gehalt der wässrigen Flusssäure an Fluorwasserstoff kann durch Titiren mit Normalalkali bestimmt werden, wenn die Säure rein war, anderenfalls wird ein Ueberschuss von Natriumcarbonat zugefügt, zum Sieden erhitzt und hierauf mit Chlorcalciumlösung ausgefällt. Der ausgewaschene und geglühte Niederschlag enthält ausser Fluorcalcium natürlich auch Calciumcarbonat, welches letztere durch Zusatz von Essigsäure und Ausziehen des auf dem Wasserbade zur Trockne gebrachten Produktes mit heissem Wasser entfernt wird. Das ungelöst bleibende Calciumfluorid wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und nach dem Glühen gewogen.

In unlöslichen Verbindungen kann man zuweilen den Fluorgehalt indirekt ermitteln, indem man die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt und den zur Trockne verdampften und geglühten Rückstand wägt. Derselbe enthält das Metall als Sulfat gebunden. Aus seinem Gewicht wird das Gewicht des Metalls berechnet und durch Abziehen dieser Zahl von dem Gewicht der ursprünglichen Substanz die Menge des Fluors ermittelt. Aluminiumfluorid hinterlässt beim Zerlegen mit Schwefelsäure und starkem Glühen kein Sulfat, sondern reines Aluminiumoxyd, aus dessen Gewicht man die Metallmenge zu berechnen hat.

Giebt die unlösliche Fluorverbindung beim Erhitzen flusssäurehaltigen Wasserdampf ab (liefert die Substanz also beim Erhitzen in einem engen Probirröhrchen einen sauer reagirenden Wasserbeschlag), so wird zuerst durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure das Gesamtgewicht Fluor + Wasser bestimmt, dann aber in einer anderen Substanzprobe das Wasser allein, indem man die Probe in einem Retörtchen mit frisch geglühtem Bleioxyd überdeckt, das gefüllte Gefäss wiegt und den nach dem Glühen eingetretenen Gewichtsverlust bestimmt. Die Differenz beider Resultate giebt die Menge des Fluors.

In manchen unlöslichen Fluormetallen kann das Fluor auch dadurch bestimmt werden, dass man die Substanz durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium-Kalium aufschliesst und in der wässrigen Lösung der Schmelze das Fluor als Fluorcalcium fällt. Starkes Glühen ist zu vermeiden, da sonst Verlust an Fluorid eintritt.

In allen durch concentrirte Schwefelsäure vollständig zerlegbaren Verbindungen kann das Fluor auch in Siliciumfluorid überführt und als solches bestimmt werden.

FRESENIUS (22) hat hierfür eine Verfahrensweise ermittelt, welche jedoch nur bei sehr präcisem Einhalten aller Vorschriften gelingt, dann aber die genauesten Resultate liefert. Die Fluorverbindung wird mit fein zerriebenem, ausgeglühtem Quarz gemengt und in einem trocknen Luftstrom mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt. Das entweichende Siliciumfluorid passirt zu seiner Reinigung ein System von U-Röhren und gelangt in ebensolchen halb mit Natronkalk und

halb mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllten und gewogenen Röhren zur Absorption. Die detaillirte Beschreibung des bei diesem Verfahren nothwendigen Apparates und der mannigfaltigen Vorsichtsmaassregeln ist aus der citirten Quelle zu ersehen.

Fluorwasserstoff, HF1 (Flusssäure).

Die glasätzende Wirkung der aus einem Gemisch von Flussspath + Schwefelsäure aufsteigenden Dämpfe wurde, wie erwähnt, im Jahre 1670 von SCHWANKHARD zuerst beobachtet, die Natur der Verbindung als einer Haloidwasserstoffsäure aber von AMPERE festgestellt.

Im vollkommen wasserfreien Zustand lässt sich die Fluorwasserstoffsäure nach der Methode von GORE (22) durch Erhitzen des entwässerten sauren flusssäuren Kaliums, $KF1 \cdot HF1$ oder KHF_2 , erhalten. Die Destillation muss in einer Platinretorte, die mit einer durch Eis oder Kältemischung gekühlten Platinkühlröhre verbunden ist, vorgenommen werden. Natürlich muss auch die Vorlage aus Platin sein. Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure kann auch durch Einwirkung trocknen Schwefelwasserstoffgases auf Fluorblei erhalten werden.

Die reine, wasserfreie Flusssäure ist eine bei 19.44° siedende, farblose Flüssigkeit, welche an feuchter Luft stark raucht. Bei niederer Temperatur, selbst bei -34.5° erstarrt sie nicht und besitzt bei 12.78° das spec. Gew. 0.9879 (verglichen mit Wasser von derselben Temperatur). Auf der Haut erzeugt die wasserfreie Säure schwer heilende Blasen und Geschwüre, und auch ihr Dampf ist äusserst ätzend und bewirkt eingeathmet den Tod.

Im vollkommen wasserfreien Zustand greift Fluorwasserstoff das Glas nicht an, aber sofort, wenn sie etwas Feuchtigkeit, z. B. aus der Luft, aufgenommen hat. Sie muss in starkwandigen, mit aufgeschraubtem Stopfen versehenen Platinflaschen aufbewahrt werden.

Das Verhalten gegen Reagentien ist im Allgemeinen demjenigen der wasserfreien Chlorwasserstoffsäure ähnlich. Manche Chloride werden durch die Flusssäure zersetzt, Alkalibichromat liefert blutrothe Dämpfe von Chromylfluorid, und organische Substanzen, wie Kork, Holz, Papier werden von der wasserfreien Flusssäure verkohlt, Paraffin widersteht ihr indess.

In nicht ganz wasserfreiem Zustand gewinnt man die Flusssäure am bequemsten durch Zerlegung von gepulvertem Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure in einer Bleiretorte, welche mit einer bleiernen Vorlage in Verbindung steht. Es ist soviel Schwefelsäure anzuwenden, dass das Gemenge noch flüssig, nicht dickschlammig erscheint, denn im letzteren Fall wird der Retorteninhalt während der Operation fest und das Bleigefäss kann schmelzen. Die Vorlage muss durch Eis gekühlt werden; in derselben verdichtet sich die nur wenig Wasser enthaltende Säure, welche etwa 1.06 spec. Gew. hat und sich beim Verdünnen mit Wasser bedeutend erhitzt. Eine derartige Säure enthält oft Spuren von Schwefelsäure, manchmal aber auch ziemlich viel Schwefelwasserstoff oder suspendirten Schwefel, welcher aus Schwefelmetallen stammt, die im Flussspath häufig enthalten sind.

Der Schwefelwasserstoffgehalt kann durch Stehenlassen der Säure an der Luft beseitigt werden.

Zur Herstellung reiner, wenn auch verdünnter Fluorwasserstoffsäure kann der von BRIEGLER (Ann. Ch. Pharm. 111, pag. 380) vorgeschlagene Apparat dienen. Derselbe besteht aus einer Bleiretorte, deren Hals in eine einem Exsiccator ähnliche bleierne Vorlage mündet. Nach Wegnahme des Bleideckels derselben wird

eine mit etwas Wasser gefüllte Platinschale in die Vorlage gestellt und dann der Deckel, welcher ein Gasableitungsrohr enthält, geschlossen. Die aus der Retorte in die Vorlage gelangenden Flusssäuredämpfe lösen sich im vorgelegten Wasser. Hierdurch wird erreicht, dass weder Bleifluorid noch übergespritzter Retorteninhalt in das Produkt gelangt. Zur Darstellung reiner, starker Flusssäure empfahl LUBOLDT (J. pr. Ch. 76, pag. 330) den Flussspath durch Kryolith zu ersetzen.

Ist der verwendete Flussspath quarz- oder silicathaltig, so mischt sich etwas Siliciumfluorwasserstoff der Flusssäure bei, was sich dadurch erkennen lässt, dass eine Probe der Säure mit etwas Kaliumsalzlösung eingedampft, einen in Wasser nicht klar löslichen Rückstand hinterlässt. Zur Entfernung der Kieselflusssäure fügt man etwas Fluorkalium hinzu, giesst vom niederfallenden Kieselfluorkalium ab und destillirt die Säure abermals und zwar in einem Platinapparat.

Auch die wässrige Flusssäure raucht an der Luft und zwar um so mehr, je concentrirter sie ist. Wird eine verdünnte Säure der Destillation unterworfen, so concentrirt sie sich nach ROSCOE je nach dem Barometerstand bis zu einem Gehalt von 32·2—32·4% HFl. Wird dagegen eine höchst concentrirte Säure erhitzt, so verliert sie Fluorwasserstoff, bis ihr Gehalt 36—38% HFl beträgt. Stellt man sie dann noch einige Zeit neben Kalk unter eine Glocke, so sinkt ihre Concentration auf 32·5—32·7%.

Die Flusssäure findet zum Glasätzen ausgedehnte Verwendung. Die Gegenstände werden mit Kupferstecherfirniß überzogen, und das Glas an den zu ätzenden Stellen bloss gelegt; dann setzt man den Gegenstand in einem bleiernen Kasten den Dämpfen aus, welche sich aus einem Gemisch von Flussspath und Schwefelsäure entwickeln oder man giesst direkt auf den Aetzgrund wässrige Flusssäure oder einen Brei aus Flussspath und Schwefelsäure.

Verbindungen des Fluors mit Sauerstoff sind bis jetzt nicht bekannt. —
Fluoride des Arsens.

Wenn ein Gemenge von gleichen Theilen Arsenigsäure-Anhydrid und Flussspath mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einer bleiernen Retorte erhitzt wird, so destillirt Arsenotrifluorid, AsFl_3 , als an der Luft rauchende farblose Flüssigkeit, welche bei 63° siedet und das spec. Gew. 2·7 besitzt (24).

Die Verbindung erzeugt auf der Haut schmerzhaftige Wunden und zerfällt mit Wasser in Berührung gebracht unter Bildung von arseniger Säure und einer nicht näher bekannten Arsenfluorwasserstoffsäure.

Arsenpentafluorid, AsFl_5 , ist nur in Verbindung mit Fluorkalium bekannt; ebenso ein Arsenoxyfluorid, AsOFl_3 (MARIGNAC) (25).

Antimontrifluorid, SbFl_3 .

Wenn eine Lösung von Antimonoxyd in Flusssäure bei 70—90° verdunstet, so hinterbleibt Antimontrifluorid in durchsichtigen, rhombischen Krystallen (26).

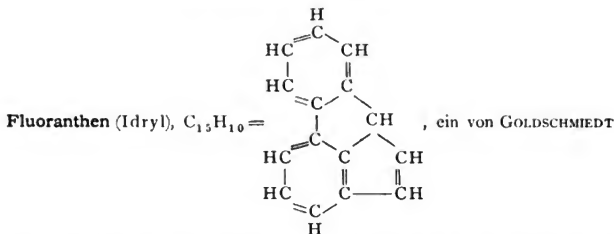
Dieselben sind zerfliesslich, rauchen aber nicht an der Luft und lösen sich klar in Wasser.

Beim Eindampfen dieser Lösung scheidet sich jedoch ein weisses Pulver aus, welches wahrscheinlich ein Antimonoxyfluorid ist.

Das Antimonfluorid verbindet sich mit den Fluoriden des Kaliums, Natriums, Lithiums und Ammoniums zu Doppelfluoriden (27).

Antimonpentafluorid, SbFl_5 , wird durch Auflösen von Antimonsäure in Flusssäure und Eindampfen der Lösung als amorphe gummiartige Masse erhalten. Die Verbindung bildet mit Alkalimetallfluoriden nur schwierig krystallisirbare Doppelsalze (MARIGNAC) (28).

HEUMANN.



(3) einerseits und von FITTIG und GEBHARD (1) andererseits entdeckter Kohlenwasserstoff, findet sich im Stupp und Stuppfett (s. unten), sowie im Steinkohlentheer.

Zur Isolirung des Kohlenwasserstoffs aus Stupp oder Stuppfett werden die in diesen Materialien enthaltenen Kohlenwasserstoffe in Pikrinsäureverbindungen übergeführt und als solche durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt (3, 5).

Bei Verarbeitung des Steinkohlentheers findet sich das Fluoranthen in den festen Antheilen als Begleiter des Pyrens neben kleinen Mengen von Phenanthren und einigen anderen Kohlenwasserstoffen. Das Kohlenwasserstoffgemenge wird behufs Darstellung des Fluoranthens am besten der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Das lästige Stossen verhindert man durch Einwerfen einiger kleinen Stücke von ausgeglühtem Sandstein. Bei 60 Millim. Druck ist die Hauptmenge des Fluoranthens in dem bei 240—250° siedenden Antheile enthalten (Pyren kocht bei 60 Millim. Druck bei 260°). Man löst ihn in Alkohol und versetzt heiss mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure. Es krystallisirt Pyrenpikrinsäure aus und die Hauptmenge des Fluoranthens findet sich, je nach der Concentration der Lösung, im Niederschlag oder in der davon abfiltrirten Flüssigkeit. Man gewinnt nun einerseits durch Abdestilliren eines Theils der Mutterlauge, andererseits durch Umkrystallisiren des Niederschlags aus Alkohol die in diesem leichter löslichen Antheile und sammelt dieselben für sich, wenn ihr Schmelzpunkt wesentlich niedriger als der der Pyrenpikrinsäure (222°) liegt. Nachdem man dieselben sodann noch so lange aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisirt hat, als sich noch Pyrenpikrinsäure abscheiden lässt, zersetzt man sie durch Ammoniak. Der Kohlenwasserstoff wird nun durch Umkrystallisiren aus Alkohol so weit als möglich von Pyren befreit, dann wieder mit Pikrinsäure verbunden und diese Verbindung umkrystallisirt. Durch in dieser Weise fortgesetzte abwechselnde Krystallisation des Kohlenwasserstoffes für sich oder in Form der Pikrinsäureverbindung erhält man ihn rein (1, 2).

Fluoranthen ist in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol, Chloroform leicht löslich und krystallisirt aus conc. alkoholischer Lösung in dünnen Nadeln, aus verdünnter in glänzenden, farblosen, monoklinen Tafeln. Schmp. 109°. Sublimirt in flachen Nadeln und siedet unter 60 Millim. Druck bei 250—251°, unter einem Druck von 30 Millim. bei 217° (1, 2, 3).

Fluoranthen liefert bei der Einwirkung von Chlor, Brom und conc. Schwefelsäure Substitutionsprodukte, bei der Oxydation mit Chromsäure Fluoranthenchinon und Diphenylenketoncarbonsäure und bei der Reduction ein Dihydrür und ein Octohydrür (s. unten).

*) 1) FITTIG u. GEBHARD, Ber. 10, pag. 2141; Ann. 193, pag. 142. 2) FITTIG u. LIEPMANN, Ann. 200, pag. 1. 3) GOLDSCHMIEDT, Ber. 10, pag. 2022. 4) GOLDSCHMIEDT, Wiener Monatsh. 1, pag. 221. 5) GOLDSCHMIEDT u. v. SCHMIDT, Monatsh. 2, pag. 1. 6) DUMAS, Ann. 5, pag. 16; SCHRÖTTER, Ann. 24, pag. 336; LAURENT, Ann. chim. et phys. (2) 66, pag. 143; BÜDECKER, Ann. 52, pag. 100. 7) GOLDSCHMIEDT, Ber. 11, pag. 1578; Jahresber. 1879, pag. 365.

Fluoranthenpikrinsäure, $C_{15}H_{10} + C_6H_3(NO_2)_3O$, krystallisirt, wenn die heissen alkoholischen Lösungen der Bestandtheile gemengt werden, beim Erkalten in röthlichgelben, langen Nadeln, welche sich aus heissem Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen, durch Kochen mit Wasser jedoch zersetzt werden. Schmp. 184° (1, 3).

Fluoranthendihydrür, $C_{15}H_{12}$, entsteht beim Erhitzen von Fluoranthen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 180° , sowie wenn dasselbe längere Zeit in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt wird. — Schmp. 76° . Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und verbindet sich mit Pikrinsäure zu einer in gelben bis rothen Nadeln krystallisirenden, bei 186° schmelzenden Verbindung (4).

Erhitzt man Fluoranthen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf $240-250^\circ$, so entsteht

Fluoranthenoctohydrür, $C_{15}H_{18}$, eine bei ca. $309-311^\circ$ siedende, mit den Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit, welche mit Pikrinsäure eine lose Verbindung eingeht (4).

Trichlorfluoranthen, $C_{15}H_7Cl_3$, scheidet sich ab, wenn man eine Lösung von Idryl in Chloroform mit Chlor behandelt. Zur Reinigung wird es mit viel Alkohol ausgekocht. — Sehr schwer in Alkohol, leichter in Benzol, ziemlich in Schwefelkohlenstoff und Xylol lösliche, dagegen in Aether unlösliche Nadelchen, über 300° schmelzend (4).

Dibromfluoranthen, $C_{15}H_9Br_2$, entsteht als krystallinischer Niederschlag, wenn zu einer Lösung von Fluoranthen in Schwefelkohlenstoff tropfenweise Brom im Ueberschuss gesetzt wird. Durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Schwefelkohlenstoff gereinigt, bildet es gelblichgrüne, in Alkohol, Aether und Eisessig sehr schwer lösliche Nadeln vom Schmp. $204-205^\circ$ (1). Wird dagegen der Kohlenwasserstoff in Eisessiglösung mit Brom behandelt, bis die Farbe des letzteren auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht mehr verschwindet, so erhält man neben Dibromfluoranthen

Tribromfluoranthen, $C_{15}H_7Br_3$. Der sich ausscheidende Körper wird durch Auskochen mit grossen Mengen siedenden Alkohols und Umkrystallisiren aus Xylol vom Dibromid befreit. — Gelbe, weiche, in allen Lösungsmitteln noch schwieriger als die entsprechende Chlorverbindung lösliche Nadeln, welche bei 345° noch nicht schmelzen (4).

Trinitrofluoranthen, $C_{15}H_7(NO_2)_3$, scheidet sich in Form gelber, bei 300° noch nicht schmelzender Nadeln ab, wenn Fluoranthen in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure eingetragen und schliesslich zur Lösung erwärmt wird. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich (1).

Fluoranthendisulfosaures entsteht, wenn der fein zerriebene Kohlenwasserstoff mit seinem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird. — Braungelber, sich bereits unter 100° theilweise zersetzender Syrup.

Fluoranthendisulfosaures Kalium, $C_{15}H_9(SO_2K)_2 + H_2O$. In Alkohol löslich. Verliert sein Wasser bei 100° .

Bariumsalz, $C_{15}H_9(SO_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Mikrokrystallinisch, in Wasser ziemlich leicht, weniger in Alkohol löslich. Verliert sein Wasser bei 250° .

Calciumsalz, $C_{15}H_9(SO_2)_2Ca + 4H_2O$. Verliert sein Wasser bei 250° .

Cadmiumsalz, $C_{15}H_9(SO_2)_2Cd + 2\frac{1}{2}H_2O$. Mikrokrystallinisch. Verliert sein Wasser bei 180° (4).

Fluoranthenchinon, $C_{15}H_8O_2$, entsteht bei der Oxydation von Fluoranthen mit Chromsäure in Eisessiglösung, sowie mit saurem, chromsaurem Kalium und Schwefelsäure.

Man mischt eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig mit einer nicht zu concentrirten essigsäuren Chromsäurelösung. Die Einwirkung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur. Man erwärmt zum Schlusse ein wenig und giesst die Masse in Wasser, wodurch das Chinon gefällt wird (3).

Oxydirt man Fluoranthen mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, so erhält man bei vorsichtig geleiteter Einwirkung das Chinon neben Diphenylketoncarbonsäure (s. unten), bei energischer Oxydation nur diese Säure, da das Chinon dabei vollständig zerstört wird. — Behandelt man Fluoranthen (2 Thle.) mit saurem chromsaurem Kalium (10 Thle.) und Schwefelsäure (15 Thle. concentrirter Säure, welche mit dem 3fachen Volum Wasser verdünnt werden), so erhält man die Produkte der Oxydation in Form einer zusammengeballten bräunlichen Masse. Man trennt dieselben, indem man die Säure mit kohlensaurem Natrium auszieht und den Rückstand mit Alkohol behandelt, der das Chinon neben unzersetztem Kohlenwasserstoff aufnimmt. Es bleibt ein chromhaltiger Körper zurück, welchem man nach dem Behandeln mit Salzsäure mit Hilfe von kohlensaurem Natron noch eine kleine Menge Säure entziehen kann. Dem erwähnten, in Alkohol löslichen Antheil der Produkte der Oxydation wird das Chinon durch Behandeln mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium entzogen. Salzsäure fällt aus dieser Lösung das entsprechende Hydrochinon, welches durch Eisenchlorid leicht in das Chinon übergeführt wird (1). Das Chinon wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig gereinigt.

Das Fluoranthenchinon krystallisirt in kleinen, rothen Nadeln (1, 3) und ist sublimirbar (3). Schmp. 188° . In Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich. Bei energischer Oxydation liefert es keine Diphenylketoncarbonsäure (s. unten), sondern wird vollständig zerstört (2). Mit Kalilauge von 1:3 spec. Gew. zusammengebracht, verwandelt es sich in eine schmutziggrüne, flüssige Masse. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert es Diphenyl (3). Mit Fluoranthen bildet es eine lose, aus Alkohol in langen, flachen, rubinrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{15}H_8O_2 + 2C_{15}H_{10}$, welche constant bei 102° schmilzt und bereits durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol theilweise in ihre Bestandtheile zerlegt wird (2).

Diphenylketoncarbonsäure*, $C_{14}H_8O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_5 - COOH \end{matrix}$ (2, 3), wird den

Produkten der Oxydation von Fluoranthen durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure (s. unter Fluoranthenchinon) durch kohlensaures Natrium entzogen.

Da die Diphenylketoncarbonsäure gegen weitere Oxydation durch Chromsäure sehr widerstandsfähig ist, so kann man sie sehr vortheilhaft aus den unreinen, pyrenhaltigen Antheilen des Steinkohlentheers, wie sie zur Darstellung des Fluoranthens dienen (s. oben), direkt gewinnen. Man behandelt vorsichtig 100 Grm. des Kohlenwasserstoffgemenges mit 600 Grm. saurem chromsaurem Kalium und einem kalten Gemisch von 1000 Grm. conc. Schwefelsäure und dem fünffachen Volum Wasser. Den Produkten der Oxydation wird mit kohlensaurem Natrium die entstandene Säure entzogen und der Rückstand weiterer Oxydation unterworfen (2).

Die durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Säure wird durch Kochen mit Wasser und kohlensaurem Baryum in das Baryumsalz übergeführt und dieses unter Zusatz von Thierkohle einmal umkrystallisirt. Die wieder abgeschiedene Säure reinigt man vollständig durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol.

Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Lange, orangerothe Nadeln vom Schmp. $191-192^\circ$. Liefert bei der

Destillation Diphenylketon, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 - CO \end{matrix}$, bei der Reduction mit Natriumamalgam

* In Betr. einer mit dieser Diphenylketoncarbonsäure isomeren Säure vergl. d. Art. Reten.

Fluorensäure und beim Erhitzen mit Zinkstaub Fluoren (s. diesen Art.). Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in Isodiphenensäure (s. Bd. III, pag. 330) über (1, 2).

Diphenylenketoncarbonsaures Baryum, $(C_{14}H_7O_2)_2Ba + 4H_2O$. Schwer löslich in Wasser, in heissem leichter als in kaltem. Schwach gefärbte Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 150° abgeben.

Calciumsalz, $(C_{14}H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$. Kleine, gelbe, in heissem Wasser nicht leichter als in kaltem lösliche Nadeln. Verliert sein Wasser bei 250° .

Silbersalz, $C_{14}H_7O_2Ag$. In Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag (1).

Nitrodiphenylenketoncarbonsäure, $C_{14}H_7(NO_2)O_3$. Diphenylenketoncarbonsäure wird mit rauchender Salpetersäure gelinde erwärmt. — Krystallisirt aus Alkohol in goldgelb gefärbten Nadeln vom Schmp. $245-246^\circ$.

Nitrodiphenylenketoncarbonsaures Baryum, $(C_{14}H_6NO_3)_2Ba + 4H_2O$. Hellgelbe, selbst in siedendem Wasser schwer lösliche Nadeln (2).

Fluoranthennomonocarbonsäure, $C_{15}H_9(COOH)$. Fluoranthendisulfosaures Kalium (s. oben) wird mit dem gleichen Gewicht Cyankalium destillirt und das entstandene Cyanür durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt. Daneben entsteht ein in Alkalien unlöslicher, in Blättchen vom Schmp. 246° krystallisirender Körper $(C_{30}H_{20}O_2?)$.

Gelblichweisse, bei 165° schmelzende, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flocken, welche bei der Destillation mit Kalk Fluoranthlen liefern (4).

Silbersalz, $C_{16}H_9O_2Ag$. In Wasser nicht ganz unlösliche Fällung (4).

Anhang.

Idrialin, $C_{80}H_{54}O_2$ (6), ist der Hauptbestandtheil des im Quecksilbererz von Idria vorkommenden Idrialits. Man gewinnt das Idrialin aus dem Mineral durch Destillation im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom oder durch Ausziehen mit Lösungsmitteln (Amylalkohol, Terpentinöl, Xylol) und reinigt es durch Umkrystallisiren aus siedendem Xylol. — Blättchen. Das reine Idrialin lässt sich ohne erheblichen Verlust in einem indifferenten Gasstrom destilliren. Mit rauchender Schwefelsäure liefert es eine Sulfosäure. Beim Behandeln mit Brom erhält man zwei gebromte Idrialine. $C_{80}H_{42}Br_{18}O_2$ entsteht beim Kochen mit Brom in Eisessiglösung am Rückflusskühler und bildet ein in heissem Chloroform oder Benzol leicht lösliches, rothgelbes Pulver. — $C_{80}H_{36}Br_{18}O_2$ bildet sich beim Behandeln von Idrialin mit Brom und Wasser. Gelbe, schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in kaltem Chloroform und Benzol lösliche Masse.

Nitroderivate. $C_{80}H_{43}(NO_2)_{11}O_2$ entsteht, wenn man Idrialin mit siedender Salpetersäure behandelt, als ein gelbes bis rötliches Pulver, welches in Wasser nicht, in Alkohol spurenweise, dagegen in Benzol und Chloroform löslich ist. Rauchende Salpetersäure bildet den Körper $C_{80}H_{34}(NO_2)_{16}O_4$, welcher in Wasser nicht, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig etwas und reichlich in heisser, concentrirter Schwefelsäure löslich ist, woraus er in hellgelben Flocken durch Wasser ausfällt.

Oxydation des Idrialins. Wird Idrialin mit Chromsäure in Eisessiglösung in der Wärme oxydirt, so erhält man einen Körper $C_{80}H_{46}O_{10}$, welcher, aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt, eine dunkelrothe Farbe besitzt, sich in Schwefelsäure violettroth löst, in Wasser spurenweise, in heissem Eisessig und Chloroform leicht, weniger in Alkohol und Benzol löslich ist und bei 190° schmilzt. Daneben entsteht ein saurer Körper vom Schmp. 62° , welcher ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure zu sein scheint, sowie zuweilen noch ein dritter Körper, $(C_{80}H_{46}O_{10}$ oder $C_{80}H_{44}O_9?)$ (7).

Stupp. Bei der hüttenmännischen Bearbeitung der Quecksilbererze findet sich in den Condensationskammern ausser dem metallischen Quecksilber ein Nebenprodukt, der Stupp, in dessen alkoholischen Auszügen kleine Mengen Fluoranthlen, ferner Pyren, Phenanthren, Anthracen und wahrscheinlich auch Chrysen enthalten sind. Der Stupp bildet eine schwarze, weiche Masse und enthält noch grosse Quantitäten Quecksilber, welches zum Theil durch mechanische Behandlung daraus gewonnen wird, zum Theil durch nochmalige Destillation. Es finden sich dann in den Condensationskammern ausser Quecksilber und staubförmigem Stupp auch Klumpen

einer zähen, schmierigen Masse, welche den Namen Stuppfett führt. Das Stuppfett hat ungefähr folgende Zusammensetzung: Chrysen 0.1%, Pyren 20%, Fluoranthren 12%, Anthracen 0.1%, Phenanthren 45%, Diphenyl 0.5%, Acenaphthen 0.003%, Naphtalin 3%, Methylnaphtalin 0.005%, Aethylnaphtalin 0.003%, Diphenylenoxyd 0.3%, Chinolin 0.003%, mineralische Bestandtheile 0.5% (3. 5).

RÜGHEIMER.

Fluoren*) (Diphenylenmethan), $(1) \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 & (2) \\ | & \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 & (2) \end{matrix} \text{CH}_2$, ist im Steinkohlentheer enthalten (1) und kann daraus dargestellt werden, indem man die vom rohem Naphtalin und Anthracen abgegossenen Theeröle der gebrochenen Destillation und den bei 300—310° siedenden Antheil der fractionirten Krystallisation, am besten aus Eisessig, unterwirft (2). Man kann auf diese Weise aus diesem Antheile ausser Fluoren (Schmp. 112—113°) noch drei andere Kohlenwasserstoffe, welche resp. bei 118°, 124° und 200° schmelzen, isoliren (3). Das Fluoren wurde aus dem Steinkohlentheer zuerst von BERTHELOT (1) dargestellt und von BARBIER genauer untersucht (2).

FITTIG (2) erhielt es bei der Destillation von Diphenylenketon, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{CO}$, über erhitzten Zinkstaub (4) und GRÄBE beim Durchleiten von Diphenylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$, durch glühende Röhren (6). Es bildet sich ferner beim Behandeln von Diphenylenketon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 150—160° (5), bei der Destillation von Phenanthrenchinon (7) und Anthrachinon (22) mit Kalk, beim Erhitzen von Ellagsäure mit Zinkstaub (Ellagen) (8), bei der Destillation von Fluorendicarbonsäure (s. d. Art. Reten) mit Kalk unter Zusatz von Zinkstaub (27).

Fluoren krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen, welche sowohl in trockenem Zustande als auch in Lösung geringe Fluorescenz zeigen. In kaltem Alkohol schwer, in heissem, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich (9). Fluoren schmilzt bei 112—113°. In Betreff des Siedepunktes differiren die Angaben — 294—295° (9), gegen 305° (2), 300—305° (6).

Destillirt man Fluoren über mässig erhitztes Bleioxyd, so entsteht u. a. ein bei 270° schmelzender Kohlenwasserstoff, $(\text{C}_{13}\text{H}_7)_x$, und ein Körper, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$, (Didiphenylenäthylen, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{C} = \text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{ (?)}$), welcher bei 182—183° schmilzt, eine bei 177—178° schmelzende Pikrinsäureverbindung, $\text{C}_{26}\text{H}_{16} + \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, und bei der Reduction mit Natriumamalgam einen bei 241—242° schmelzenden Kohlenwasserstoff von der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$ liefernd (10). Beim Behandeln von Fluoren mit Jodwasserstoffsäure entstehen neben anderen Produkten Benzol und

* 1) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (4) 12, pag. 222. 2) BARBIER, Ann. chim. phys. (5) 7, pag. 479; Jahresb. 1874, pag. 414; 1875, pag. 415; 1876, pag. 417. 3) HODGKINSON u. MATTHEWS, Journ. chem. soc. 43, pag. 163. 4) FITTIG, Ber. 6, pag. 187. 5) GRÄBE, Ber. 7, pag. 1625. 6) GRÄBE, Ann. 174, pag. 194. 7) ANSCHÜTZ u. SCHULTZ, Ann. 190, pag. 44. 8) BARTH u. GOLDSCHMIEDT, Ber. 11, pag. 846. 9) FITTIG u. SCHMITZ, Ann. 193, pag. 134. 10) DE LA HARPE u. VAN DORP, Ber. 8, pag. 1048. 11) LIEBERMANN u. PALM, Ber. 8, pag. 377. 12) ARTRUNI, Jahresber. 1877, pag. 415; LEHMANN, Jahresb. 1877, pag. 416. 13) SCHULTZ, Ann. 203, pag. 99. 14) ANSCHÜTZ u. JAPP, Ber. 11, pag. 211. 15) FITTIG u. OSTERMAYER, Ann. 116, pag. 372. 16) SCHMITZ, Ann. 193, pag. 117. 17) FITTIG u. GEBHARD, Ann. 193, pag. 158. 18) SCHMIDT u. SCHULTZ, Ann. 207, pag. 345. 19) FITTIG u. LIEPMANN, Ann. 200, pag. 13. 20) CARNELLEY, Journ. chem. soc. 37, pag. 709. 21) FRIEDLÄNDER, Ber. 10, pag. 535. 22) ANSCHÜTZ, Ber. 11, pag. 1213. 23) GRÄBE u. MENSCHING, Ber. 13, pag. 1603. 24) WITTENBERG u. V. MEYER, Ber. 16, pag. 502. 25) STRASBURGER, Ber. 17, pag. 107. 26) SPIEGLER, Ber. 17, pag. 807. 27) BAMBERGER u. HOOKER, Ber. 18, pag. 1030.

Toluol (2). Beim Schmelzen mit Kali liefert es u. a. ein bei 98° schmelzendes Dioxydiphenyl, $C_6H_4(OH) \cdot C_6H_4(OH)$ (3), und bei der Oxydation mit Chromsäure Diphenylenketon (s. unten).

Fluoren-Pikrinsäure, $C_{13}H_{10} + C_6H_3N_3O_7$. Prismen vom Schmp. 79 bis 80° (2, 9).

Fluoren-Pikrylchlorid, $C_{13}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Orangegelbe Nadeln (11).

Dichlorfluoren, $C_{13}H_8Cl_2$.

Eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in Chloroform wird mit trockenem Chlor behandelt. —

Bei 128° schmelzende Tafeln. Sublimirt unzersetzt und geht bei der Oxydation in Dichlordiphenylenketon (s. unten) über (3).

Lässt man auf Dichlorfluoren, das in kochendem Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid gelöst ist, Chlor einwirken, so entstehen höher gechlorte Produkte. Fügt man der Chlor-kohlenstofflösung noch etwas Jod hinzu, so entsteht schliesslich

Pentachlorfluorendichlorid, $C_{13}H_2Cl_7$ (?). Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt in noch nicht ganz reinem Zustand bei 104° (3). Von schmelzendem Kali wird der Körper heftig zersetzt und von alkoholischem Kali in einen rothen, aus Chloroform, Petroleum und Essigsäure krystallisirenden, bei 110° schmelzenden Körper, $C_{13}H_5Cl_3$ (?), übergeführt (3). Durch Einwirkung von Brom auf Fluoren in Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformlösung kann man verschiedene bromhaltige Derivate erhalten:

Monobromfluoren, $C_{13}H_9Br$. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 101 — 102° und liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Bromdiphenylenketon (3).

Monobromfluorendibromid, $C_{13}H_9Br \cdot Br_2$ (2). Seideglänzende, gelbe, wenig beständige Nadeln. Geht beim Erhitzen und beim Behandeln mit alkoholischem Kali über in

Dibromfluoren, $C_{13}H_8Br_2$. Schmp. 162 — 163° (9). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Dibromdiphenylenketon (3). Kann aus Schwefelkohlenstoff in zwei verschiedenen Formen des monoklinen Systems krystallisirt erhalten werden. Beide liefern beim Erwärmen, sowie beim Abkühlen der geschmolzenen Krystalle eine dritte Modification, welche ihrerseits beim Umkrystallisiren aus Benzol oder Terpentin z. Th. in eine labile vierte Modification übergeht (2, 9, 12).

Tribromfluoren, $C_{13}H_7Br_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmp. 161 — 162° .

Tetrabromfluoren, $C_{13}H_6Br_4$. Gelbe Nadeln (2).

Nitrofluoren, $C_{13}H_9NO_2$. Fluoren wird mit gewöhnlicher Salpetersäure gekocht, die mit 2 Vol. Wasser verdünnt worden ist. Dieses Nitrofluoren krystallisirt aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol in Form eines dunkelrothen Pulvers (2). Fügt man zu einer Auflösung des Kohlenwasserstoffes in Eisessig Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und erhitzt bis zum Aufkochen, so erhält man

p-Nitrofluoren, (1) $\begin{matrix} C_6H_3 & NO_2 & (4) \\ & \diagdown & / \\ & CH_2 & \end{matrix}$, einen aus Alkohol in gelb gefärbten

Nadeln krystallisirenden, bei 154° schmelzenden Körper, welcher bei der Oxydation mit Chromsäure das entsprechende Nitrodiphenylenketon (s. unten) bei der Reduction Amidofluoren liefert (25).

Dinitrofluoren, $C_{13}H_8(NO_2)_2 = (1) \begin{matrix} C_6H_3 & (2) & NO_2 & (4) \\ & \diagdown & / & \\ & CH_2 & & \\ & \diagup & \diagdown & \\ C_6H_3 & (2) & NO_2 & (4) \end{matrix}$ (13). Der Kohlen-

wasserstoff wird unter Kühlung in ein Gemisch gleicher Volumen rauchender Salpetersäure und Eisessig eingetragen. Nach 12stündigem Stehen wird mit

Wasser gefällt und das Produkt aus Eisessig umkrystallisirt. Farblose, in siedendem Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 199—201° (2, 9).

Amidofluoren, $(1) \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(2) \\ \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_4(2) \end{matrix} \begin{matrix} \text{—NH}_2(4) \\ \text{—CH}_2 \end{matrix}$, entsteht durch Destillation von p-Amidodiphensäure über gelöschten Kalk, sowie durch Eintragen einer alkoholischen Lösung von Nitrofluoren (Schmp. 154°, s. oben) in eine Mischung von Zinn und rauchender Salzsäure. — Krystallisirt aus Alkohol in hellgrauen oder hellbraunen Nadeln vom Schmp. 124—125° und liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine bei 187—188° schmelzende Acetylverbindung (25).

Diamidofluoren, $\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 = (1) \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(2) \\ \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_3(2) \end{matrix} \begin{matrix} \text{—NH}_2(4) \\ \text{—CH}_2 \\ \text{—NH}_2(4) \end{matrix}$, bildet sich bei der Destillation der Diamidodiphensäure mit Baryt, Natronkalk oder Kalk neben Benzidin, ferner bei der Destillation des aus Dinitrophenanthrenchinon durch Schwefelammonium erhaltenen Reductionsproduktes mit Natronkalk und beim Behandeln des Dinitrofluorens mit Zinn und Salzsäure. — Lange, meist bräunliche oder graue Nadeln vom Schmp. 157°, welche an der Luft bald bläulich werden; schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser schwer löslich. Mit rothem Blutlaugensalz liefert die Base einen blauen, in heissem Wasser und Säuren löslichen Niederschlag. Chlorwasser oder eine Lösung von Chlorkalk erzeugt zuerst eine blaue Verbindung, die bald grün und schliesslich rothbraun wird (13).

Diacetylamidofluoren, $\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O})_2$. Aus Diamidofluoren und Essigsäureanhydrid dargestellt. — Beim Erhitzen bereits vor dem Schmelzen sich zersetzend (13).

Fluorensulfosäure, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$, bildet sich, wenn man die berechnete Menge Sulfuryloxychlorid, SO_3HCl , in eine Lösung von Fluoren in Chloroform einträgt. — In Wasser leicht lösliche, gummiartige Masse (3).

Fluorensulfosaures Kalium, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{SO}_3\text{K}$. Mikroskopische, würfelförmige Krystalle. Liefert beim Schmelzen mit Kali zwei isomere Trioxydiphenyle, welche bei resp. 180 und 204° schmelzen (3).

Fluorensulfosaures Baryum, $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Kleine, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle (3).

Dibromfluorensulfosäure, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Br}_2\text{SO}_3\text{H}$, entsteht, wenn man Sulfuryloxychlorid, SO_3HCl , in berechneter Menge in eine Lösung von Dibromfluoren in Chloroform einträgt. — Bei 142° schmelzende Krystalle, welche beim Erhitzen wenig über ihren Schmelzpunkt sich zersetzen (3).

Dibromfluorensulfosaures Baryum, $(\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Br}_2\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 8\text{H}_2\text{O}$ (3).

Diphenylenketon, $(1) \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(2) \\ \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_4(2) \end{matrix} \text{—CO}$, entsteht bei der Oxydation von Fluoren*) (2) und Diphenylenglycolsäure (21) mit Chromsäure und beim Behandeln von Phenanthrenchinon mit Natronlauge und Kaliumpermanganat, wobei als Zwischenprodukt sich Diphenylenglycolsäure bildet (14). Es entsteht ferner beim Erhitzen der Diphensäure (s. Bd. III, pag. 329) (15) und der Isodiphensäure (s. Bd. III, pag. 330) (17), sowie des Anthrachinons (22) mit Kalk, ferner beim Erhitzen des Diphensäureanhydrids (23) und bei der Destillation des Silbersalzes der Diphenylenketondicarbonsäure (s. d. Art. Reten) (27). Auch erhält man Diphenylenketon ziemlich glatt, wenn man Phenanthrenchinondampf über erhitztes Bleioxyd leitet (24).

*) Geht man bei der Oxydation von dem reinen Kohlenwasserstoff aus, so entsteht neben Diphenylenketon kein Chinon, dessen Bildung BARBIER bei seinen Versuchen beobachtet hatte (6, 9, 3).

Um Diphenylenketon aus Diphensäure darzustellen, wird die trockne Säure mit dem gleichen Gewicht gebrannten Kalkes innig gemengt und das Gemisch in einer leicht knieförmig gebogenen Glasröhre in einem Verbrennungsofen bei sehr langsam gesteigerter Temperatur erhitzt. Wenn man dabei die Temperatur sehr langsam steigen lässt, so ist die Ausbeute nahezu die theoretische. Man reinigt das Keton durch einmalige Krystallisation aus mit dem gleichen Volum Wassers versetztem, heissem Alkohol, wobei die Beimengungen zurückbleiben, und nochmaliges Umkrystallisieren aus unverdünntem Alkohol (16).

Diphenylenketon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in hellgelb gefärbten Nadeln oder Blättchen, aus unverdünntem in gelben Tafeln des rhombischen Systems. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser, schmilzt bei 83·5–84° und siedet über 300° ohne Zersetzung. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, wenn auch nur schwierig. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es in Phenylbenzoesäure (s. Bd. III, pag. 328) über (15, 16). Durch Chromsäure wird es im Wesentlichen zu Kohlensäure und Wasser verbrannt (16), während es von alkalischer Kaliumpermanganatlösung sehr langsam in Phtalsäure übergeführt wird (14). Bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub entsteht Fluoren (s. oben), bei der Reduction mit Natriumamalgam Fluorenenalkohol (s. unten).

Dichlordiphenylenketon, $C_{13}H_6Cl_2O$. Dichlorfluoren wird mit Chromsäure oxydirt. — Schmp. 158° (3).

Bromdiphenylenketon, $C_{13}H_7BrO$, entsteht bei der Oxydation von Bromfluoren mit Chromsäure. — Dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 104° (3).

Dibromdiphenylenketon, $C_{13}H_6Br_2O$, entsteht wie die vorhergehende Verbindung aus Dibromfluoren. — Gelbe, mikroskopische Krystalle. Schmelzpunkt 198° (3).

Nitrodiphenylenketon, (1) $\begin{matrix} C_6H_5 & \searrow & NO_2 & (4) \\ & \cdot & & \\ & \nearrow & CO & \\ C_6H_4 & & & \end{matrix}$, entsteht, wenn das Keton unter Abkühlung in rauchende Salpetersäure eingetragen wird. — Krystallisiert aus heissem Alkohol in gelben Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 220° und wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe aufgenommen (13). Wird dieser Körper oder Diphenylenketon mit rauchender Salpetersäure erwärmt, so entsteht

Dinitrodiphenylenketon, (1) $\begin{matrix} C_6H_5 & \searrow & NO_2 & (4) \\ & \cdot & & \\ & \nearrow & CO & \\ C_6H_5 & \nearrow & NO_2 & (4) \end{matrix}$. Derselbe Körper bildet sich durch Oxydation von Dinitrofluoren, beim Behandeln von Fluorenenalkohol mit concentrirter Salpetersäure, sowie, wenn man Diphenylenglycolsäure, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \diagdown \\ C_6H_4 \end{matrix} \searrow C(OH) - COOH$, nitrirt und die erhaltene Nitrosäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt. — Krystallisiert aus Eisessig in bei 290° schmelzenden, hellgelben Nadeln, die selbst in siedendem Alkohol schwer löslich sind. Von warmer concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen und von Zinn und Salzsäure zu einer in braunen Nadeln krystallisierenden, bei 286° schmelzenden Base redicirt (13). Erhitzt man Diphenylenketon mit einem Gemenge von gewöhnlicher und etwas rauchender Schwefelsäure auf 250–260°, so entsteht eine Diphenylenketondisulfosaure, welche beim Schmelzen mit Kali Dioxyphtalbenzoesäure, $\begin{matrix} C_6H_5(OH) & \cdot & C_6H_5(OH) & \cdot & COOH \\ (4) & & (4) & & (2) \end{matrix}$, liefert (18).

Diphenylenketondisulfosaures Calcium, (1) $\begin{matrix} C_6H_5 & \searrow & SO_3 & (4) \\ & \cdot & & \\ & \nearrow & CO & \\ C_6H_5 & \nearrow & SO_3 & (4) \end{matrix} \cdot Ca$. Amorphes, gelbes, in Alkohol unlösliches Pulver (18).

Fluorennalkohol, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{CHOH}$ (2). Durch Behandeln einer alkoholischen

Lösung von Diphenylenketon mit Natriumamalgam erhalten. Entsteht auch beim Erhitzen von diphenylenglycolsäurem Natrium auf 120° , sowie der wässrigen Lösung dieses Salzes mit Natronlauge auf 160° (21). — Krystallisiert aus Benzol in hexagonalen Lamellen, schmilzt bei 153° und geht bei der Behandlung mit Chromsäure in Diphenylenketon, durch Einwirkung von Salpetersäure in Dinitrodiphenylenketon (s. oben) über. Durch 8stündiges Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid auf 100° liefert er

Essigsäure-Fluorenenester, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. — Rautenförmige Blättchen vom Schmp. 75° (2).

Fluorennäther, $(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2\text{O}$, entsteht, wenn man den Fluorennalkohol einige Zeit über seinen Schmelzpunkt oder mit Essigsäureanhydrid auf 150 – 160° erhitzt (2), sowie, wenn man Diphenylenglycolsäure für sich oder mit conc. Schwefelsäure erhitzt (21). — Bei 290° schmelzender, harziger Körper.

Diphenylenacetoxim, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{C} = \text{N}(\text{OH})$. Diphenylenketon wird in wässrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt. — Schmelzpunkt 192° . Das salzsaure Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl}$, entsteht als gelber Niederschlag, wenn man Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Acetoxims leitet (26).

Fluorensäure, (1) $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 & (2) \\ \text{C}_6\text{H}_3 & (2) \end{matrix} > \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ (3). Diphenylenketoncarbonsäure (s. pag. 196) wird in Gegenwart von Wasser nach und nach mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam behandelt, dabei die Einwirkung durch zeitweiliges Neutralisieren mit Salzsäure und Erwärmen im Wasserbade unterstützt. — Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Gruppen von kleinen, farblosen Krystallen, ist in heissem Alkohol leicht, in Wasser spurenweise löslich, schmilzt bei 245 – 246° und lässt sich ohne Zersetzung sublimieren. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie Fluoren; von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure wird sie zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, während dieselbe von einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium in Diphenylenketoncarbonsäure übergeführt wird (19).

Fluorensaures Baryum, $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$. Silberglänzende, in Wasser schwer lösliche Blättchen. Verliert sein Wasser bei 100° .

Fluorensaures Calcium, $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Zarte, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Verliert sein Wasser bei 160° .

Fluorensäure-Aethylester, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Glänzende Prismen vom Schmp. 53.5° (19).

Fluorencarbonsäure (Diphenylenessigsäure), $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHCOOH}$, s. d. Art. Phenanthren.

Anhang.

Beim Hindurchleiten eines Gemenges von gleichen Molekülen Toluol und Benzol durch ein rothglühendes, mit Bimsteinstücken gefülltes, eisernes Rohr werden zwei Isomere des Fluorens erhalten (20). Das eine dieser Isomeren wurde aus den bei 293 – 305° , das andere aus den bei 305 – 339° siedenden Antheilen des Produktes durch Krystallisation aus Alkohol rein erhalten.

Diphenylenmethan, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ (aus Fract. 293 – 305°), Tafeln. Schmp. 118° , Siedep. 295° . Mässig in heissem Alkohol und heisser Essigsäure, spurenweise in

diesen Lösungsmitteln in der Kälte löslich, leicht löslich in Aether. Die Lösungen in Alkohol und Essigsäure besitzen eine schwach-blaue Fluorescenz.

Die Pikrinsäureverbindung, $C_{13}H_{10} + C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in blutrothen Nadeln und schmilzt bei $79-81^\circ$. In Eisessiglösung mit Chromsäure behandelt, liefert der Kohlenwasserstoff ein bei $280-281^\circ$ schmelzendes, aus Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirendes Chinon, $C_{13}H_8O_2$. Chromsäure in starkem Ueberschuss oxydirt ihn zu Kohlensäure und Wasser; Diphenylenketon wird nicht erhalten. — Wird zu dem Kohlenwasserstoff in ätherischer Lösung nach und nach ein Ueberschuss von Brom gefügt, so entsteht

Bibromdiphenylenmethan, $C_{13}H_8Br_2$, ein in Alkohol und in Aether sehr wenig löslicher, in Nadeln oder Oktaedern krystallisirender (die Nadeln wandeln sich allmählich in Oktaeder um), bei 162° schmelzender Körper.

Diphenylenmethan, $C_{13}H_{10}$ (aus Fract. 305—339°). Kleine, in kaltem Alkohol wenig, mehr in heissem lösliche Tafeln vom Schmp. 205° (208° corr.), bei etwa 320° siedend. Scheint sich nicht mit Pikrinsäure zu verbinden und liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung ein bei $277-278^\circ$ schmelzendes, in Nadeln sublimirendes, in Eisessig mässig lösliches Chinon, $C_{13}H_8O_2$. Diphenylenketon wird bei der Oxydation nicht erhalten (20).

RÜGHEIMER.

Furfurangruppe.*) Die Körper, welche hier zu dieser Gruppe vereinigt werden sollen, sind das Furfuran, das Pyrrol und das Thiophen mit ihren Derivaten.

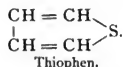
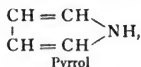
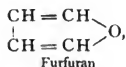
*) 1) V. MEYER, Ber. 1883, pag. 1465. 2) LIMPRICHT, Ber. 1870, pag. 90. 3) BAEYER, Ber. 1870, pag. 517. 4) DERS., Ber. 1877, pag. 1358. 5) BELL u. LAPPER, Ber. 1877, pag. 1961. 6) SCHIFF, Ber. 1877, pag. 1186. 7) DERS., ebend., pag. 1500. 8) V. MEYER, Ber. 1883, pag. 2968. 9) V. MEYER u. STADLER, Ber. 1884, pag. 1034. 10) PAAL, Ber. 1884, pag. 2756. 11) DERS., Ber. 1885, pag. 367. 12) PAAL u. TAFEL, Ber. 1885, pag. 456. 13) V. MEYER u. SANDMEYER, Ber. 1883, pag. 2176. 14) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 1884, pag. 142. 15) HENNINGER, Bull. soc. chim. 41, pag. 321. 16) DERS., ebend. 39, pag. 625. 17) LIMPRICHT, Ann. 165, pag. 253. 18) ATTERBERG, Ber. 1880, pag. 879. 19) HENNINGER, Bull. soc. chim. 35, pag. 418; Compt. rend. 98, pag. 149. 20) HILL u. HARTSHORN, Ber. 1885, pag. 448. 21) HILL, Ber. 1883, pag. 1130. 22) PAAL, Ber. 1884, pag. 913. 23) BEILSTEIN u. SCHMELZ, Ann. Supplem. III, pag. 275. 24) BAEYER, Ber. 1877, pag. 355. 25) DOEBEREINER, Ann. 3, pag. 141. 26) STENHOUSE, Ann. 35, pag. 301. 27) FOWNES, Ann. 54, pag. 52. 28) STENHOUSE, Ann. 74, pag. 278. 29) GUDKOW, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 360. 30) STENHOUSE, Ann. 130, pag. 325. 31) BABO, Ann. 85, pag. 100. 32) VOELCKEL, Ann. 85, pag. 59. 33) DERS., Ann. 86, pag. 66. 34) HILL, Ber. 1877, pag. 936. 35) WILLIAMS, Chem. news. 26, pag. 231, 293. 36) H. MÜLLER, ebend., pag. 247. 37) EMMET, SILLIM. Journ. 32, pag. 140. 38) GUYARD, Bull. soc. chim. 41, pag. 289. 39) V. MEYER, Ber. 1878, pag. 1870. 40) FOERSTER, Ber. 1882, pag. 230. 41) DERS., ebend., pag. 322. 42) JORISSEN, Ber. 1880, pag. 2439. 43) SCHWANERT, Ann. 116, pag. 257. 44) STENHOUSE, Ann. 156, pag. 197. 45) REIS, Ann. Phys. (2) 13, pag. 447. 46) RAMSAY, Journ. chem. soc. 35, pag. 696. 47) DERS., Ebend., pag. 463. 48) ODERNHEIMER, Ber. 1883, pag. 2988. 49) E. FISCHER, Ber. 1880, pag. 1334; Ann. 211, pag. 214. 50) DERS., Ber. 1877, pag. 1331. 51) SCHIFF, Ber. 1877, pag. 773. 52) SCHIFF u. TASSINARI, Ber. 1877, pag. 1787. 53) BERTAGNINI, Ann. 88, pag. 127. 54) CAHOURS, Ann. 69, pag. 82. 55) DAUBER, Ann. 74, pag. 204. 56) DAVIDSON, Pharm. Centralbl. 1855, pag. 851. 57) BÖDEKER, Ann. 71, pag. 62. 58) DAUBER, Ann. 71, pag. 67. 59) MILLER, Ann. 74, pag. 293. 60) SVANBERG u. BERGSTRAND, Journ. pr. Chem. 66, pag. 229. 61) KARMRODT, Ann. 81, pag. 164. 62) BACCHETTI, Jahresber. 1855, pag. 561. 63) HOW, Pharm. Centralbl. 1855, pag. 95. 64) SCHIFF, Ber. 1878, pag. 1250. 65) BAHRMANN, Journ. pr. Chem. (2) 27, pag. 295; Inaug.-Dissert. Rostock 1883. 66) CLAUß,

Den drei genannten Stammkörpern ist eine Kohlenwasserstoffkette, C_4H_4 , eigenthümlich, welche durch ein mehrwerthiges Atom eines andern Elementes

- Ber. 1882, pag. 2326. 67) RAMSAY, Ber. 1878, pag. 1836. 68) PAWLINOFF u. WAGNER, Ber. 1884, pag. 1967. 69) JAPP u. HOOKER, Ber. 1884, pag. 2410. 70) JOURDAN, Ber. 1883, pag. 658. 71) SCHWANERT, Ann. 134, pag. 61. 72) RADZISZEWSKI, Ber. 1877, pag. 321. 73) BAEYER, Ber. 1872, pag. 25. 74) SCHMIDT, Ber. 1880, pag. 2342. 75) DERS., Ber. 1881, pag. 1459. 76) CLAISEN u. PONDER, Ann. 223, pag. 144. 77) SCHMIDT, Ber. 1881, pag. 574. 78) BAEYER, Ber. 1877, pag. 695. 79) BAEYER u. TÖNNIES, Ber. 1877, pag. 1364. 80) TÖNNIES, Ber. 1879, pag. 1200. 81) DERS., Ber. 1878, pag. 1511. 82) TÖNNIES u. STAUB, Ber. 1884, pag. 850. 83) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1881, pag. 1058. 84) DIES., Ber. 1881, pag. 1475. 85) SCHIFF, Ann. 201, pag. 355. 86) LADENBURG, Ber. 1878, pag. 595. 87) LADENBURG u. ENGELBRECHT, Ber. 1878, pag. 1655. 88) O. FISCHER, Ann. 206, pag. 141. 89) JAPP u. WILCOCK, Chem. soc. J. 39, pag. 225. 90) CONRAD u. BISCHOFF, Ann. 204, pag. 201. 91) STENHOUSE, Ann. 163, pag. 185. 92) SCHEELE, Opuscul. II, pag. 114. 93) TROMMSDORFF, Journ. Pharm. 17, pag. 1, 59. 94) HOUTON-LABILLARDIÈRE, Ann. chim. phys. 9, pag. 365. 95) PELOUZE, Ann. 9, pag. 273. 96) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. 58, pag. 106. 97) STENHOUSE, Journ. pr. Chem. 32, pag. 262. 98) MALAGUTI, Ann. 25, pag. 272. 99) DERS., Ann. 32, pag. 41. 100) HILL u. SANGER, Ber. 1884, pag. 1759. 101) ARPIE, Ann. 87, pag. 238. 102) HIRZEL, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 246. 103) KLINKHARDT, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 41. 104) TÖNNIES, Ber. 1878, pag. 1085. 105) LIÉB-BODART, Ann. 100, pag. 327. 106) WALLACH, Ber. 1881, pag. 751. 107) SCHIFF u. TASSINARI, Gazz. chim. ital. 8, pag. 297; Ber. 1878, pag. 842, 1840. 108) TÖNNIES, Ber. 1879, pag. 1202. 109) BENNETT u. HILL, Ber. 1879, pag. 655. 110) HEINZELMANN, Ann. 193, pag. 184; Ber. 1876, pag. 1198. 111) SEELIG, Ber. 1879, pag. 1081. 112) KLINKHARDT, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 41. 113) WISLICENUS u. STADNICKI, Ann. 146, pag. 306. 114) BÖTTINGER, Ann. 172, pag. 239. 115) DERS., Ber. 1875, pag. 957. 116) DERS., Ber. 1880, pag. 1969. 117) HARROW, Chem. soc. Journ. 33, pag. 425; Ann. 201, pag. 141. 118) PAAL, Ber. 1885, pag. 58. 119) KNORR, Ber. 1884, pag. 2863. 120) BAEYER u. PERKIN, Ber. 1884, pag. 59. 121) KNORR, Ber. 1885, pag. 299. 122) LIMFRICHT, Ber. 1869, pag. 211. 123) RUNGE, Pogg. Ann. 31, pag. 65. 124) ANDERSON, Ann. 80, pag. 63. 125) DERS., Ann. 105, pag. 349. 126) KEKULÉ, Lehrb. II, pag. 408. 127) DEWAR, Proc. R. Soc. 26, pag. 65 (1877). 128) SCHÜTZENBERGER, Bull. soc. chim. 25, pag. 289. 129) DERS., Compt. rend. 86, pag. 767. 130) GOLDSCHMIDT, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 280. 131) HAITINGER, Monatsh. Chem. 3, pag. 228. 132) BELL, Ber. 1877, pag. 1861. 133) KOENIGS, Ber. 1879, pag. 2341. 134) WEIDEL und CIAMICIAN, Ber. 1880, pag. 65. 135) LAUBLIN, Ann. 196, pag. 129. 136) BELL, Ber. 1880, pag. 877. 137) BERNTHSEN, Ber. 1880, pag. 1047. 138) BÖTTINGER, Ber. 1881, pag. 48. 139) WALLACH u. SCHULZE, Ber. 1881, pag. 420. 140) WILLIAMS, Chem. news 51, pag. 15. 141) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1881, pag. 1153. 142) DIES., Ber. 1882, pag. 1831. 143) LUBAVIN, Ber. 1869, pag. 99. 144) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 1884, pag. 1743. 145) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1882, pag. 1172. 146) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 1885, pag. 721. 147) LUBAVIN, Journ. russ. chem. Ges. 14, pag. 7. 148) BELL, Ber. 1878, pag. 1810. 149) PRIEDS, Ber. 1885, pag. 1362. 150) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1883, pag. 1536. 151) CIAMICIAN u. MAGNAGHI, Ber. 1885, pag. 725. 152) HESSE, Ann. 119, pag. 368. 153) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 1883, pag. 2388. 154) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1882, pag. 2579. 155) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 1885, pag. 1456. 156) DIES., Ber. 1885, pag. 881. 157) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1883, pag. 2348. 158) DIES., Ber. 1884, pag. 432. 159) DIES., Ber. 1884, pag. 2944. 160) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 1884, pag. 142. 161) DIES., Ber. 1884, pag. 533. 162) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1883, pag. 64. 163) CIAMICIAN u. MAGNAGHI, Ber. 1885, pag. 414. 164) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 1885, pag. 413. 165) DIES., Ber. 1885, pag. 879. 166) DIES., Ber. 1885, pag. 1466. 167) BELL, Ber. 1876, pag. 935. 168) KOETTITZ, Journ. pr. Chem. (2) 6, pag. 136. 169) ALTMANN, Inaug.-Dissert. Neisse 1874. 170) LICHTENSTEIN, Ber. 1881, pag. 933. 171) CIAMICIAN, Ber. 1881, pag. 1053. 172) KNORR, Ber. 1884, pag. 1635. 173) DERS., Ber. 1885, pag. 1558. 174) WEIDEL u. CIAMICIAN, Monatsh. Chem. 2, pag. 279. 175) CIAMICIAN, Ebend. 1, pag. 624. 176) MALY, Ebend. 6, pag. 107. 177) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1881,

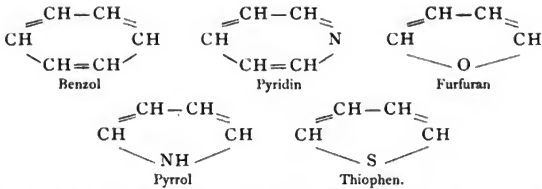
ringförmig geschlossen wird, und welcher man wahrscheinlich in allen drei Fällen

die übereinstimmende Constitution $\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} - \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} - \end{array}$ zuzuschreiben hat:



Nach dieser Auffassung stehen Furfuran, Pyrrrol und Thiophen in ähnlicher Beziehung zum Benzol, wie das Pyridin. In dem letzteren ist ein Glied der Benzolkette, in jenen Verbindungen sind zwei Glieder derselben ausgefallen und durch ein Atom eines andern Elementes ersetzt, so dass, ähnlich wie in den γ -Lactonen und den Indolen, eine Kette von vier Kohlenstoffatomen durch ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom geschlossen wird:

- pag. 1338. 178) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 1884, pag. 1150. 179) Dies., Ber. 1884, pag. 1437. 180) Dies., Ber. 1884, pag. 103. 181) WEIDEL u. CIAMICIAN, Monatsh. Chem. 1, pag. 285. 182) CIAMICIAN, Wien. akad. Ber. 82 II, pag. 494. 183) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 1885, pag. 1763. 184) CIAMICIAN u. DANESI, Gazz. chim. ital. 1882, pag. 28. 185) Dies., Ebend. 1881, pag. 330. 186) KNORR u. BLANK, Ber. 1885, pag. 311. 187) Dies., Ber. 1885, pag. 931. 188) V. MEYER, Ber. 1882, pag. 2893. 189) BAEYER, Ber. 1879, pag. 1309. 190) V. MEYER, Ber. 1885, pag. 1326. 191) Ders., Ebend., pag. 1770. 192) THOMSEN, Ber. 1885, pag. 1833. 193) WEITZ, Ber. 1884, pag. 792. 194) V. MEYER, Ber. 1884, pag. 2641. 195) Ders., Ber. 1885, pag. 217. 196) VOLHARD u. ERDMANN, Ber. 1885, pag. 454. 197) PAAL u. TAFEL, Ber. 1885, pag. 688. 198) SCHIFF, Ber. 1885, pag. 1601. 199) LAUBENHEIMER, Ber. 1875, pag. 224. 200) V. MEYER u. KREIS, Ber. 1884, pag. 1558. 201) COMEY, Ber. 1884, pag. 790. 202) PETER, Ber. 1884, pag. 1341. 203) NAHNSEN, Ber. 1884, pag. 789. 204) V. MEYER u. STADLER, Ber. 1884, pag. 2648. 205) V. MEYER u. KREIS, Ber. 1883, pag. 2172. 206) EGLI, Ber. 1885, pag. 544. 207) NAHNSEN, Ber. 1884, pag. 2192. 208) SCHULZE, Ber. 1885, pag. 497. 209) CIAMICIAN u. MAGNAGHI, Ber. 1885, pag. 1828. 210) WEITZ, Ber. 1884, pag. 792. 211) V. MEYER, Ber. 1884, pag. 1563. 212) V. MEYER u. STADLER, Ber. 1885, pag. 1488. 213) ROSENBERG, Ber. 1885, pag. 1773. 214) STADLER, Ber. 1885, pag. 530. 215) V. MEYER u. STADLER, Ber. 1884, pag. 2778. 216) STADLER, Ber. 1885, pag. 1490. 217) LANGER, Ber. 1884, pag. 1566. 218) Ders., Ber. 1885, pag. 553. 219) Ders., Ber. 1885, pag. 1114. 220) JAECKEL, Ber. 1885, pag. 555. 221) PETER, Ber. 1885, pag. 542. 222) Ders., Ber. 1885, pag. 537. 223) Ders., Ber. 1884, pag. 2643. 224) MESSINGER, Ber. 1885, pag. 563. 225) V. MEYER, Ber. 1885, pag. 526. 226) NAHNSEN, Ber. 1884, pag. 2197. 227) V. MEYER, Ber. 1883, pag. 1624. 228) V. MEYER u. KREIS, Ber. 1884, pag. 787. 229) SCHULZE, Ber. 1884, pag. 2852. 230) JACOBSEN, Ber. 1877, pag. 853. 231) BONZ, Ber. 1885, pag. 549. 232) CIAMICIAN und MAGNAGHI, Ber. 1885, pag. 2079. 233) HOFMANN, Ber. 1881, pag. 659. 234) LADENBURG, Ber. 1883, pag. 2057. 235) HENNINGER, Ber. 1873, pag. 70. 236) HILL u. PALMER, Ber. 1885, pag. 2095. 237) E. FISCHER u. BÜLOW, Ber. 1885, pag. 2131. 238) PAAL, Ber. 1885, pag. 2251. 239) MESSINGER, Ber. 1885, pag. 1636. 240) PAAL, Ber. 1885, pag. 2255. 241) KNORR u. JOEDICKE, Ber. 1885, pag. 2256. 242) MESSINGER, Ber. 1885, pag. 2300. 243) NAHNSEN, Ber. 1885, pag. 2308. 244) BONZ, Ber. 1885, pag. 2305. 245) V. MEYER, Ber. 1885, pag. 2315. 246) STADLER, Ber. 1885, pag. 2316. 247) PAAL, Ber. 1883, pag. 2865. 248) LEDERER u. PAAL, Ber. 1885, pag. 2591. 249) CIAMICIAN u. MAGNAGHI, Ber. 1886, pag. 106. 250) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1886, pag. 173. 251) FITTIG, Ber. 1885, pag. 2526. 3410. 252) KNORR, Ber. 1886, pag. 46. 253) MÜHLERT, Ber. 1885, pag. 3003. 254) GATTERMANN, KAISER u. MEYER, Ber. 1885, pag. 3005. 255) GATTERMANN, Ber. 1885, pag. 3012. 256) SCHLEICHER, Ber. 1885, pag. 3015. 257) DEMUTH, Ber. 1885, pag. 3024. 258) ROSENBERG, Ber. 1885, pag. 3027. 259) JAECKEL, Ber. 1886, pag. 184. 260) KREIS, Ber. 1884, pag. 2073. 261) BONZ, Ber. 1885, pag. 2308. 262) NAHNSEN, Ber. 1885, pag. 2304. 263) DEMUTH, Ber. 1885, pag. 3024.



Auch dieser für die Furfurangruppe charakteristische, aus nur fünf Atomen gebildete Ring besitzt, wie der Benzolring, eine grosse Beständigkeit. Von den hier zu behandelnden Verbindungen zeigen namentlich die Thiophenderivate eine so überraschende Aehnlichkeit mit den betreffenden Derivaten des Benzols, dass sie der Entdecker des Thiophens (V. MEYER 1883) von vornherein in Analogie mit den letzteren auffasste und für das Thiophen die obige Formel für wahrscheinlich erklärte (1).

Von dem Furfuran, welches schon 1870 von LIMPRICHT durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Pyroschleimsäure gewonnen wurde, nahm dieser an, dass es das Phenol eines dem Benzol ähnlich constituirten Kohlenwasserstoffs C_4H_4 , des Tetrols, sei (2). BAEYER schlug bald darauf die oben gebrauchte

Formel $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{O}$ vor (3). Später (4) bezeichnete er ausserdem die Formeln $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ || \quad | \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array} \text{O}$ und $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ | \quad \times \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array} \text{O}$ als solche, welche ebenfalls mit der Fähigkeit des Pyroschleimsäureesters, vier Atome Chlor zu binden, im Einklang stehen, und die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ || \quad | \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array} \text{O}$ als diejenige, welche die Entstehung der Fumarsäure bei der Oxydation der Pyroschleimsäure am einfachsten erklärt.

Die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{O}$ ist gegenwärtig die von den meisten Chemikern bevorzugte, weil die entsprechenden Formeln für das Pyrrol und das Thiophen die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben, und an einer analogen Constitution der drei Körper nicht mehr gezweifelt werden kann. Auch beobachtet man an dem Furfuran und seinen Derivaten nicht die Analogie mit dem Aethylenoxyd, welche man bei der durch die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ || \quad | \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array} \text{O}$ ausgedrückten Constitution erwarten könnte.

Für das als Bestandtheil des animalischen Theers längst bekannte Pyrrol, C_4H_5N , wurde die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$ zuerst von BAEYER (3) vorgeschlagen.

BELL und LAPPER (5) vertheidigten sie gegen die von SCHIFF (6, 7) vorgezogene Formel $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ || \quad | \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array} \text{NH}$.

V. MEYER hat zuerst alle drei Körper, die mit ihren Derivaten hier zu behandeln sein werden, in Parallele gestellt (1, 8, 9).

Beziehungen, welche die Annahme einer analogen Constitution für das Furfuran und das Pyrrol rechtfertigen, sind zum Theil schon seit längerer Zeit be-

kannt. So wie bei der Destillation der Schleimsäure ein Furfuranderivat, die Pyroschleimsäure entsteht, so wird durch Destillation des schleimsauren Ammoniaks Pyrrol erhalten. Ebenso entspricht der unter Aufnahme und Abspaltung von Wasser erfolgenden Umwandlung des Diacetbernsteinsäureesters in den Ester einer Dimethylfurfurandicarbonsäure (Carbopyrotritar Säure) (117) auf das Genaue der Uebergang desselben in den Ester einer Dimethylpyrroldicarbonsäure unter Aufnahme von Ammoniak und Abspaltung von Wasser (121).

Verschiedene jetzt bekannte Analogien erstrecken sich aber auch auf das Thiophen. So liefert die Schleimsäure beim Erhitzen mit Bariumsulfid eine Thiophenmonocarbonsäure (12). Ferner wurde aus dem Acetophenonaceton, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, durch Wasserentziehung ein Furfuranderivat (Phenylmethylfurfuran) (10), durch Einwirkung von Ammoniak das entsprechende Pyrrolderivat (11) und durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid das Phenylmethylthiophen erhalten (11). In entsprechender Weise wird aus dem Acetylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, durch Ammoniak Dimethylpyrrol, durch Phosphorpentasulfid Dimethylthiophen gewonnen (238). Die Bildung des Thiophens aus Acetylen und Schwefel (13) entspricht ganz derjenigen des Pyrrols aus Acetylen und Ammoniak.

Eine chemische Aehnlichkeit zwischen dem Furfuran, dem Pyrrol und dem Thiophen spricht sich auch darin aus, dass alle drei Körper mit Isatin und Schwefelsäure Farbstoffe erzeugen (1, 14, 8, 9, 15). Die Eigenschaft des Thiophens, wie das Benzol mit Brom nicht Additions-, sondern direkt Substitutionsprodukte zu bilden, kommt ebenfalls dem Furfuran zu (16).

Dem Thiophen und seinen Derivaten entsprechen ähnliche Verbindungen, welche anstatt des Schwefels Selen enthalten. Dieselben sind noch wenig untersucht (191, 240).

1. Furfuran und Derivate.

Die zuerst bekannten Furfuranderivate waren die Pyroschleimsäure (Furfuranmonocarbonsäure), $\begin{array}{l} CH=CH \\ | \quad \diagdown \\ CH=C \quad O \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad CO_2H \end{array}$, und der Aldehyd derselben, das Furfurol,

$\begin{array}{l} CH=CH \\ | \quad \diagdown \\ CH=C \quad O \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad CHO \end{array}$. Diese beiden Verbindungen wurden die Ausgangskörper für die Gewinnung des Furfurans und seiner übrigen Derivate.

Von der Entstehung des Furfurals bei der Destillation von Kleie (Furfur) mit verdünnter Schwefelsäure oder Zinkchlorid ist die Benennung jenes Aldehyds und später diejenige der übrigen Furfuranderivate hergenommen worden. In der Nomenclatur der letzteren wird häufig die einwerthige Gruppe C_4H_3O als »Furfur« bezeichnet (24).

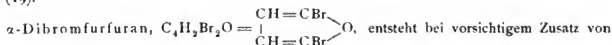
Furfuran, $C_4H_4O = \begin{array}{l} CH=CH \\ | \quad \diagdown \\ CH=CH \quad O \end{array}$. Von LIMFRICHT 1870 durch Destillation von pyroschleimsaurem Barium mit etwas Natronkalk gewonnen (2, 17) und als vermeintliches Phenol des hypothetischen Kohlenwasserstoffs, $\begin{array}{l} CH=CH \\ | \quad \quad | \\ CH=CH \end{array}$ (Tetrol), »Tetraphenol«, später von BAEYER (4) Furfuran genannt.

Es ist in dem Vorlauf des rohen Holztheeröls enthalten (18). Aus dem »Dihydrofurfuran« (aus Erythrit) wurde es durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid gewonnen (19).

Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche bei 32° siedet und in Kältemischung sowie durch ihre eigene Verdunstungskälte krystallinisch erstarrt.

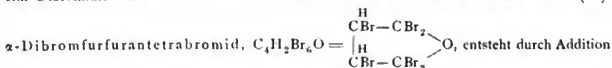
Das Furfuran wird von Alkalien weder gelöst noch verändert, entwickelt mit den Alkalimetallen keinen Wasserstoff und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Verdünnte Säuren erzeugen schon in der Kälte eine dem aus Pyrrol entstehenden Pyrrolroth ähnliche Substanz ($C_{12}H_{10}O_2$?), welche sich als braunschwarze, amorphe Masse oder bei vorsichtigem Ueberschichten als leichtes, hellbraunes Pulver absetzt. Mit concentrirter Salzsäure verläuft die Einwirkung explosionsartig (1, 17). Mit Brom liefert das Furfuran Substitutionsprodukte (16), mit Isatin oder Phenanthrenchinon und Schwefelsäure ähnliche Farbstoffe wie das Thiophen (15). Mit Methylal entstehen verschiedene feste Condensationsprodukte (15).

Dihydrofurfuran, C_4H_6O , entsteht neben dem isomeren Crotonaldehyd, Crotonylen und anderen Produkten, wenn das durch Kochen von Erythrit mit Ameisensäure gewonnene feste Formiatgemenge auf 210—220° erhitzt wird. Es ist eine bei 67° siedende Flüssigkeit, welche von Säuren und Alkalien nicht angegriffen, durch Phosphorpentachlorid in Furfuran übergeführt wird (19).



Brom zu einer Lösung von Monobrompyroschleimsäure in überschüssiger Kalilauge, wobei es sich als schweres, farbloses, aromatisch riechendes Oel abscheidet. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 164—165° unter unbedeutender Zersetzung, unter 15 Millim. Druck ganz unzersetzt bei 62—63°. In der Kälte wird es fest. Schmp. 9—10°. In Berührung mit der Luft verändert es sich rasch, färbt sich gelb, nimmt eine stark saure Reaction an und verwandelt sich nach einiger Zeit in ein amorphes, indifferentes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Polymerisationsprodukt. Ans dem mit Wasser überschichteten α -Dibromfurfuran entsteht an der Luft Bromwasserstoff und Maleinsäure, woraus sich die obige Constitution ergibt. Auch durch gemässigte Einwirkung von Salpetersäure in der Kälte wird anscheinend Maleinsäure erzeugt, während in der Wärme Fumarsäure entsteht (20).

Ein Dibromfurfuran ist auch durch directes Bromiren des Furfurans erhalten worden (16).



von Brom zu der vorigen Verbindung. Leichter wird es direkt aus der Monobrompyroschleimsäure erhalten: $C_2H_3BrO_3 + 3Br_2 = C_4H_2Br_6O + CO_2 + HBr$, indem man die alkalische Lösung dieser Säure mit überschüssigem Brom versetzt und das fest gewordene Produkt aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt.

Feine, farblose Prismen, leicht löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Schmp. 110—111°. Beim Kochen mit Wasser entsteht Bromwasserstoff und Monobromfumar-säure, wenn aber die Flüssigkeit von vornherein durch kohlensauren Kalk neutral gehalten wird, so resultirt Monobrommaleinsäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt schon in der Kälte Isodibrombernsteinsäure (21, 20).

β -Dibromfurfurantetrabromid, $C_4H_2Br_6O$, bildet sich in geringer Menge neben der vorigen Verbindung aus Monobrompyroschleimsäure und Brom. Schmp. ca. 55°. Es wird durch rauchende Salpetersäure in die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure übergeführt (20).

Tetrabromfurfuran, C_4Br_4O , wurde durch Behandlung des α -Dibromtetrabromids mit alkoholischer Kalilauge gewonnen. Es entsteht auch durch Einwirkung von wässrigem Brom auf Tribrompyroschleimsäure (100). Es krystallisirt aus Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 63° schmelzen (21). Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder Bromwasser wird es in Dibrommaleinsäure übergeführt (20).

Tetrabromfurfurandibromid, C_4Br_6O , entsteht durch Addition von Brom zu der vorigen Verbindung. Sechsseitige Blättchen, leicht löslich in Aether und Chloroform, weniger

leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt 122—123°. Beim Kochen mit Wasser wird unter Freiwerden von etwas Brom Dibrommaleinsäure gebildet (20).

Ein Methylfurfuran, $C_4H_3O \cdot CH_3$, ist allem Anschein nach der als Sylvan bezeichnete Körper, welcher neben Furfuran, und zwar in grösserer Menge als dieses, in dem Vorlauf des Holztheeröls vorkommt (18). Farblose, an der Luft bald gelblich werdende Flüssigkeit. Siedep. ca. 63°. Spec. Gew. 0.887. Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat entsteht Essigsäure. Concentrirte Salzsäure wirkt sehr heftig ein unter Bildung von theerartigen und festen Condensationsprodukten. Bei vorsichtiger Einwirkung von Salzsäuregas auf die gekühlte ätherische Lösung des Sylvans entsteht daneben eine zwischen 235 und 245° siedende Flüssigkeit ($C_{15}H_{22}O_2$?). Alkalien oder metallisches Natrium verändern das Sylvan nicht.

Phenylmethylfurfuran, $C_{11}H_{10}O = \begin{array}{l} \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$, entsteht aus dem

Acetophenonaceton, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, durch Erwärmen mit wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid (22) oder besser rauchender Salzsäure (10). Die im Wasserdampfstrom abdestillierte Verbindung erstarrt krystallinisch. Beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung krystallisirt sie in langen, glänzenden Nadeln von schwach phenolartigem Geruch. Schmp. 41—42°. Siedepunkt 235—240°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfliesslich mit Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Bei längerer Aufbewahrung verwandelt sich die Verbindung in ein gelbes Oel. Natriumamalgam greift sie nicht an. Durch Oxydation mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat entsteht Benzoesäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor wird ein bei 210—220° siedender Kohlenwasserstoff gebildet. Hydroxylanin und Phenylhydrazin wirken nicht ein.

Bei der Darstellung des Phenylmethylfurfurans erhält man ein isomeres Nebenprodukt, welches mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und für sich nicht unzersetzt destillirbar ist. Dasselbe ist in Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, feinen Nadeln, die an der Luft verwittern und bei 82—83° schmelzen. Mit Phenylhydrazin bildet es eine in goldgelben Blättchen krystallisirende, bei 154—155° schmelzende Verbindung $C_{17}H_{16}N_2$, die auch durch direkte Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetophenonaceton erhalten wird (22).

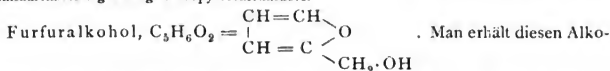
Bromphenylmethylfurfurantetrabromid, $C_{11}H_8Br_4O$. Durch allmähliches Eintragen des Phenylmethylfurfurans in überschüssiges, stark gekühltes Brom erhalten (10). Bronzefarbige, metallglänzende Blättchen, welche in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind und beim Erhitzen mit den letzteren (Eisessig ausgenommen) Zersetzung erleiden. Die Verbindung schwärzt sich bei 200° und schmilzt dann bei 208—210°.

Tetrahydrophenylmethylfurfuran, $C_{11}H_{14}O$ (Phenylmethyltetramethylenoxyd), entsteht beim Eintragen von Natrium in eine alkoholische Lösung des Phenylmethylfurfurans. Farblose, leicht bewegliche, in Wasser und wässrigen Alkalien unlösliche Flüssigkeit, die bei ungefähr 230° unzersetzt siedet (10).

Furfurnitroäthylen, $C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot NO_2$ (149), entsteht leicht aus Furfural und Nitromethan in alkalischer Lösung. Es krystallisirt aus Petroleumäther in langen, glänzenden, gelben Prismen, die bei 74—75° schmelzen. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, von beissendem Geschmack und Geruch und stark reizender Wirkung auf die Haut und die Schleimhäute.

Nitrofurfurnitroäthylen, $C_4H_3(NO_2)O \cdot CH : CH \cdot NO_2$ (149). Durch vorsichtiges Nitriren der vorigen Verbindung mittelst concentrirter Salpetersäure erhalten. Krystallisirt aus

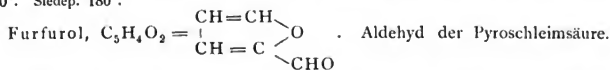
Alkohol in kleinen, verfilzten, hellgelben Nadeln, die bei 143—144° schmelzen. Mit Brom liefert es ein in hellgelben Prismen krystallisirendes, bei 110—111° schmelzendes Dibromid. Chromsäuremischung erzeugt Nitropyroschleimsäure.



hol aus seinem Aldehyd, dem Furfurol, durch Einwirkung von Natriumamalgam (23) oder (neben Pyroschleimsäure) durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge (17). Am zweckmässigsten lässt man Natriumamalgam auf eine wässrige, mit Essigsäure stets sehr schwach sauer gehaltene Lösung des Furfurols wirken und schüttelt mit Aether aus (24). Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt der Alkohol als eine syrupartige Flüssigkeit zurück, die unter dem Exsiccator allmählich zu einer farblosen, gummiartigen Masse eintrocknet. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen entstehen Condensationsprodukte unter Abspaltung von Wasser, mit dessen Dampf ein Theil des Alkohols unzerstört überdestillirt.

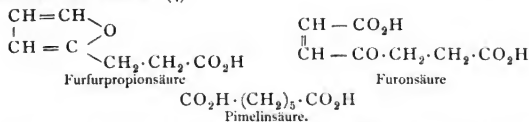
Festes Kaliumhydroxyd wirkt auf den wasserhaltigen Alkohol heftig ein, unter Bildung von Bernsteinsäure, Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure (17). Salzsäure färbt den Furfuralkohol grün (24).

Aethylfurfurcarbinol, $C_4H_3O\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$ (68). Diesen secundären Alkohol erhält man durch Behandeln des Furfurols mit Zinkäthyl und Destillation des Reactionsproduktes mit Wasser: $C_4H_3O\cdot CHO + Zn(C_2H_5)_2 = C_4H_3O\cdot CH(OZnC_2H_5)\cdot C_2H_5$ und $C_4H_3O\cdot CH(OZnC_2H_5)\cdot C_2H_5 + 2H_2O = C_2H_6 + Zn(OH)_2 + C_4H_3O\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. — Farblose, dickliche Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch, in Wasser ziemlich löslich. Spec. Gew. 1.066 bei 0°. Siedep. 180°.



Das Furfurol wurde zuerst 1831 von DÖBEREINER (25) als Nebenprodukt bei der Darstellung der Ameisensäure durch Erhitzen von Zucker oder Stärke mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen und »künstliches Ameisenöl« genannt. Von STENHOUSE, welcher auch die Zusammensetzung ermittelte (26) und von FOWNES (27) wurde es zunächst näher untersucht und von Letzterem wegen seiner Entstehung aus Kleie Furfurol genannt.

Ueber die Constitution des Furfurols und damit der Pyroschleimsäure u. s. w., d. h. über die Stellung der Seitenkette am Furfuranring ist dadurch entschieden, dass die aus dem Furfurol erhaltene Furfurpropionsäure (s. unten) bei der Oxydation unter Sprengung des Furfuranringes eine Säure (Furonsäure) liefert, aus welcher durch vollständige Reduction normale Pimelinsäure entsteht. Die Seitenkette muss sich danach an einem der mit dem Sauerstoff direkt verbundenen Kohlenstoffatome befinden (4):



Das Furfurol entsteht bei der Destillation von Getreidemehl, Sägemehl (26) [besonders rein aus Mahagoniholz (28)], Kleie (27, 28), vergl. (29), Cocosnusschalen, Leinsamenmehl (28) [aber nicht von reiner Cellulose, Stärke oder ara-

bischem Gummi? (29), vergl. dagegen (37, 38)] mit verdünnter Schwefelsäure, ebenso beim Kochen von Krapp oder ostindischem Krapp mit verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsaurer Thonerde (30), bei der Destillation von Kleie mit Chlorzinklösung (31), bei der trocknen Destillation des Zuckers (32) und des Holzes (33), namentlich wenn bei der letzteren die Temperatur unter 200° gehalten wird (34), beim Erhitzen von Sägespännen mit Wasser auf 200° (35, 36). Es ist deshalb im Holzessig (33, 38) und mitunter im käuflichen Eisessig (39) enthalten. Ebenso kommen geringe Mengen Furfurol im käuflichen Stärkezucker vor (41). Da endlich schon bei der Destillation saurer Flüssigkeiten, welche Zucker oder andere Kohlenhydrate enthalten, ja selbst beim Kochen reiner Zuckerlösungen Furfurol gebildet wird, so ist dieses spurweise auch in gegohrenen und destillirten Getränken, wie im Bier, anscheinend übrigens auch in reinem Wein und verhältnissmässig reichlich im Fuselöl, enthalten (40, 41), dem es die Eigenschaft ertheilt, sich beim Schütteln mit Anilin und etwas Salzsäure roth zu färben [JORISSEN's angebliche Fuselölreaction (42)].

Darstellung. Man destillirt 100 Thle. Kleie mit 100 Thln. Schwefelsäure und 300 Thln. Wasser, bis unter starker Entwicklung von schwefliger Säure 300 Thle. übergegangen sind. Das Destillat neutralisirt man mit Soda, versetzt es mit Kochsalz und destillirt die Hälfte ab, was man nach Abscheidung des Furfurols mit der wässrigen Flüssigkeit noch einmal wiederholt. Die letzte wässrige Flüssigkeit verarbeitet man zweckmässig durch Zusatz von Ammoniak auf Furfuramid. Die Ausbeute an Furfurol einschliesslich des als Furfuramid gewonnenen beträgt etwa 3 Thle. (43), vergl. (31, 28). Das rohe Furfurol digerirt man einige Stunden mit sehr verdünnter Schwefelsäure unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen dichromsauren Kaliums, um ein beigemengtes Oel zu zerstören. Schliesslich wird es durch Chlorcalcium entwässert und destillirt (44).

Farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit von aromatischem Geruch und Geschmack, bei 13° in 12 Thln. Wasser löslich. Spec. Gew. 1.164 bei 13°. Siedep. 161.6° (45). Spec. Wärme s. (45), Bildungswärme s. (46), Dichtigkeit beim Siedepunkt, spec. Volumen s. (47).

Das Furfurol verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien (43). Durch Silberoxyd wird es zu Pyroschleimsäure oxydirt (43). Mit alkoholischer Kalilauge gekocht liefert es Pyroschleimsäure und Furfuralkohol (17). In den letzteren wird es auch durch Behandlung mit Natriumamalgam übergeführt (23). Mit Hydroxylamin bildet es ein Aldoxim (48), vereinigt sich auch mit Phenylhydrazin (50). Es besitzt überhaupt die Reactionsfähigkeit der übrigen Aldehyde. Mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe condensirt es sich zu ungesättigten Aldehyden, so mit Acetaldehyd zu Furfuracrolein, $C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CHO$ (74), mit Aceton zu den Verbindungen $C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ und $(C_4H_3O \cdot CH:CH)_2 \cdot CO$ (76). Mit Phenolen (Phenol, Resorcin, Pyrogallol) und Salzsäure zusammengebracht, liefert das Furfurol schöne, chlorophyllähnliche Farbstoffe, die sich in Wasser mit grüner Farbe lösen und durch Salzsäure in blauen Flocken gefällt werden. Dieselben bilden sich wahrscheinlich aus zunächst entstehendem phenolsubstituirtem Furfuralkohol, wie $C_4H_3O \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (73, 24). Auch mit den Anilinen vermag sich das Furfurol wie andere Aldehyde zu verbinden. Es bildet mit denselben Farbstoffbasen wie das Furfuranilin, $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (44) u. s. w.

Durch Erhitzen mit Cyankaliumlösung wird das Furfurol zu einem Benzoin, dem Furoin, polymerisirt (49). Ueberhaupt zeigt es grosse Aehnlichkeit mit dem Benzaldehyd und den übrigen aromatischen Aldehyden. Wie diese vereinigt es sich nach der PERKIN'schen Reaction mit Fettsäuren zu ungesättigten Säuren wie der Furfuracrylsäure, $C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ u. s. w. (24) (s. unten). Ferner

wird durch Ammoniak aus dem Furfurol direkt das sauerstofffreie Hydramid (Furfuramid) erhalten, ganz wie aus dem Benzaldehyd das Hydrobenzamid (27).

Salpetersäure oxydirt das Furfurol zu Oxalsäure (28). Beim Erwärmen des Furfurols mit Kalium tritt eine heftige, bis zur Explosion sich steigernde Reaction ein. Salpetrige Säure wirkt ebenfalls sehr heftig ein. In einer mit salpetriger Säure gesättigten, ätherischen Lösung des Furfurols tritt die heftige Reaction erst nach dem fast vollständigen Abdunsten des Aethers ein. Bei grösseren Mengen entflammt sich plötzlich der Rückstand, bei kleineren werden stürmisch Stickoxyde entwickelt und es hinterbleibt ein harzartiger Körper von stark sauren Eigenschaften (6).

Mit Chloralammoniak bildet das Furfurol eine krystallisirbare Verbindung (52).

Reactionen. Auf Zusatz von Anilin und etwas Salzsäure färben sich Furfurolösungen schön purpurroth (Bildung von salzsaurem Furfuranilin (28, 44), vergl. (40). Mit salzsaurem oder salpetersaurem Harnstoff, ähnlich mit Allantoin, giebt Furfurolösung eine tief violette Färbung (51).

Die Verbindung des Furfurols mit saurem schwefligsaurem Natrium, $C_5H_4O_2 \cdot SO_2HNa$, bildet fettglänzende, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Blättchen.

Thiofurfurol, C_5H_4OS . Produkt der Einwirkung von Schwefelammonium auf Furfurol oder von Schwefelwasserstoff auf eine alkalische Lösung von Furfuramid (54). Es scheidet sich als gelbliches, krystallinisches Pulver ab. Wenn es durch Erhitzen für sich (54) oder mit Kaliumhydroxyd (71) zersetzt wird, so sublimirt in geringer Menge eine Verbindung (C_5H_4O)_x. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln, die bei 98° schmelzen und selbst in heissen Wasser nur wenig löslich sind (71). Sie ist vielleicht $C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot C_4H_3O$, d. h. das Stilben des Furfurans (79).

Ein Seleniofurfurol, C_5H_4OSe , wurde auf die entsprechende Weise als eine harzartige, leicht veränderliche Substanz gewonnen (54).

Furfurylamin, $C_5H_7NO = C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (83, 84). Diese Base entsteht bei wochenlanger Behandlung des Pyroschleimsäurenitrils, $C_4H_3O \cdot CN$, mit nascirendem Wasserstoff, am besten mit Zinn und Salzsäure.

Durch Destillation der mit viel Aetzkali versetzten Flüssigkeit im Dampfstrom und Verdampfen des mit Salzsäure neutralisirten Destillats erhält man ein unreines Gemenge des salzsauren Salzes mit Salmiak. Dasselbe wird in wenig Wasser gelöst und mit soviel gepulvertem Aetzkali versetzt, dass die Base sich ölförmig abzuscheiden beginnt. Man schüttelt dann wiederholt mit Aether aus und verdunstet die Auszüge im Wasserbade. Der ölige Rückstand wird schliesslich durch fractionirte Destillation gereinigt.

Farblose, stark lichtbrechende, bei Zutritt von Luft und Licht sich gelb färbende, ölige Flüssigkeit, leichter als Wasser, mit diesem in allen Verhältnissen mischbar. Siedep. 145—146°. Der Geruch erinnert an Coniin. Ueberschüssige concentrirte Salzsäure löst mit gelber, beim Kochen in Dunkelgrün übergehender Farbe.

$C_5H_7NO \cdot HCl$. Sehr leicht lösliche, farblose Prismen.

$(C_5H_7NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Glänzende, orangegelbe, rhombische Blättchen, in heissem Wasser ziemlich leicht, in concentrirter Salzsäure fast gar nicht löslich.

Furfuraldoxim, $C_5H_5O_2N = \begin{array}{l} CH=CH \\ | \quad \diagdown \\ C \quad \quad O \\ | \quad \quad \diagup \\ CH= \quad C \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad CH:NOH \end{array}$ (48), bildet sich beim

Digieren von Furfurol mit einer wässrigen, mit kohlsaurem Natrium versetzten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin. Es wird durch Ausschütteln mit Aether als ein über Schwefelsäure allmählich erstarrendes Oel erhalten und kann durch Umkrystallisiren aus Ligroin, Lösen in Natronlauge und Fällen durch Essigsäure

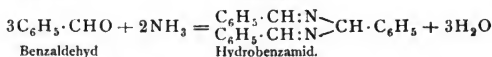
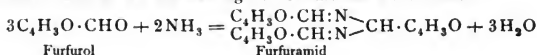
gereinigt werden. Bei 89° schmelzende Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Bei 201—208° unter geringer Zersetzung destillierbar. Durch Säuren wird in der Wärme Hydroxylamin abgespalten. Mit den Anilinen giebt das Furfuraldoxim, wie das Furfurol, bei Gegenwart einer Säure intensiv rothe Lösungen.

$C_4H_3O \cdot CH:NOH \cdot HCl$. Durch Einleiten von trockner Salzsäure in die wasserfreie ätherische Lösung des Aldoxims erhalten. In Wasser und Alkohol lösliches, weisses Krystallpulver.

$C_4H_3O \cdot CH:NO \cdot Na + 3H_2O$. Aus einer Lösung des Aldoxims in trockenem Aether durch Zusatz von Natriumalkoholat in weissen Schüppchen fällbar.

$C_4H_3O \cdot CH:NO \cdot C_2H_5$. Entsteht beim Erhitzen des Aldoxims mit Natriumalkoholat und Aethyljodid. Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, unter geringer Zersetzung destillierbar, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Furfuramid, $C_5H_7O_3N_2$ — $(C_5H_4O)_3N_2$, dem Hydrobenzamid entsprechendes Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf Furfurol:



Von FOWNES 1845 entdeckt (27).

Darstellung. Man lässt Furfurol mit der 5—6fachen Menge wässriger Ammoniakflüssigkeit unter häufigem Umschütteln einige Tage stehen, wäscht die ausgeschiedene feste Masse mit Wasser und krystallisirt sie aus Alkohol um (27, 6).

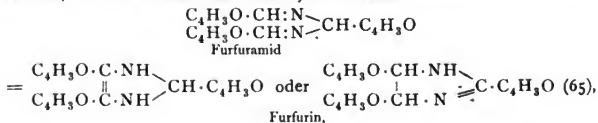
Farblose oder schwach gelbliche Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 117°. Die Lösungen reagiren neutral. Säuren zersetzen das Furfuramid sofort in Furfurol und Ammoniak. Langsam wird dieselbe Zersetzung auch durch Kochen mit Wasser oder Alkohol und selbst bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung feuchter Luft bewirkt. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entwickelt das Furfuramid hingegen kein Ammoniak, sondern geht in das isomere Furfurin über (27). Dieselbe Umlagerung erfährt das trockne Furfuramid beim Erhitzen auf 110—120° (53). Schwefelwasserstoff erzeugt Thiofurfurol (54).

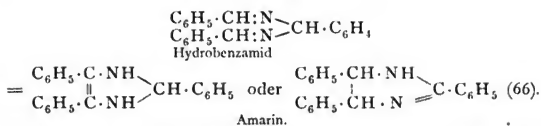
Erhitzt man Furfuramid in alkoholischer Lösung mit Allyl- oder Phenylsenfö auf 100°, so scheiden sich beim Erkalten krystallisirte, in Wasser unlösliche Verbindungen aus (6):

$C_{13}H_{12}N_2O_3 + CSN \cdot C_6H_5$. Seideglänzende Nadeln, die bei 118° schmelzen und sich bei etwa 135° zersetzen. — $C_{13}H_{12}N_2O_3 + CSN \cdot C_6H_5 + H_2O$. Weisse Krystalle, die sich nicht unzersetzt entwässern lassen.

Lässt man Furfurol, Benzil und Ammoniak in warmer, alkoholischer Lösung auf einander wirken, so betheiligigt sich das Benzil in der Weise an der Condensation, dass nach der Gleichung $2C_5H_4O_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{20}N_2O_4 + 2H_2O$ zwei isomere Verbindungen, $C_{24}H_{20}N_2O_4$, entstehen, von denen nur eine in Alkohol löslich ist (69).

Furfurin, $C_{15}H_{12}O_3N_2$. Isomeres Umwandlungsprodukt des Furfuramids, aus diesem durch Erhitzen (53) oder beim Kochen mit verdünnter Kalilauge (27) entstehend, wie das Amarin aus dem Hydrobenzamid:





Darstellung. Man trägt Furfuramid in siedende, verdünnte Kalilauge ein. Aus der entstehenden klaren Lösung scheidet sich beim Erkalten das Furfurin als schweres, gelbliches, bald krystallinisch erstarrendes Oel ab. Es wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in eine siedende, verdünnte Lösung von überschüssiger Oxalsäure eingetragen. Das beim Erkalten sich ausscheidende, schwer lösliche, saure oxalsäure Furfurin wird in siedender Lösung durch Thierkohle entfärbt und durch Ammoniak zersetzt. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung krystallisirt das reine Furfurin (27).

Auch durch Erhitzen des trocknen Furfuramids auf 110–120° oder durch Einleiten von Ammoniak in Furfurool, welches auf 120° erhitzt ist, wird Furfurin erhalten (53), indess giebt das Erhitzen des Furfurins nur eine geringe Ausbeute (65).

Das Furfurin bildet feine, weisse, seideglänzende, in trockenem Zustande luftbeständige Nadeln oder kleine, rhombische Prismen (55). Schmp. 116° (6, 65). Löslich in 135 Thln. siedendem Wasser (27), aber erst in 4800 Thln. von 8° (28). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Furfurin ist eine starke, einsäurige Base. Seine Lösungen reagiren alkalisch und treiben in Siedhitze das Ammoniak aus seinen Salzen aus, während in der Kälte das Furfurin durch Ammoniak gefällt wird. Die Lösung des Furfurins in alkoholischer Kalilauge leuchtet, wenn sie mit Luft geschüttelt wird (72).

Salze. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (27). Seideglänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser, viel schwerer in überschüssiger Salzsäure. — $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Fast unlöslicher, hellgelber, krystallinischer Niederschlag (27) oder lange Nadeln (28). — $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{HBr}$. Nadeln, in 26 Thln. kaltem Wasser löslich (56). — $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$. Kleine, schief vierseitige Prismen, in 55 Thln. kaltem Wasser löslich (56). — $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{ClO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Spröde, glasglänzende Prismen (57). Rhombisch (58). — $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{NO}_3\text{H}$. Krystallisirt aus weingeistiger Lösung in grossen Prismen (27, 28). Rhombisch (59). — $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Kurze, vierseitige Prismen, leicht in reinem, schwer in schwefelsäurehaltigem Wasser löslich (60, 56). — $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2)_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$? (56), vergl. (60). — Dithionigsäures F. (63). — $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{PO}_4\text{H}_3$. Schwer lösliche, silberglänzende Blättchen (60). — $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2)_2 \cdot \text{PO}_4\text{H}_3$ und $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2)_3 \cdot \text{PO}_4\text{H}_3$. Leicht lösliche, schief vierseitige Prismen (60). — $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2)_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ (60). — $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ (60). — $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$. Schwer lösliches, orangefarbenes Pulver (56). — Essigsäures Furfurin (27). — Saures oxalsäures F. — $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)$. Dünne, durchsichtige Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (27). — Saures weinsäures F. Vierseitige Prismen, aus deren Lösung das Furfurin durch Ammoniak nicht gefällt wird (60). — Mellithsäures F. Monokline Prismen (61).

In Wasser vertheilt Furfurin löst sich beim Einleiten von Kohlensäure allmählich auf, scheidet sich aber beim Verdunsten unverbunden wieder ab (56). Die Furfurinsalze schmecken bitter. Sie sind giftig (62).

Nitrosofurfurin, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}(\text{NO})\text{O}_3\text{N}_2$, entsteht, wenn schwefelsaures Furfurin und salpetrigsäures Kalium in sehr verdünnter Lösung auf einander wirken. Bei 112° schmelzende Krystalle (64).

Sind die Lösungen concentrirt, so wird statt des Nitrosofurfurins nach einiger Zeit ein gelblicher, krystallinischer Körper, $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_{15}$, ausgeschieden, der in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether löslich ist, bei 94–95° schmilzt, mit Platinchlorid die Verbindung $(\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_{15} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, mit ammoniakalischem Silbernitrat ein körniges, lichtbeständiges Doppelsalz bildet (6, 64).

Acetylfurfurin, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}_3\text{N}_2$, erhält man durch Erhitzen von

Furfurin mit Essigsäureanhydrid (6). Auch bei der Behandlung des Furfurins mit Acetylchlorid entsteht dieselbe Verbindung (65), wird also nur ein Wasserstoffatom des Furfurins durch Acetyl ersetzt. Hierbei scheint zunächst, ganz wie bei dem Amarin, ein leicht zersetzliches Additionsprodukt von Acetylchlorid und Furfurin zu entstehen (65).

Das Acetylfurfurin scheidet sich aus heisser, alkoholischer Lösung als flockige, klein krystallinische Masse ab. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig. Es bräunt sich bei 240° und schmilzt bei etwa 250° unter vollständiger Zersetzung. Es ist sehr beständig, besitzt keine basische Eigenschaften mehr, wird von Alkyljodiden nicht angegriffen, ebenso wenig von Natrium oder von salpetriger Säure (6).

Hexabromacetylfurfurin, $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)_3N_2Br_6$. In Eisessiglösung mit Brom behandelt nimmt das Acetylfurfurin sechs Atome desselben auf. Das Additionsprodukt ist ein gelblichweisses, durch Wasser aus der Eisessiglösung fallbares Pulver, welches von Alkohol leicht, aber unter Zersetzung gelöst wird (6).

Benzoylfurfurin? (65).

Carboxäthylfurfurin, $C_{15}H_{11}(CO_2 \cdot C_2H_5)_3N_2$, scheidet sich als krystallinischer, weisser Niederschlag ab, wenn eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether mit Chlorkohlensäureester versetzt wird. Es löst sich nicht in Aether, sehr wenig in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt es in harten, glänzenden Prismen, die bei 124° unzersetzt schmelzen (65).

Aethylfurfurin, $C_{15}H_{11}(C_2H_5)_3O_3N_2$ (56). Das jodwasserstoffsäure Salz entsteht beim Erhitzen von Furfurin mit Aethyljodid. Durch Silberoxyd wird daraus das freie Aethylfurfurin als syrupartige, nicht krystallisirbare, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Masse erhalten, die bei weiterer Behandlung mit Aethyljodid unverändert bleibt.

$C_{15}H_{11}(C_2H_5)_3O_3N_2 \cdot HJ$, bildet beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung Krystalle, die in 36 Thln. Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich sind. — $[C_{15}H_{11}(C_2H_5)_3O_3N_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ (56).

Amylfurfurin, $C_{15}H_{11}(C_3H_7)_3O_3N_2$ (56).

Das jodwasserstoffsäure Salz bildet eine schwer lösliche, strahlige Krystallmasse, deren Lösung beim Verdampfen gummiartig eintrocknet. — $[C_{15}H_{11}(C_3H_7)_3O_3N_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$. Gelbes, schwer lösliches Krystallpulver.

Dimethylfurfurin? (67).

Furoin, $C_{10}H_8O_4$ (49). Polymerisationsprodukt des Furfurols, welches aus diesem beim Kochen mit Cyankaliumlösung entsteht und nach dieser Bildungsweise, wie nach seinem chemischen Verhalten als der Ketonalkohol, $C_4H_3O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_4H_3O$, zu betrachten ist, also in demselben Verhältniss zum Furfurol steht, wie das Benzoin zum Benzaldehyd.

Darstellung. 40 Thle. Furfurol werden in 30 Thln. Alkohol und 80 Thln. Wasser gelöst und mit 4 Thln. Cyankalium 30–40 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Die aus der rothbraun gewordenen Flüssigkeit beim Erkalten sich abscheidende, röthliche Krystallmasse wird mit Wasser gewaschen, wiederholt mit kleinen Mengen kalten Alkohols angerührt und abgeseigt, endlich aus einem Gemisch von Toluol und Alkohol krystallisirt. Um die letzten Spuren eines gelben Farbstoffs zu entfernen, kann man die Verbindung im Kohlensäurestrom destilliren und mehrmals krystallisiren.

Farblose, feine Krystalle, schwer löslich in heissem Wasser und Aether, viel leichter in warmem Alkohol und namentlich in Toluol. Schmp. 135°. Bei Abschluss der Luft ist das Furoin unzersetzt destillirbar. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird es mit blaugrüner Farbe gelöst, welche in der Kälte langsam,

beim Erwärmen schnell in Braunroth übergeht. Starke Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure verwandeln es in ein dunkelbraunes Harz. Alkalische Kupferlösung wird schon in der Kälte reducirt.

Das Furoïn ist eine schwache Säure. Es löst sich in wässriger oder schwach weingeistigen Alkalilösungen zu blaugrünen, im durchfallenden Licht tief dunkelrothen Flüssigkeiten, die beim Schütteln mit Luft oder auf Zusatz von Oxydationsmitteln durch Bildung von Furil farblos werden. Auch durch Reductionsmittel wird das Furoïn leicht verändert. Natriumamalgam entfärbt rasch seine alkalische Lösung, worauf durch verdünnte Schwefelsäure gelbe, beim Erwärmen harzartig zusammenballende Flocken gefällt werden. Durch Zinkstaub und Salzsäure wird das Furoïn in alkoholischer Lösung zu einer vermuthlich dem Desoxybenzoïn entsprechenden Verbindung reducirt, welche durch Wasser als ein angenehm blumenartig riechendes, grösstentheils unzersetzt destillirbares, rothbraunes Oel gefällt wird.

Acetylfuroïn, $C_{10}H_7(C_2H_3O)_4$ (49). Essigester des Furoïns, durch Kochen des letzteren mit Essigsäureanhydrid zu gewinnen. Farblose, zu Warzen vereinigte Nadeln, bei $76-77^\circ$ schmelzend und unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser und Ligroïn. Alkoholische Kalilauge verseift schon in der Kälte.

Furil, $C_{10}H_6O_4$ (49). Das dem Benzil entsprechende Diketon, $C_4H_3O \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_3O$, welches durch Oxydation des Furoïns in alkalischer Lösung entsteht.

Darstellung. Furoïn wird in der 12fachen Menge heissen Alkohols gelöst, die bei schnellem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse durch möglichst wenig Natronlauge wieder in Lösung gebracht und durch die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte, auf 0° abgekühlte Flüssigkeit ein kräftiger Luftstrom geleitet, bis die schön grünblaue Farbe in ein schmutziges Braun übergegangen ist. Das durch Wasserzusatz vollständig gefällte Furil wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Goldgelbe Nadeln, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform. Schmp. 162° . Durch Natriumamalgam wird das Furil in weingeistiger Lösung leicht reducirt, wobei vorübergehend die Färbung des Furoïns als des ersten Reductionsprodukts auftritt. Durch Erhitzen mit Alkalien wird das Furil in Fursäure übergeführt (49).

Wird ein Gemenge von Furil und etwas Cyankalium mit Alkohol übergossen, so zerfällt das Furil, analog dem Benzil, nach der Gleichung $C_4H_3O \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_3O + C_2H_5 \cdot OH = C_4H_3O \cdot CHO + C_4H_3O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, in Furfurol und Pyroschleimsäureäthylester. Als secundäres Produkt entsteht dabei durch Einwirkung des Cyankaliums auf das Furfurol etwas Furoïn (70).

Furiloctobromid, $C_{10}H_6O_4Br_8$. Dieses Additionsprodukt bildet sich, wenn fein zerriebenes Furil in die 40fache Menge stark gekühlten, reinen, trocknen Broms eingetragen wird. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Broms wird der Rückstand mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Gelbe Krystallmasse, die sich sehr schwer in Alkohol, leichter in siedendem Chloroform löst, aber beim Verdampfen dieser Lösung grösstentheils zersetzt wird. Die Verbindung bräunt sich bei 150° und schmilzt unter vollständiger Zersetzung gegen 185° . Bei dieser Zersetzung entstehen Dibromfuril und etwas Monobromfuril, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können (49).

Dibromfuril, $C_{10}H_4Br_2O_4$, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Blättchen, die bei $183-184^\circ$ schmelzen und unzersetzt sublimiren. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Heisse Alkalien lösen die Verbindung leicht zu Dibromfursäure.

Monobromfuril, $C_{10}H_5BrO_4$. Gelbe, glänzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol.

Fursäure, $C_{10}H_8O_5 = (C_4H_3O)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$ (49), entsteht aus dem

Furil beim Erhitzen mit Alkalien unter Aufnahme von Wasser und molekularer Umlagerung, wie die analog constituirte Benzilsäure aus dem Benzil.

Darstellung. Fein zerriebenes Furil wird in $\frac{1}{4}$ der 25fachen Menge heisser 15proc. Kalilauge gelöst, die stark abgekühlte, dunkelbraune Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die von dem ausgeschiedenen Harz schnell abfiltrirte, gelbe Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Aus der concentrirten ätherischen Lösung scheidet leicht flüchtiges Ligroin noch etwas Harz ab, worauf die Flüssigkeit beim Verdunsten im trocknen Luftstrom krystallisirte Furilsäure liefert.

Nadeln, die sich im feuchten Zustande leicht bräunlich färben und beim Umkrystallisiren grossentheils zersetzt werden. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon bei 0° unter Bräunung und Abscheidung eines braunen Harzes. Alkalische Lösungen sind viel beständiger.

Monobromfurilsäure scheint die aus dem Monobromfuril beim Erhitzen mit Alkalien entstehende Säure zu sein.

Dibromfurilsäure wird aus dem Dibromfuril auf demselben Wege oder am besten durch Kochen mit Barytlösung und Zersetzen des in feinen, weissen Nadeln krystallisirenden Bariumsalzes, $(C_{10}H_7Br_2O_3)_2Ba$, mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Der Furilsäure ähnlich. Wird die alkoholische Lösung der Dibromfurilsäure mit wenig verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so entsteht eine tief fuchsinrothe Flüssigkeit, und Wasser fällt einen Farbstoff, der von Aether mit rother, von Alkalien mit gelber Farbe gelöst wird.

Benzfuroin, $C_{12}H_{10}O_3$ (49). Gemischtes Benzoin, intermediär zwischen dem Furoin und dem Benzoin, d. h. entweder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_4H_3O$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_4H_3O$ (oder ein Gemenge von beiden Isomeren?). Durch Kochen von 18 Thln. Furfuroin, 20 Thln. Benzaldehyd, 60 Thln. Alkohol und 80 Thln. Wasser erhalten. Feine Prismen, schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in heissem Alkohol, Chloroform und Benzol, bei $137-139^{\circ}$ schmelzend. Unzersetzt destillirbar. Alkoholische Kalilauge giebt eine dunkelrothe Lösung, welche nur schwach den beim Furoin so intensiven blaugrünen Reflex zeigt. Die alkalische Lösung wird durch den atmosphärischen Sauerstoff langsam oxydirt, wobei wesentlich Benzoesäure entsteht. Verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure liefern reichliche Mengen von Benzaldehyd. Durch Oxydation in weingeistiger Lösung mittelst schwach alkalischer Kupferlösung lässt sich das Benzfuroin in das Benzfuril überführen.

Benzfuril, $C_{12}H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_3O$ (49). Feine, gelbe Nadeln, schon bei 41° schmelzend, unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Es bildet ein Additionsprodukt mit vier Atomen Brom. Alkalien lösen das Benzfuril zu Benzfurilsäure.

Benzfuriltetrabromid, $C_{12}H_8O_3Br_4$. Gelbe Nadeln, die sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol lösen und bei $127-128^{\circ}$ unter beginnender Zersetzung schmelzen.

Benzfurilsäure, $C_{12}H_{10}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_4H_3O \end{matrix} > C(OH) \cdot CO_2H$ (49). Weniger unbeständig als die Furilsäure. Farblose, kurze Prismen, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Wasser und Ligroin. Die Krystalle bräunen sich bei 108° und zersetzen sich in wenig höherer Temperatur unter starkem Aufschäumen. Concentrirte Schwefelsäure giebt ähnliche Farbenreactionen wie mit der Benzilsäure. Sie löst die krystallisirte Benzfurilsäure mit blutrother Farbe, die beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung ölig zurückgebliebene Säure aber mit rothvioletter, später blauvioletter Farbe.

Condensationsprodukte aus Furfurol und anderen Aldehyden oder Ketonen.

Als Wasserentziehungsmittel lässt sich für die Gewinnung dieser Verbindungen nicht Salzsäure oder Chlorzink benutzen, dagegen wird die Condensation schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur durch sehr verdünnte Natronlauge bewirkt (74).

Furfuracrolein, $C_7H_6O_2 = C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CHO$, der Aldehyd der Furfuracrylsäure, entsteht beim Erwärmen von Acetaldehyd mit Furfurol und verdünnter Natronlauge (74).

Darstellung. Die Lösung von 1 Thl. Furfurol und 2 Thln. Aldehyd oder Paraldehyd in 100 Thln. Wasser wird mit 5 Thln. 10proc. Natronlauge langsam auf $50-60^\circ$ erwärmt, bis sie sich zu bräunen beginnt. Man neutralisirt dann mit Weinsäure, destillirt die so erhaltene Emulsion, schüttelt das milchig getrühte Destillat mit Aether aus und destillirt von dem vom Aether aufgenommenen Oel den unveränderten Aldehyd und das Furfurol ab, bis der Siedepunkt auf 210° gestiegen ist. Der erstarrte Destillationsrückstand wird abgepresst und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Völlig farblos kann die Verbindung schliesslich durch langsame Sublimation erhalten werden.

Farblose Nadeln von zimmtähnlichem Geruch, leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Schmp. 51° . Die Verbindung siedet oberhalb 200° unter theilweiser Zersetzung. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Sie ertheilt einer Lösung von Anilin in Eisessig eine intensiv grüne Färbung, die nach längerer Zeit in Braunroth übergeht. Durch Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser wird sie zu Furfuracrylsäure oxydirt.

Furfurcrotonaldehyd, $C_8H_8O_2 = C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ oder $C_4H_3O \cdot CH:C(CH_3) \cdot CHO$ (77), entsteht wie die vorige Verbindung aus Furfurol und Propylaldehyd. Schwach gelbliches, nach Zimmt riechendes Oel, welches sich an der Luft bräunt und verharzt. Unter vermindertem Druck theilweise unzersetzt destillirbar, leicht mit Wasserdämpfen.

Furfuralaceton, $C_8H_8O_2 = C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ (75, 76), erhält man in ähnlicher Weise wie die vorigen Verbindungen durch Zusammenbringen von 20 Grm. Furfurol, 30 Grm. Aceton in 1 Liter Wasser mit 3 Grm. Natriumhydroxyd. Aus dem nach 24 Stunden mit Aether ausgeschüttelten Oel destillirt unter einem Druck von 33 Millim. bei $135-137^\circ$ das Furfuralaceton, worauf der Rückstand wesentlich aus Difurfuralaceton besteht.

Die als hellgelbes, dickflüssiges Oel destillirte Verbindung erstarrt bald zu einer harten, krystallinischen Masse. Aus dem Schmelzfluss krystallisirt sie in kurzen, dicken Prismen. Schmp. $39-40^\circ$. In Acetylchlorid löst sich das Furfuralaceton mit röthlich gelber Farbe, die nach kurzem Erwärmen in Smaragdgrün übergeht.

Difurfuralaceton, $C_{13}H_{10}O_3 = (C_4H_3O \cdot CH:CH)_2 \cdot CO$ (76), bildet sich in gleicher Weise wie die vorige Verbindung, wenn überschüssiges Furfurol angewandt wird. Die in der wässrigen Flüssigkeit als Oel suspendirte Verbindung krystallisirt nach einigen Tagen und wird durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt.

Citronengelbe, am Licht sich bräunende, flache Prismen, bei $60-61^\circ$ schmelzend, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Ligroin. Concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure oder Acetylchlorid lösen es mit tief dunkelrother Farbe.

Benzalfurfuralaceton, $C_{15}H_{12}O_2 = C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (76), entsteht durch Condensation von Benzalaceton mit Furfurol oder von Furfuralaceton mit Benzaldehyd in gleicher Weise wie die vorigen Verbindungen.

Es krystallisirt aus siedendem Ligroin in strohgelben Blättchen oder flachen Prismen, die bei 55—56° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe.

Aus Furfurol und Fettsäuren entstehende Säuren.

Aehnlich den Aldehyden der aromatischen Reihe (vergl. Bd. II, pag. 19) vermag das Furfurol mit den Fettsäuren ungesättigte Säuren zu bilden, wenn es mit den trocknen Natriumsalzen derselben bei Gegenwart der betreffenden Anhydride erhitzt wird (24).

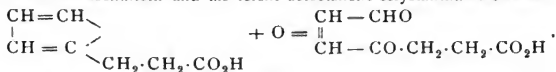
Durch Natriumamalgam oder Jodwasserstoff können jene ungesättigten Säuren in die betreffenden gesättigten übergeführt werden, so die Furfuracrylsäure, $(C_4H_3O)CH:CH \cdot CO_2H$, in die Furfurpropionsäure, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Durch successive Einwirkung von Brom und Silberoxyd werden diese gesättigten Säuren in der Weise oxydirt, dass der Furfuranring gesprengt wird und also Säuren entstehen, welche, wie die Furonsäure, $(CO_2H \cdot CH:CH \cdot CO)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, nicht mehr der Furfurangruppe angehören und sich zu den entsprechenden ganz gesättigten Ketonensäuren wie Hydrofuronsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, schliesslich zu den normalen Säuren der Oxalsäurereihe reduciren lassen (24, 78, 4).

Durch diese Reactionen sind die folgenden Säuren dargestellt worden:

Furfuracrylsäure, $C_7H_6O_3 = C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (24). Sie entsteht bei anhaltendem Kochen von 1 Thl. Furfurol mit 2 Thln. essigsäurem Natrium und 4 Thln. Essigsäureanhydrid: $C_4H_3O \cdot CHO + CH_3 \cdot CO_2H = C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO_2H + H_2O$; auch ist sie durch Oxydation des Furfuracroleins mittelst Silberoxyd erhalten worden (74).

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, spröden, farblosen Nadeln von zimmtartigem Geruch, die bei 135° schmelzen. Unzersetzt flüchtig, auch schon mit Wasserdämpfen. Erst in etwa 500 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Von concentrirter Salzsäure wird sie mit ziemlich beständiger grüner Farbe gelöst; auch Schwefelsäure giebt ein grünes Condensationsprodukt (24). Durch Natriumamalgam wird die Furfuracrylsäure in die Furfurpropionsäure übergeführt.

Furfurpropionsäure, $C_7H_8O_3 = C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. In Wasser viel leichter löslich als die vorige Säure. Durch Aether ausgeschüttelt bleibt sie beim Verdunsten desselben als farblose, krystallinische Masse von starkem, zimmtartigem Geruch zurück. Schmp. 50—51°. Concentrirte Salzsäure löst sie mit gelber Farbe (24). Versetzt man eine wässrige Lösung der Furfurpropionsäure vorsichtig mit Brom bis zur beginnenden Färbung, so wird der Furfuranring durch Oxydation gesprengt und Furonsäurealdehyd, $C_7H_8O_4$, erzeugt, der sich durch Aether ausschütteln und als leicht zersetzliche Krystallmasse erhalten lässt:



Durch Silberoxyd entsteht aus diesem Aldehyd die Furonsäure (78).

Furonsäure, $C_7H_8O_5 = CO_2H \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$ (78, 4).

Darstellung. Eine Lösung von 1·4 Grm. Furfurpropionsäure in 100 Grm. Wasser wird kalt mit 1·6 Grm. Brom versetzt, die gelbliche Flüssigkeit vorsichtig durch schweflige Säure entfärbt und mit dem aus 11 Grm. Silbernitrat frisch gefällten Silberoxyd 2—3 Stunden lang bei 65—70° digerirt. Die Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausge-

schüttelt. Dieser hinterlässt die Furonsäure in gelblichen Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden.

Farblose, zarte Nadeln, schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser. Schmp. 180°. Concentrirte Schwefelsäure löst mit röthlich gelber, beim Erhitzen in Braun übergehender Farbe.

$C_7H_6Ag_2O_5$. Weisser Niederschlag.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor wird die Furonsäure zunächst in Hydrofuronsäure, $C_7H_{10}O_5$, schliesslich in normale Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$, übergeführt (4).

Hydrofuronsäure, $C_7H_{10}O_5 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, erhält man am leichtesten durch vierstündiges Erhitzen der Furonsäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rothem Phosphor auf 160° (4). Bei 112° schmelzende Nadeln.

$C_7H_8Ag_2O_5$. Weisser, in heissem Wasser etwas löslicher, leicht grau werdender Niederschlag.

Eine Furfurcrotonsäure, $C_8H_8O_3$, ist höchst wahrscheinlich die durch Oxydation des Furfurcrotonaldehyds mittelst Silberoxyd erhaltene Säure. Sie sublimirt in feinen Nadeln, die bei ungefähr 107° schmelzen.

Furfurangelikasäure, $C_9H_{10}O_3 = C_4H_3O \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ (79), vergl. (90). Durch zwölfstündiges Erhitzen von Furfurol mit dem Anhydrid und dem Natriumsalz der normalen Buttersäure auf schliesslich 180° erhalten. Farblose, seidenglanzende Nadeln, bei 87—88° schmelzend. Natriumamalgam reducirt die Säure zu

Furfurvaleriansäure, $C_9H_{12}O_3 = C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ (79, 80), welche ein farbloses, unzersetzt destillirbares Oel bildet.

Entsprechend der Ueberführung der Furfurpropionsäure in Furonsäure liefert die Furfurvaleriansäure bei der Behandlung mit Brom und Silberoxyd die

Butyrofuronsäure, $C_9H_{12}O_3 = CO_2H \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ (80). Krystallinische Masse, leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform, wenig in Aether. Schmp. 140—142°.

Natriumamalgam erzeugt aus der Butyrofuronsäure die Butyrohydrofuronsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$, und anscheinend als zweites

Reductionsprodukt die Säure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$. Durch vollständige Reduction mittelst Jodwasserstoff und Phosphor wird die Butyrofuronsäure schliesslich in eine Azelainsäure übergeführt (80).

Durch Erhitzen des Furfurols mit dem Natriumsalz und dem Anhydrid der Isobuttersäure wird nicht eine entsprechende Furfurangelikasäure erhalten, sondern unter Entwicklung von Kohlensäure Furfurbutylen, $C_8H_{10}O = C_4H_3O \cdot CH : C(CH_3)_2$, gebildet (79, 82). Dieses bildet ein farbloses, beim Aufbewahren sich bräunendes und verharzendes Oel. Spec. Gew. 0.9509 bei 14.5°. Siedep. 153°. Mit salpetriger Säure addirt es sich zu einer in grossen Tafeln krystallisirenden Verbindung $C_8H_{10}O \cdot N_2O_3$, die bei 94° schmilzt. Durch Reduction dieses Additionsprodukts mit Zinn und Salzsäure entstehen Furfurbutylenoxyd, $C_4H_3O \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$,

als eine bei 186° siedende, in Wasser ziemlich lösliche Flüssigkeit und eine Base, $C_4H_3O \cdot C(NH_2) \cdot C(CH_3)_2$, die aus ihrem gut krystallisirenden, salzsauren Salz durch concentrirte Kali-

lauge als farbloses, in Wasser lösliches Oel abgeschieden wird. Diese Base destillirt bei 215—220°, leicht auch mit Wasserdämpfen, erleidet jedoch in beiden Fällen, wie auch schon

bei längerer Aufbewahrung, eine theilweise Wasserabspaltung, indem eine zweite, schön krystallisirbare Base, $C_4H_3O \cdot C - C(CH_3)_2$, entsteht. Die letztere ist löslich in Wasser,

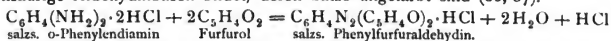
schmilzt bei 142° und siedet bei $300-310^\circ$, ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (82).

Verbindungen des Furfurols mit aromatischen Amidoverbindungen.

Wenn man Furfurol mit Anilin erhitzt, so entsteht unter Rothfärbung eine im freien Zustande sehr unbeständige Farbstoffbase (28) (Furfuranilin), deren intensiv roth gefärbten Salze sich direkt durch Erwärmen von Furfurol mit Anilinsalzen und Anilin in alkoholischer Lösung gewinnen lassen (44). Durch Erwärmen mit überschüssigen Säuren oder Alkalien wird aber das Furfuranilin leicht wieder zu Anilin und Furfurol zersetzt.

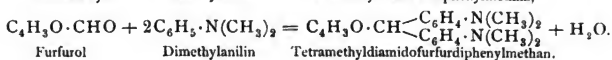
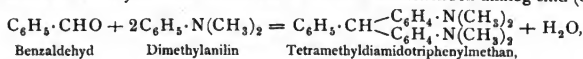
In ähnlicher Weise geben alle Amidobenzole mit dem Furfurol analoge, leicht zersetzliche rothe Farbstoffbasen. Die Verhältnisse, in denen die beiden Körper hierbei zusammentreten, sind nach der Natur der Amidoverbindung verschieden und weichen vielfach von denjenigen ab, welche bei der Vereinigung anderer Aldehyde mit den Anilinen gewöhnlich beobachtet werden. Während z. B. Benzaldehyd und Anilin sich zu gleichen Molekülen unter Austritt von einem Molekül Wasser zu Benzylidenanilin, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$, vereinigen und auch der Acetaldehyd, mit dem Anilin wesentlich zu gleichen Molekülen zusammentretend, unter Wasseraustritt Diäthylidendiphenamin, $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup C_2H_4 \\ \diagdown C_2H_4 \end{matrix} N \cdot C_6H_5$, und nur als Nebenprodukt Aethylidendiphenamin, $C_2H_4(NH \cdot C_6H_5)_2$, bildet treten mit dem Furfurol stets zwei Moleküle Anilin, und zwar ohne Austritt von Wasser, zusammen. (Salzsaures Furfuranilin = $2C_6H_5 \cdot NH_2 + C_4H_3O \cdot CHO + HCl$.) In ganz derselben Weise verbindet sich das Furfurol mit dem p-Toluidin und mit Diphenylamin. Zu Metanitrilanilin, ebenso zu m-Amidobenzoesäure, addirt es sich ebenfalls ohne Wasseraustritt, aber zu gleichen Molekülen. Benzidin, p-Amidophenol und m-Toluylendiamin nehmen zwar auf jede Amidogruppe ein Molekül Furfurol unter Wasseraustritt auf, aber die entstehenden Basen zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie bei der Vereinigung mit Säuren die ausgetretenen Wassermoleküle wieder aufnehmen, ohne dass diese als Krystallwasser aufgefasst werden könnten (85).

Dagegen reagirt das Furfurol auf Orthodiamine genau in derselben Weise, wie Benzaldehyd u. s. w., indem es damit unter Wasseraustritt sehr beständige, einsäurige Aldehydinbasen bildet, deren Salze ungefärbt sind (86, 87).



Die aus Furfurol und den Aminbasen der Fettreihe entstehenden, noch nicht näher untersuchten Verbindungen ähneln in ihren Eigenschaften den Ammoniumbasen und geben mit Säuren keine Farbstoffe (85).

Mit tertiären aromatischen Aminbasen, bei denen die Entstehung ähnlicher Körper durch Stickstoffbindung ausgeschlossen ist, liefert das Furfurol beim Erhitzen bei Gegenwart von Chlorzink Condensationsprodukte, die ganz den aus aromatischen Aldehyden und den tertiären Aminen entstehenden analog sind (88):



Furfuranilin, $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (44, 85).

Versetzt man eine Lösung von 46 Thln. Anilin und 65 Thln. salzsaurem Anilin in 400 Thln. warmem Alkohol mit einer Lösung von 48 Thln. Furfurol in 400 Thln. Alkohol, so erstarrt die Mischung zu Krystallen von salzsaurem Furfuranilin, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden können (44). Durch Zusammenreiben dieses Salzes mit Ammoniak und Auskneten mit Wasser wird die freie Base erhalten.

Hellbraune, amorphe Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird an der Luft rasch zersetzt.

$C_{17}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl$. Kleine, purpurrothe Nadeln, unlöslich in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wird das Salz zersetzt.

$C_{17}H_{18}O_2N_2 \cdot NO_3H$. Grössere, purpurrothe Krystalle, dem vorigen Salz ähnlich und auf analoge Weise unter Anwendung von salpetersaurem Anilin darstellbar.

Furfurnitranilin, $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2)NH_2 + C_5H_4O_2$ (85), scheidet sich aus einer mit Furfurol versetzten weingeistigen Lösung von m-Nitranilin in chromgelben Krystallkrusten ab. Die Base schmilzt bei 100–120° unter Zersetzung.

$C_{11}H_{10}N_2O_4 \cdot HCl$ wird durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Salzsäure zur weingeistigen Lösung der Base erhalten. Kupferglänzende Blättchen. Die weingeistige Lösung ist, wie die der übrigen Salze, tief roth gefärbt. Ueberschüssige Säuren wirken unter Entfärbung zersetzend.

Furfurtoluidin, $C_{19}H_{22}O_2N_2$ (44). Das salzsaure Salz wird auf gleiche Weise wie dasjenige des Furfuranilins aus p-Toluidin, salzsaurem p-Toluidin und Furfurol gewonnen. Die freie Base ist eine braune, amorphe, spröde Masse.

$C_{19}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl$ und $C_{19}H_{22}O_2N_2 \cdot NO_3H$ bilden purpurrothe Nadeln.

Furfurdiphenylamin, $C_{29}H_{26}O_2N_2$ (85), entsteht beim Erhitzen von 2 Mol. Diphenylamin mit 1 Mol. Furfurol auf etwa 150° als ein braunes Oel, welches bei 0° zu einer beim Aufbewahren grün werdenden Krystallmasse erstarrt.

$C_{29}H_{26}O_2N_2 \cdot HCl$. Aus der freien Base oder direkt durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Furfurol auf 50–60° zu erhalten. Broncefärbene Krystalle, in Weingeist mit tief rother Farbe löslich.

Difurfurbenzidin, $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (85) (1 Mol. Benzidin + 2 Mol. Furfurol – 2 Mol. Wasser), scheidet sich aus der weingeistigen Lösung der beiden Substanzen in kleinen, hellgelben Nadeln ab. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, reichlich in Benzol.

Die Base löst sich in nicht überschüssigen, verdünnten Säuren zu tief carmoisinrothen, aber leicht zersetzlichen und namentlich sehr lichtempfindlichen Lösungen der betreffenden Salze. Das salzsaure Salz hat die Zusammensetzung $C_{22}H_{16}O_4N_2 \cdot 2HCl$. Es bildet kupferglänzende Blättchen.

Difurfur-m-Toluyldiamin, $(C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_7H_6N_2(C_5H_4O)_2)$ (85), scheidet sich aus einer allmählich mit Furfurol versetzten warmen, weingeistigen Lösung des m-Toluyldiamins ab und bildet nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus Weingeist kleine, orangefarbene Nadeln. Die Lösung in verdünnter Salzsäure ist tief roth. Sie wird durch viel Wasser entfärbt.

Platinchlorid fällt eine zimmetfarbige, krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $(C_{17}H_{14}O_4N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Phenylfurfuraldehydin, $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4N_2(C_5H_4O)_2$ (87).

Eine Lösung von salzsaurem Orthophenylendiamin (1:5) wird mit der berechneten Menge Furfurol geschüttelt, das sich ausscheidende salzsaure Salz des Aldehydins durch Thierkohle entfärbt und umkrystallisirt. Kalilauge fällt daraus die freie Base, die schliesslich aus Petroleumbenzin krystallisirt wird.

Fast farblose, compacte Krystalle, bei 95–96° schmelzend, sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

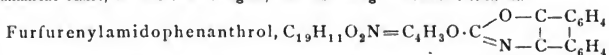
Das krystallinische salzsaure Salz scheint beim Auswaschen Salzsäure zu verlieren. — $(C_{16}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt aus Weingeist in gelben Blättchen. — $C_{16}H_{12}O_2N_2 \cdot NO_3H$ wird selbst aus sehr verdünnten Lösungen des salzsauren Salzes durch überschüssige verdünnte Salpetersäure in Nadeln ausgefällt. — $C_{16}H_{12}O_2N_2 \cdot SO_4H_2$. — Die Jodmethylverbindung, $C_{16}H_{12}O_2N_2 \cdot CH_3J$, gewinnt man durch Erhitzen der beiden Substanzen auf 100° und Krystallisieren des Produkts aus Wasser. Gelbliche Prismen, die bei 192 — 193° schmelzen.

Toluylfurfuraldehydin, $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5(CH_3)N_2(C_3H_4O)_2$ (86), wird wie die vorige Verbindung gewonnen oder durch anhaltendes Erhitzen von Orthotoluylendiamin mit Furfurol im Wasserbad, Ausziehen mit heisser, verdünnter Salzsäure, Krystallisation des salzsauren Salzes und Fällen seiner heissen, wässrigen Lösung mit Kalilauge. Das Aldehydin krystallisirt aus verdünntem Weingeist in dünnen, weissen, seideglänzenden Prismen, die bei 115 — 116° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin.

$C_{17}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$. Weisse, körnige Krystalle. — $C_{17}H_{14}O_2N_2 \cdot NO_3H$. Durch verdünnte Salpetersäure in Nadeln fällbar. — $(C_{17}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Aus salzsäurehaltigem Alkohol in gelben Krystallen erhalten.

Oxyfurfuranilin, $C_{11}H_9O_2N = C_6H_4(OH)N:C_3H_4O$ (85), wurde durch Mischen verdünnter wässriger Lösungen von Furfurol und p-Amidophenol erhalten. Die Verbindung setzt sich in kleinen, hellgelben, in Alkohol leicht löslichen Prismen ab, welche bei 180 — 182° unter Zersetzung schmelzen.

Die weingeistige Lösung der Base färbt sich auf Zusatz von Salzsäure nur tiefer gelb und giebt kein krystallisirtes salzsaures Salz; wenn man aber jene Lösung unter Zusatz von wenig weingeistiger Salmiaklösung bei 50 — 60° verdunstet, so färbt sie sich unter Entweichen von Ammoniak schön fuchsinroth und hinterlässt das salzsaure Salz als cantharidenglänzende, krystallinische Masse, die leicht in Weingeist, aber nur wenig in Wasser löslich ist.



(89), entsteht beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Furfurol und starkem wässrigen Ammoniak. Es krystallisirt aus Amylalkohol in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die bei 231° schmelzen und sich unzersetzt sublimiren lassen. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Benzol. Mit kalter Schwefelsäure giebt es eine röthlich braune, blau fluorescirende Lösung.

Furfuramidobenzoesäure, $C_{12}H_{11}O_4N (= C_6H_4(NH_2) \cdot CO_2H + C_5H_4O_2)$ (85), m-Amidobenzoesäure und Furfurol vereinigen sich beim Zusammenreiben zu einer schon ohne Säurezusatz tief rothen Masse. In kleinen, dichroitischen Nadeln scheidet sich die Verbindung allmählich aus, wenn man eine verdünnte wässrige Lösung der Amidosäure mit Furfurol versetzt. Sie ist fast unlöslich in etwas Salzsäure enthaltendem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Diese Lösung zeigt, namentlich nach Zusatz einer Spur Salzsäure, eine prachtvoll fuchsinrothe Farbe. Die Verbindung besitzt weder saure noch basische Eigenschaften. Sie bildet mit Säuren keine Salze und löst sich in kohlen-sauren Alkalien ohne Kohlensäureentwicklung.

Aus Salzen der Amidobenzoesäure wird durch Furfurol erst nach Zusatz von Säuren die rothe Verbindung erhalten. Amidobenzoesäureester giebt mit Furfurol eine hellgelbe Verbindung (Furfuramidobenzoesäureester), die sich mit Säuren schön violettroth färbt.

Amidocuminsäure und die Amidosalicylsäuren geben ebenfalls mit Furfurol direkt und ohne Säurezusatz gefärbte, aus kleinen, rothen Nadeln bestehende Verbindungen (85).

Phenylfurfurazid, $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_4H_3O$ (50). Ein Gemenge von Furfurol und Phenylhydrazin erwärmt sich stark und erstarrt zu

einer gelben Krystallmasse, die durch Fällen aus trockner, ätherischer Lösung mittelst Ligroin gereinigt wird. Gelblich gefärbte Blättchen. Schmp. 96°.

Metafurfurol ist von STENHOUSE (28) eine ölige Flüssigkeit genannt worden, welche neben Aceton das Furfurol in dem aus Kleie gewonnenen Rohprodukt begleitet. Es siedet viel höher als das Furfurol, und verwandelt sich bei der Destillation grossentheils in ein braunes Harz. Durch etwas concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure wird es purpurroth gefärbt. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht eine der Oxypirinsäure ähnliche Säure.

Fucusol nennt STENHOUSE (28) eine mit dem Furfurol angeblich nur isomere, aber diesem sehr ähnliche Verbindung $C_5H_4O_2$, welche er aus Fucus-Arten durch Destillation mit Wasser und Schwefelsäure u. s. w. auf ganz dieselbe Weise gewann, wie das Furfurol aus der Kleie. Farbloses Oel vom spec. Gew. 1.150 bei 13.5°, bei 171–172° siedend, nur bei Abschluss von Luft und Licht längere Zeit haltbar. Löslich in 14 Thln. kaltem Wasser.

Mit concentrirter Salzsäure färbt es sich grün, mit Salpetersäure hellgelb, mit Schwefelsäure grünlich braun, mit Kalilauge gelb, später roth (28). Durch Silberoxyd wird es nicht zu der gewöhnlichen Pyroschleimsäure, sondern zu der damit isomeren β -Pyroschleimsäure oxydirt (91).

Die Derivate des Fucusols entsprechen durchaus denen des Furfurols:

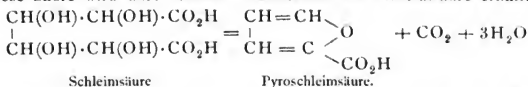
Fucusamid, $C_5H_{12}O_2N_2$, durch Einwirkung von starkem wässrigem Ammoniak auf Fucusol erhalten, krystallisirt aus heissem Weingeist in hellgelben Nadeln. Es verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in das isomere, basische Fucusin, welches dem Furfurin sehr ähnlich ist und auch sehr ähnliche Salze bildet.

Thiofucusol, C_5H_4OS , entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Fucusamid. Es zersetzt sich beim Erhitzen wie das Thiofurfurol, wobei eine als Pyrofucusol bezeichnete Verbindung entsteht (28).

Beim Erhitzen des Fucusols mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht salzsaures Fucusanilin, welches ganz wie das Furfuranilinsalz in schön purpurrothen Nadeln krystallisirt (91).

Pyroschleimsäure (Brenzschleimsäure), $C_5H_4O_3 = C_4H_3O \cdot CO_2H$.

Diese Säure wird durch trockne Destillation der Schleimsäure erhalten:



Sie entsteht ausserdem durch Oxydation ihres Aldehyds, des Furfurols, mittelst Silberoxyd (43) oder neben Furfuralkohol beim Behandeln desselben mit alkoholischer Kalilauge (17). Als Produkt der Destillation von Schleimsäure wurde sie schon 1780 von SCHEELE (92) beobachtet. TROMMSDORFF (93) hielt sie für ein Gemenge von Bernsteinsäure und Pyroweinsäure. HOUTON (94) erkannte sie 1818 als eine eigenthümliche Säure. PELOUZE (95) ermittelte die Zusammensetzung der Säure, welche dann von BOUSSINGAULT (96), STENHOUSE (97), MALAGUTI (98, 99), in neuerer Zeit namentlich von SCHWANERT (43), BEILSTEIN (23), LIMPRICHT (17), HILL (21) näher untersucht wurde.

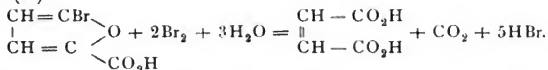
Darstellung aus Schleimsäure. Gut getrocknete Schleimsäure wird in Quantitäten von etwa 30 Grm. aus geräumigen Retorten sehr langsam bei allmählich gesteigerter Temperatur destillirt (17). Das zum Theil erstarrende Rohprodukt reinigt man durch Lösen in Wasser, Abfiltriren von den brenzlichen Oelen, Krystallisiren und Sublimiren (94) oder durch direktes Eintrocknen des theerigen Destillats im Wasserbad und Sublimiren durch Filtrirpapier (101); oder man verdampft das mit Soda gesättigte Destillat zur Trockne, versetzt die concentrirte wässrige Lösung des Rückstandes mit Schwefelsäure und schüttelt sie mit Aether aus (102). — Die Ausbeute beträgt höchstens 10% der angewandten Schleimsäure.

Ergiebiger ist die Darstellung aus Furfurol: Das Furfurol wird in kleinen Quantitäten mit dem gleichen Volumen mässig concentrirter alkoholischer Kalilauge zersetzt. Die Mischung erhitzt sich stark und erstarrt zu einem Brei von pyroschleimsaurem Kalium. Dieser wird zur

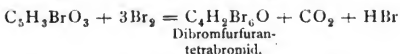
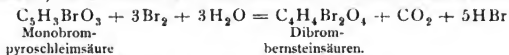
Entfernung des Furfuralkohols wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, das Kaliumsalz dann in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von Salzsäure die Pyroschleimsäure ausgeschieden, deren Rest sich durch Aether aus der Mutterlauge ausziehen lässt (17). Ausbeute: 33% vom Furfurol.

Farblose Nadeln oder Blätter, bei 15° in 28 Thln., bei 100° in 4 Thln. Wasser löslich, leichter in Weingeist. Schmp. 143·3° (43). Die Säure sublimirt schon bei 100°. Ihre Lösungen reagiren stark sauer und lösen Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung (94).

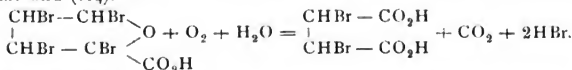
Durch Brom wird aus der in Eisessig gelösten Pyroschleimsäure die δ -Monobrompyroschleimsäure erzeugt. Diese wird, in Wasser vertheilt, durch allmähliche Einführung von Bromdampf unter Kohlensäureabspaltung in Fumarsäure übergeführt (21):



Bei weniger langsamer Einwirkung von Brom und Wasser entstehen Dibrombernsteinsäure, Isodibrombernsteinsäure und ein Dibromfurfurantetrabromid (21):



Trocknes Brom addirt sich der Pyroschleimsäure zu einem Tetrabromid, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_3$, welches durch Chromsäure zu gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure oxydirt wird (104):



Bei Gegenwart von Wasser wird aus der Pyroschleimsäure in der Kälte durch überschüssiges Brom unter Entwicklung von Kohlensäure die Mucobromsäure, $\text{CHO}\cdot\text{C}_2\text{Br}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, (der Halbaldehyd der Dibrommaleinsäure) erzeugt (23, 17). Ebenso bildet sich die entsprechende Mucochlorsäure, $\text{CHO}\cdot\text{C}_2\text{Cl}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, wenn überschüssiges Chlor bei 0° in wässrige Pyroschleimsäurelösung eingeleitet wird (23, 109).

Wird Pyroschleimsäure in kalter wässriger Lösung mit nur 2 Mol. Brom versetzt, so kann aus der Flüssigkeit durch Aether eine Verbindung $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ (anscheinend Fumarsäurealdehyd) ausgeschüttelt werden. Beim Verdampfen hinterlässt die Flüssigkeit hingegen Fumarsäure (17), vergl. (21). Unter Umständen entsteht anstatt des Fumarsäurealdehyds eine in federförmig vereinigten Nadeln sich ausscheidende, campherartig riechende, bei 84° schmelzende, leicht flüchtige Verbindung $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_2$. Durch Natriumamalgam wird dieser allmählich das Brom entzogen und eine flüssige, benzolähnlich riechende, in Wasser unter-sinkende Verbindung $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ erzeugt (17).

Salze, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\cdot\text{NH}_4$, krystallisirt gut (94); zerfällt beim Erhitzen in Pyroschleimsäure und Ammoniak (43). — $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{K}$ wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether in luftbeständigen, glänzenden Schuppen ausgeschieden (23). — $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ wird auf dieselbe Weise in Krystallschuppen, — $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ca}$ als krystallinisches Pulver erhalten (23). — $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ba}$. Kleine Krystalle, löslich in Wasser und Weingeist (43). — $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Sr}$ (94). — $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\cdot\text{Ag}$ (94, 96, 43). Weisse, lösliche Krystallblättchen. — $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Cu} + 31\text{H}_2\text{O}$ (94, 23). Kleine.

blaugrüne, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle. — $(C_3H_3O_3)_2Pb + 2H_2O$. Weisse, harte Krystalle, in kaltem Wasser schwer löslich (23). —

Durch Eisenchlorid wird in Pyroschleimsäurelösung ein rotgelber Niederschlag erzeugt (17, 103). Bleiessig fällt ein basisches Salz. Zinn- und Quecksilberoxydulsalze werden durch pyroschleimsaure Alkalien weiss gefällt (94).

Aethylaminsalz (106). Unter 100° schmelzende, krystallinisch erstarrende, sehr hygroskopische Masse.

Der Aethylester, $C_3H_3O_3 \cdot C_2H_5$ (98), wird durch Sättigen einer alkoholischen Pyroschleimsäurelösung mit Salzsäuregas und Fällen mit Wasser erhalten (43, 107). Er entsteht neben Furfurol bei der Spaltung des Furils durch Alkohol und Cyankalium (70). Blättrige Krystalle. Schmp. 34° . Siedep. $208-210^\circ$. Kaum löslich in Wasser.

Pyroschleimsäurechlorid, $C_4H_3O \cdot COCl$. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pyroschleimsäure erhalten. Bei 170° siedende, stark lichtbrechende, wie Benzoylchlorid riechende Flüssigkeit (105). Das Chlorid liefert bei weiterem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren auf $160-170^\circ$ verschiedene hoch siedende, nicht isolirte Produkte (17).

Pyroschleimsäureamid, $C_4H_3O \cdot CO \cdot NH_2$ (Pyromucamid), entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid (105, 83) oder den Aethylester (43, 106) der Pyroschleimsäure. Schwer löslich in Wasser, leichter in absolutem Alkohol. In grossen, der Benzoesäure ähnlichen Blättern sublimirbar. Schmp. $142-143^\circ$ (83).

Das Aethylamid, $C_4H_3O \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, aus Pyroschleimsäureester und Aethylamin erhalten, bildet ein farbloses, dickliches Oel. Siedep. 258° . Es giebt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid die Verbindung $C_4H_3O \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$, welche theilweise unzersetzt destillirbare Krystalle bildet (106).

Das Amidin, $C_4H_3O \cdot C \begin{matrix} \text{---} N \cdot C_2H_5 \\ \text{---} NH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen von pyroschleimsaurem Aethylamin mit Phosphorpentachlorid als eine über 200° siedende Flüssigkeit. Es giebt ein in schönen Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz (106).

Pyroschleimsäurenitril, $C_4H_3O \cdot CN$ (Furfurnitril), wird aus dem Amid durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (106) oder Phosphorsäureanhydrid (83) erhalten. Farblose, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit von bittermandelartigem Geruch und süsslichem Geschmack. Siedep. 147° . Die Verbindung bräunt sich beim Stehen an der Luft. Mit Zink und Schwefelsäure liefert sie Furfurylamin, beim Kochen mit Kalilauge Pyroschleimsäure und Ammoniak.

Sulfo-pyroschleimsäuren, $C_5H_4SO_6 = C_4H_2O_5(SO_3H)CO_2H$.

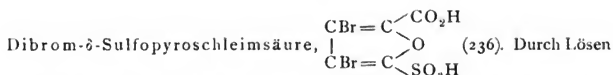
1. δ -Sulfo-pyroschleimsäure, $\begin{matrix} CH = C < \begin{matrix} CO_2H \\ O \\ SO_3H \end{matrix} \\ | \\ CH = C < \end{matrix}$, wird durch Einwirkung

von Schwefelsäureanhydrid auf Pyroschleimsäure (43) oder besser durch Eintragen der letzteren in rauchende Schwefelsäure (236) erhalten. Die Säure krystallisirt in gut ausgebildeten, an feuchter Luft zerfliesslichen Prismen. Wird die wässrige Lösung ihres Bariumsalzes mit Brom erwärmt, so entsteht Fumarsäure. Mit Sicherheit folgt die obige Constitution der Säure aus der Thatsache, dass die aus $\beta\gamma$ -Dibrompyroschleimsäure entstehende Sulfosäure bei der Entbromung durch Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung dieselbe Sulfo-pyroschleimsäure liefert.

Die neutralen und sauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich.

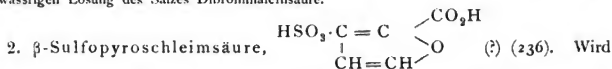
$C_5H_2SO_6Ba + 4H_2O$ krystallisirt in kleinen, kugelförmig vereinigten Prismen. —

$C_5H_2SO_6Pb + 2H_2O$. Kleine, concentrisch gruppirte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_5H_2SO_6Ag_2$. Kleine, in kaltem Wasser schwer lösliche Täfelchen, die sich beim Erhitzen mit Wasser zersetzen.



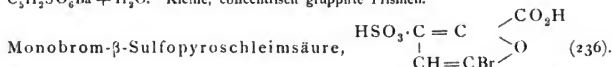
der $\beta\gamma$ -Dibrompyroschleimsäure in rauchender Schwefelsäure erhalten.

$\text{C}_3\text{Br}_2\text{SO}_6\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$. Lange, fein verfilzte Nadeln. Leicht löslich. Brom erzeugt aus der wässrigen Lösung des Salzes Dibrommaleinsäure.



durch Entbromung der aus δ -Brompyroschleimsäure entstehenden Sulfosäure erhalten.

$\text{C}_3\text{H}_2\text{SO}_6\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Kleine, concentrisch gruppirte Prismen.



Aus δ -Brompyroschleimsäure und rauchender Schwefelsäure. Lange, zerfliessliche Nadeln.

$\text{C}_3\text{HBrSO}_6\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$.

Additionsprodukte der Pyroschleimsäure.

Pyroschleimsäuretetrabromid, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_3$ (104). Wird Pyroschleimsäure der Einwirkung von trocknen Bromdämpfen ausgesetzt, so schwillt sie zu einer porösen, gelblichen Masse an, aus welcher durch Krystallisiren aus mit Ligroin versetztem, trockenem Aether das Tetrabromid in farblosen Krystallen erhalten wird. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. Heisses Wasser zerlegt es heftig unter Entwicklung von Kohlensäure und Abspaltung von Bromwasserstoff. Im trocknen Zustande schmilzt es unter Zersetzung bei $159-160^\circ$. Reductionsmittel regeneriren Pyroschleimsäure. Verdünnte Chromsäurelösung erzeugt Dibrombernsteinsäure.

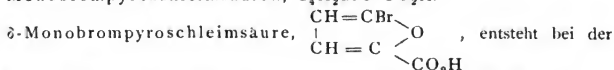
Pyroschleimsäureäthylester-Tetrachlorid, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_4\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (99), entsteht bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf den Pyroschleimsäureester. Farblose, dickliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und bitterem, brennendem Geschmack, mischbar mit Aether und Alkohol. Spec. Gew. 1.496 bei 15° . Nicht destillirbar. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die weingeistige Lösung der Verbindung entstehen Salmiak und Cyanammonium, und Kohle scheidet sich ab.

Pyroschleimsäureäthylester-Tetrabromid, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (104). Durch Einwirkung von trocknen Bromdämpfen und schliesslich von flüssigem Brom auf den Pyroschleimsäureester erhalten. Es krystallisirt aus Chloroform in farblosen Krystallen, die bei $46-48^\circ$ schmelzen und sich in höherer Temperatur unter Entweichen von Brom und Bromwasserstoff zersetzen. Reductionsmittel regeneriren den bromfreien Ester.

Pyroschleimsäureäthylester-Dibromid, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (107). Der Pyroschleimsäureester wird, in Eisessig gelöst, mit gleichen Molekülen Brom behandelt, worauf die Verbindung durch Wasser als gelbes Oel gefällt wird.

Substitutionsprodukte der Pyroschleimsäure.

Monobrompyroschleimsäuren, $\text{C}_4\text{H}_2\text{BrO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

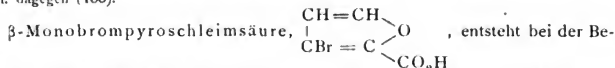


Behandlung des Pyroschleimsäureesterdibromids mit concentrirter alkoholischer Kalilauge (107, 100), bei der Zersetzung des Pyroschleimsäuretetrabromids durch Hitze (104), sowie beim Bromiren der Pyroschleimsäure in concentrirter Eisessig-

lösung (21). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, perlmutterglänzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen, die bei 183–184° schmelzen (21), und mit Brom ein bei etwa 170° unter Zersetzung schmelzendes Additionsprodukt $C_4H_2Br_5O \cdot CO_2H$ bilden (100).

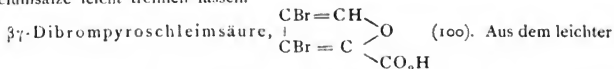
Bei vorsichtiger Behandlung der in kaltem Wasser vertheilten β -Monobrompyroschleimsäure mit Brom, ebenso beim Erhitzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure, wird Fumarsäure gebildet.

Bei der Darstellung der obigen Säure aus dem Dibromid des Pyroschleimsäureesters entsteht nach SCHIFF gleichzeitig eine zweite, bei 156–157° schmelzende Monobrompyroschleimsäure, die sich bei längerem Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser in die β -Säure verwandelt (107), vgl. dagegen (100).



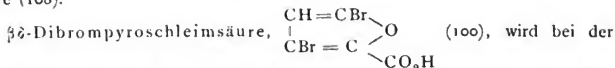
handlung der beiden Dibrompyroschleimsäuren in ammoniakalischer Lösung mit Zink. Sie krystallisirt aus Wasser in fein verfilzten Nadeln, die bei 128–129° schmelzen. Schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Chloroform, Benzol und Ligroin. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie nicht Fumarsäure, sondern die bei 176 bis 177° schmelzende Monobromfumarsäure (100).

Dibrompyroschleimsäuren, $C_4HBr_2O \cdot CO_2H$ (104, 100). Giesst man eine alkoholische Lösung des Pyroschleimsäuretetrabromids langsam, unter Vermeidung erheblicher Temperaturerhöhung, in überschüssige, starke, alkoholische Natronlauge, so erhält man die in Alkohol schwer löslichen Natriumsalze zweier Dibrompyroschleimsäuren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Calciumsalze leicht trennen lassen.



löslichen Calciumsalz. Krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in kleinen, sternförmig gruppirten, flachen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in siedendem Benzol oder Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Schmp. 192°.

Von heisser verdünnter Salpetersäure (1:5) wird die Säure unter Kohlensäureentwicklung gelöst, wobei Mucobromsäure und Dibrommaleinsäure entstehen. Bei der Behandlung mit Bromwasser entsteht in der Kälte Dibromfumarsäurealdehyd, $C_4H_2Br_2O_2$ (108), unter Umständen auch Tetrabromfurfuran, C_4Br_4O (100), in Siedhitze durch gleichzeitige Oxydation jenes Aldehyds die Mucobromsäure (108).



obigen Bereitungsweise aus dem schwer löslichen Calciumsalz gewonnen. Einfacher erhält man sie direkt durch Bromiren der trocknen Pyroschleimsäure. Das dickflüssige Produkt, welches die Dibrompyroschleimsäure und in grösserer Menge ein Bromid derselben, ausserdem auch Dibrommaleinsäure enthält, wird mit kaltem Wasser geschüttelt, dann mit heissem Wasser behandelt und die Säure in das Calciumsalz übergeführt. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, schiefen Prismen von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie die vorige Säure. Schmp. 167–168°.

Bei Einwirkung von Brom auf die in Wasser vertheilte Säure entsteht Monobrommaleinsäuredibromid: $C_5H_2Br_2O_3 + 2Br_2 + H_2O = C_4HBr_3O_2 + CO_2 + 3HBr$. Bei der Oxydation durch heisse verdünnte Salpetersäure bildet sich Monobromfumarsäure (durch Umwandlung der vermuthlich zunächst entstehenden Monobrommaleinsäure).

Tribrompyroschleimsäure, $C_4Br_3O \cdot CO_2H$ (100). Aus dem Bromadditionsprodukt der δ -Monobrompyroschleimsäure durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Schwer löslich selbst in siedendem Wasser, woraus sie in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 218—219°. Mässig verdünnte Salpetersäure (1:2) führt sie in Siedehitze in Dibrommaleinsäure über. Durch Einwirkung von wässrigem Brom wird wesentlich Tetrabromfurfuran erzeugt.

Nitropyroschleimsäure, $C_4H_2(NO_2)O \cdot CO_2H$ (112), lässt sich nicht durch Nitriren der Pyroschleimsäure gewinnen, bildet sich aber, wenn Dehydroschleimsäure (1 Thl.) mit concentrirter Salpetersäure (10 Thle.) und Schwefelsäure (1 Thl.) gelinde erwärmt wird. Auch durch Oxydation des Nitrofurfurmitoäthylens mit Chromsäuremischung wurde diese Säure erhalten (149). Sie krystallisirt aus Wasser in hellgelben, rechtwinkligen Tafeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser, bei 183° schmelzend, vorsichtig weiter erhitzt fast unzersetzt sublimirbar. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure entstehen Bernstein säure, Kohlensäure und Ammoniak.

Calciumsalz. Leicht lösliche Nadelbüschel. — Bariumsalz, $(C_5H_2NO_3)_2Ba + xH_2O$. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, hellgelbe Blättchen. — Bleisalz. Amorpher, in Essigsäure löslicher Niederschlag. — Silbersalz. — Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und Salpetersäure. Wasser zersetzt es theilweise unter Abscheidung von Silber. Beim Erhitzen verpufft es. — Der Aethylester, $C_5H_2NO_3 \cdot C_2H_5$, bildet seideglänzende, rhombische Blättchen, die bei 101° schmelzen und schon durch heisses Wasser verseift werden.

Isopyroschleimsäure, $C_5H_4O_3$ (17). Diese Säure entsteht neben der gewöhnlichen Pyroschleimsäure bei der trocknen Destillation der Schleimsäure. Sie kann dem Rohprodukt durch wenig kaltes Wasser entzogen oder nach dem Digeriren mit kohlen saurem Barium (welches durch Isopyroschleimsäure nur langsam zersetzt wird) durch Aether ausgeschüttelt und schliesslich durch Sublimation im Kohlensäurestrom bei 100° gereinigt werden.

Sie sublimirt in zarten, weissen Blättchen, die sich an der Luft allmählich gelb färben, bei 70° erweichen, bei 82° vollständig schmelzen und sich schon unter 100° verflüchtigen. Aeusserst leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Eisenchlorid ertheilt der Lösung eine tief grüne Farbe, die beim Kochen in Rothbraun übergeht. Durch Alkalien wird die Lösung gebräunt. Ueberschüssiges Barytwasser erzeugt einen voluminösen Niederschlag, und beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth. Bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der Säure bildet sich Mucobromsäure und eine krystallisirbare Substanz, die nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether und in Alkalien, in letzteren mit dunkelrother Farbe löslich ist und bei 220° noch nicht schmilzt.

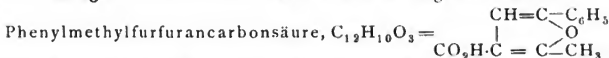
β -Pyroschleimsäure (?), $C_5H_4O_3$ (91). Die so bezeichnete Säure, welche aus dem Fucosol durch Silberoxyd erhalten wird, wie aus dem Furfulol die gewöhnliche Pyroschleimsäure, ist der letzteren äusserst ähnlich. Als Verschiedenheit wird angegeben, dass sie aus heissem Wasser nicht in flachen Nadeln, sondern in rhombischen Blättchen krystallisirt und bei 130° schmilzt.

Ihr Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in langen, flachen Nadeln.

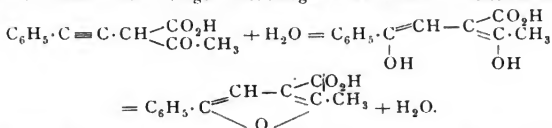
Isomer mit der Pyroschleimsäure ist ferner die Pyromekonsäure, $C_5H_4O_3$,

welche vermuthlich ebenfalls zu dem Furfuran in naher, aber zur Zeit nicht erwiesener Beziehung steht.

Von sonstigen Furfurancarbonsäuren sind die folgenden bekannt:



(10). Sie entsteht bei kurzem Kochen der isomeren Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure, $C_6H_5\cdot C\equiv C\cdot CH\begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$ (?), mit Salzsäure, — ein Vorgang, der in einer Aufnahme und sofortigen Wiederabgabe von Wasser zu bestehen scheint:



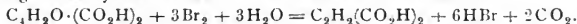
Weisse, glänzende Nadeln, die bei 180—181° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Petroleumäther. Schon bei 100° sublimirend. Durch Erhitzen mit Wasser auf 240—250°, ebenso bei längerem Kochen mit Mineralsäuren, sowie bei der Destillation über Zinkstaub wird Kohlensäure abgespalten und Phenylmethylfurfuran erzeugt.

Kaliumsalz. Grosse, wasserfreie Blätter, sehr leicht löslich. — Ammoniaksalz. Lange Nadeln, die über Schwefelsäure alles Ammoniak verlieren. — Calciumsalz. Schwer löslicher, aus feinen, verfilzten Nadeln bestehender Niederschlag. — Silbersalz. Lichtbeständiges, krystallinisches Pulver, auch in siedendem Wasser schwer löslich.

Dehydroschleimsäure, $C_6H_4O_5 = C_4H_2O(CO_2H)_2$ (Furturandicarbonsäure), entsteht durch Abspaltung von Wasser aus der Schleimsäure, wenn diese mit überschüssiger, höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure (110) anhaltend auf 100°, oder mit bei 0° gesättigter Salzsäure (111) auf 140—150° erhitzt wird. Kleine Mengen der Säure bilden sich auch bei vorsichtiger Destillation der Schleimsäure (112).

Darstellung. Gleiche Theile Schleimsäure, concentrirte Salzsäure und rauchende Bromwasserstoffsäure werden 8 Stunden lang in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150° erhitzt. Das entstandene feste Produkt kocht man mit grossen Mengen Wasser (wobei sich Diphenylenoxyd verflüchtigt), neutralisirt die saure Lösung mit Ammoniak, filtrirt und fällt mit Salzsäure. Die Säure wird durch Ueberführung in ihr Bariumsalz gereinigt. Ausbeute bis 20% der Schleimsäure (112).

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, aus Alkohol in Blättern. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, weniger noch in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Durch vorsichtiges Erhitzen lässt sie sich, ohne zu schmelzen, grossentheils unzersetzt sublimiren. Bei der trocknen Destillation zerfällt sie in Kohlensäure und Pyroschleimsäure (110). Die Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser führt zu zwei isomeren Säuren, $C_6H_6O_2$, die bei 146° resp. 173° schmelzen (111, vergl. 110). Brom zersetzt eine heisse, wässrige Lösung der Dehydroschleimsäure in Kohlensäure und Fumarsäure:



Auf die trockne Säure wirkt Brom nicht ein (112). Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugt Nitropyroschleimsäure (112). Eine reine wässrige Lösung der Dehydroschleimsäure giebt mit Eisenchlorid nach kurzer Zeit, schneller beim Erwärmen, eine durchsichtige Gallerte.

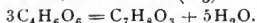
Salze. $C_6H_2O_5Ca + 3H_2O$. Farblose Blättchen oder Nadeln (110). — $C_6H_2O_5Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ (in niederer Temperatur krystallisiert mit $3H_2O$). Büschelförmig vereinigte, glänzende Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich (110). Auch mit $6H_2O$ krystallisierbar (111). — $C_6H_2O_5Ag_2$. Weisser, in Wasser unlöslicher, beim Kochen damit sich schwärzender Niederschlag (110).

Aethylester, $C_6H_2O_3(C_2H_5)_2$. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen, rhombischen Säulen. Schmp. 47°.

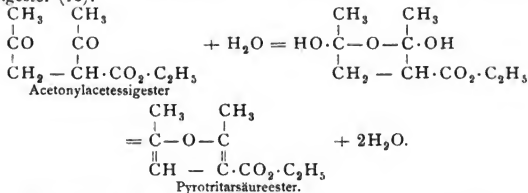
Dehydroschleimsäurechlorid, $C_4H_2(COCl)_2$ (112). Durch vorsichtige Destillation der Säure mit Phosphorpentachlorid erhalten, wobei die rohe Verbindung gegen 245° als dicke, bald krystallisierende Flüssigkeit übergeht. Das reine Chlorid schmilzt bei 80° und sublimiert gegen 100° in farblosen, breiten Nadeln. Es entsteht auch neben Essigsäure beim Erhitzen der Dehydroschleimsäure mit Acetylchlorid.

Dehydroschleimsäureamid, $C_4H_2(CO\cdot NH_2)_2$ (112), wird durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Chlorids gewonnen. Farblose, bei 240° noch nicht schmelzende Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

Pyrotitarsäure (Uvinsäure), $C_7H_8O_3 =$ Dimethylfurfurancarbonsäure (?),
 $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ // \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{O} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. Von WISLICENUS und STADNICKY 1868 als Produkt der trocknen Destillation von Weinsäure entdeckt (113):



Die Säure entsteht ferner aus der Brenztraubensäure durch anhaltendes Kochen mit einer zur Sättigung ungenügenden Menge Barytwasser (114, 115) oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium (116). Sie bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure beim Erhitzen der Carbopyrotitarsäure (117). PAAL, welcher die Pyrotitarsäure als Furfuranderivat betrachtet, erhielt ihren Aethylester durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf den Acetylacetessigester (10):



(Vergl. übrigens unter Carbopyrotitarsäure.)

Darstellung. 1 Thl. Brenztraubensäure wird mit 1 Thl. trockenem essigsaurem Natrium und 2 Thln. Essigsäureanhydrid drei Stunden lang auf 140° erhitzt, das dunkle Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, die Flüssigkeit mit Soda gekocht, bis das aufschwimmende Oel verschwunden ist, und dann mit Schwefelsäure übersättigt (116). Ausbeute etwa 20% der Brenztraubensäure.

Die Säure krystallisiert aus heissem Wasser in farblosen, glasglänzenden Nadeln, aus Aether in kurzen, dicken Säulen. Löslich in 400 Thln. siedendem, sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und besonders in Aether. Schmp. 135°. Mit Wasserdämpfen flüchtig und schon unterhalb des Schmelzpunktes sublimierbar.

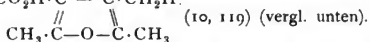
Chromsäure oxydirt zu Kohlensäure und Essigsäure, verdünnte Salpetersäure zu Kohlensäure und Oxalsäure. Durch Erhitzen mit Wasser auf 150–160° wird die Pyrotitarsäure unter Abspaltung von Kohlensäure in Acetylacetone, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, übergeführt (118).

Werden einige Körnchen der Säure mit zwei Tropfen Salzsäure und dann mit etwa sechs Tropfen concentrirter Schwefelsäure schwach erwärmt, so tritt eine schön kirschrothe Färbung auf (117).

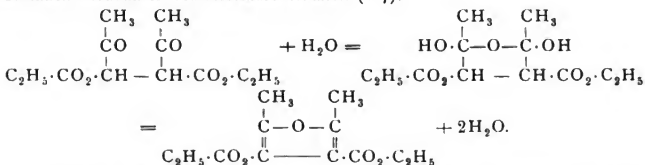
Salze. $C_7H_7O_3Na + 2H_2O$ (117). — $(C_7H_7O_3)_2Ca + 3H_2O$ (114). Strahlig vereinigte Nadeln. — $(C_7H_7O_3)_2Ba + 5H_2O$ (114). Undeutliche Krystalldrusen. — $(C_7H_7O_3)_2Zn + 4H_2O$ (114). Grosse, runde Drusen, in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. — $C_7H_7O_3Ag$ (114). Weisser Niederschlag, in kleinen, durchsichtigen Prismen krystallisirbar.

Aethylester, $C_7H_7O_3 \cdot C_2H_5$. Neben Carbopyrotritisäure und deren Aethylester durch Kochen des Diacetbernsteinsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure, sowie auch durch Erhitzen des pyrotritisäuren Silbers mit Aethyljodid erhalten (117). Anisähnlich riechendes, schweres Oel, bei 208—209° siedend.

Carbopyrotritisäure, $C_8H_8O_5$ (117), = Dimethylfurfurandicarbonsäure (?), $CO_2H \cdot C - C \cdot CH_2H$.



Von HARROW 1878 aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Kochen mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure erhalten (117):



Nebenher entsteht Pyrotritisäureester, der von dem Reactionsprodukt mit Wasserdampf abdestillirt werden kann. Der Rückstand enthält dann die Carbopyrotritisäure nicht als normalen Ester, sondern in Form von dessen Verseifungsprodukten, nämlich theils als sauren Ester, theils als freie Säure.

Der saure Aethylester, $C_8H_7O_5 \cdot C_2H_5$, entsteht auch beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters auf 200°, sowie beim Behandeln desselben mit starker Salzsäure in der Kälte. Durch Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure oder heisser Phosphorsäure auf den Diacetbernsteinsäureester wird der normale Aethylester der Carbopyrotritisäure gebildet (119).

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in sehr kleinen, zarten, nur wenig glänzenden Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, bei 230—231° schmelzend. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie in Kohlensäure und Pyrotritisäure. In der Kalischmelze wird sie in Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten (117). Mit Natronkalk erhitzt liefert sie ein flüchtiges Oel (Dimethylfurfuran?), beim Erhitzen mit Wasser auf 200° einen in Wasser löslichen Körper (119). Sie ist zweibasisch.

Neutrale Salze (119). $C_8H_6O_5K_2$. wird beim Verseifen des Esters mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge als eine aus feinen Nadeln bestehende, weiche Krystallmasse ausgeschieden. — Die neutralen Salze von Calcium, Barium, Kobalt, Nickel, Uran, Blei und Kupfer werden aus dem Kaliumsalz durch Fällung gewonnen. Sie bilden sämmtlich farblose Krystalle. — $C_8H_6O_5Ag_2$. Weisser, lichtempfindlicher, amorpher oder mikrokristallinischer Niederschlag.

Saure Salze. $C_8H_7O_5Na + 3H_2O$. Lange, glasglänzende Prismen (117). — $C_8H_7O_5Ag$. Flockiger, lichtbeständiger Niederschlag, aus viel heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln krystallisirend (117). — Eine Lösung des sauren Ammoniaksalzes erhält man durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs. Die

durch Fällung daraus gewonnenen sauren Salze von Calcium, Barium, Kobalt, Nickel, Uran, Blei, Kupfer und Quecksilber sind weisse, krystallisirbare Niederschläge.

Carbopyrotritisäure-Aethylester, $C_8H_6O_3(C_2H_5)_2$ (s. oben). Oelige Flüssigkeit, unter 735 Millim. Druck bei 275.5° siedend (119).

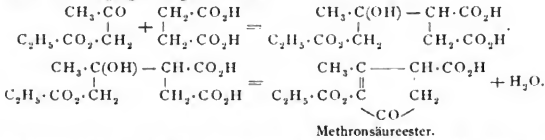
Der saure Aethylester, $C_8H_7O_3(C_2H_5)$ (117, 119) (s. oben), krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, die bei 83° schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und kohlen-sauren Alkalien. Mit Vorsicht unzersetzt destillirbar.

Zur Constitution der Pyrotritisäure und Carbopyrotritisäure.

Neuerdings sind von FITTIG (251) Thatsachen aufgefunden worden, welche dafür sprechen, dass diese Säuren nicht als Furfuranderivate aufzufassen sind.

Durch Condensation von Acetessigester mit Bernsteinsäure erhielt FITTIG den sauren Ester einer von ihm als „Methronsäure“ bezeichneten, mit der Carbopyrotritisäure isomeren Säure.

Er deutet den Vorgang in folgender Weise:



Methronsäureester.

Die Methronsäure, $C_8H_6O_3$, zersetzt sich nahe über ihrem bei $199-200^\circ$ liegenden Schmelzpunkt, ganz wie die isomere Carbopyrotritisäure, in Kohlensäure und Pyrotritisäure.

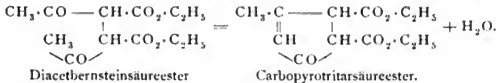
Nach dieser Entstehung der letzteren aus gleichen Molekülen Acetessigester und Bernsteinsäure können in der Pyrotritisäure und also auch in der Carbopyrotritisäure nicht wohl zwei Methylgruppen angenommen werden.

Die Pyrotritisäure erscheint nicht mehr als ein Furfuranderivat, sondern als eine Monocarbonsäure des hypothetischen Körpers

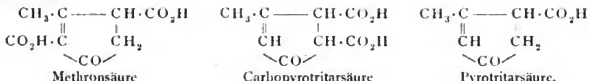


Carbopyrotritisäure sind Dicarbonsäuren dieses Methyltetrylons.

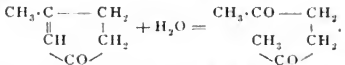
Auch die Bildung der Carbopyrotritisäure aus Diacetbernsteinsäureester lässt sich bei dieser Annahme in einfachster Weise erklären. Sie entspricht durchaus der Entstehung des Mesityloxids aus Aceton:



Der Zusammenhang der Carbonsäuren des Methyltetrylons drückt sich dann in folgenden Formeln aus:



Bei der Zersetzung der Pyrotritisäure durch Erhitzen mit Wasser auf $150-160^\circ$ entsteht durch Abspaltung von Kohlensäure Methyltetrylon, welches durch Wasseraufnahme sofort in Acetylaceton übergeht:



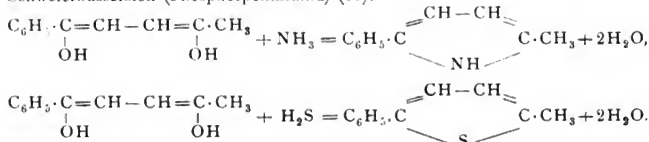
Diphenylfurfurandicarbonsäure, $C_{10}O(C_6H_5)_2(CO_2H)_2$. Als diese, der Carbopyrotritisäure entsprechende Säure, betrachtet KNORR (119) die von BAEYER und PERKIN (120) aus dem Dibenzoylbernsteinsäureester durch Kochen mit ver-

dünnter Schwefelsäure dargestellte und für das Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure gehaltene Verbindung. Die Säure krystallisirt in kleinen Nadeln, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

2. Pyrrol und Derivate.

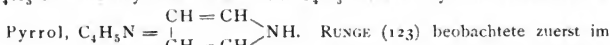
Der Stammkörper dieser Gruppe von Verbindungen ist das Pyrrol, C_4H_5N , ein im Theer enthaltener, sehr schwach basischer Körper. Auf einen Zusammenhang desselben mit dem Furfuro und der Pyroschleimsäure deutete zuerst die von SCHWANERT (43) beobachtete Bildung von Pyrrol und dem Amid einer Pyrrolcarbonsäure bei der Destillation von schleimsauren Ammoniak. KEKULÉ (126) versuchte zuerst, diesem Zusammenhang in der Schreibweise der Formeln Ausdruck zu geben. LIMPRICHT vermuthete zwischen dem Furfuran und dem Pyrrol die einfache Beziehung, dass ersteres als Hydroxylderivat (2), letzteres als Amidoderivat (122) eines hypothetischen Kohlenstoffstoffs C_4H_4 , des Tetrols, zu betrachten sei. BAEYER (3) drückte die Beziehung durch die jetzigen Formeln $\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix} O$ und $\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix} NH$ aus (vergl. oben).

Die Analogie dieser beiden Verbindungen ist seitdem namentlich in der Bildung von Furfuran- und Pyrrolderivaten aus Diacetbernsteinsäureester (117, 121) immer deutlicher hervorgetreten (vergl. unter »Pyrrolcarbonsäuren«). Ein Zusammenhang des Pyrrols mit dem Thiophen ist constatirt durch die analoge Bildungsweise, einerseits des Phenylmethylpyrrols aus Acetophenonaceton und Ammoniak, andererseits des Phenylmethylthiophens aus Acetophenonaceton und Schwefelwasserstoff (Phosphorpentasulfid) (11):



Ein Anschluss der Pyrrol- an die Pyridingruppe ist durch die Ueberführung des Pyrrols in Monobrom- und Monochlorpyridin erreicht werden (141, 145, 146).

Für die Nomenclatur der Pyrrolderivate haben CIAMICIAN und DENSTEDT (159) vorgeschlagen, die Gruppe $-C_4H_3 \cdot NH$ als »Pyrrole«, $=C_4H_2 \cdot NH$ als »Pyrrolyen«, $-C_4H_3 \cdot N-$ als »Pyrrolen« und $-CO \cdot C_4H_3 \cdot NH$ als »Pyrrol« zu bezeichnen.



Steinkohlen- und besonders im Knochentheer einen schwach basischen Körper, durch welchen mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz purpurroth gefärbt wurde, und den er Pyrrol nannte. ANDERSON erkannte dieses rohe Pyrrol als ein Gemenge verschiedener »Pyrrolbasen« (124), vergl. (134). Er isolirte daraus 1857 das reine Pyrrol und stellte dessen Zusammensetzung fest (125).

Pyrrol entsteht beim Durchleiten von Acetylen mit Ammoniak durch schwach glühende Röhren (127): $2C_2H_2 + NH_3 = C_4H_4 \cdot NH + H_2$, eine Bildungsweise, durch welche das Vorkommen des Pyrrols im Theer erklärt wird. Auch beim Zusammentreffen von Leuchtgas mit auf 200° erhitztem Zinkstaub entsteht, vermuthlich aus Acetylen und Ammoniak, etwas Pyrrol (140). Es bildet sich bei

der trocknen Destillation von gefaulter Hefe (152). Es wurde ferner beobachtet als Produkt des Erhitzens von Eiweissstoffen (128, 176), sowie von Schafwolle (129) mit Barytwasser auf 150°, als Produkt der Destillation von amidoglyoxylsaurem Calcium (138), von Nicotin-Zinkchlorid mit Aetzkalk (135), ebenso von Oxaläthylin- oder Oxalmethylin-Zinkchlorid mit Aetzkalk (139).

Es entsteht bei der Destillation von schleimsaurem Ammoniak (43) oder besser beim Erhitzen desselben mit Glycerin auf 180–200° (130°: $C_6H_8O_8(NH_4)_2 = C_4H_5N + NH_3 + 2CO_2 + 4H_2O$), ebenso bei der Destillation von zuckersaurem Ammoniak (5), von Glutaminsäure oder pyroglutaminsaurem Calcium (131), beim Durchleiten von Diäthylamin durch schwach glühende Röhren (132), beim Ueberleiten von Aethylallylamin über Bieiglätte, die auf 400–500° erhitzt ist (133), bei der Destillation von Succinimid mit Zinkhydroxyd enthaltendem Zinkstaub: $CH_2-CO-NH + 2H_2 = \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix} NH + 2H_2O$ (136, 137), sowie auch schon beim Ueberleiten von Succinimiddampf mit Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm (136).

Darstellung. Knochentheeröl wird mit verdünnten Säuren ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und fractionirt. Den bei etwa 98–150° siedenden Antheil schüttelt man mit Kalilauge und kocht ihn bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung mit Kaliumhydroxyd. Den darauf zwischen 115 und 130° siedenden Theil versetzt man so lange mit Kaliumstückchen, wie diese noch gelöst werden, und wäscht das erstarrte Pyrrolkalium rasch mit absolutem Aether. Dasselbe wird dann durch Wasser zerlegt, das Pyrrol im Dampfstrom abdestillirt, über frisch geschmolzenem Aetzkali getrocknet und fractionirt (134), vergl. (141, 250).

Darstellung aus schleimsaurem Ammoniak (43, 130).

Farblose, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt. Spec. Gew. 0.9752 bei 12.5°. Siedep. 130–131° bei 761 Millim.

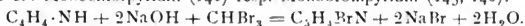
Spec. Vol.: (47). Bildungswärme: (46). Leicht löslich in Alkohol und Aether, nur wenig in Wasser und verdünnten Alkalien. Von verdünnten Säuren wird es nur langsam gelöst. Beim Erwärmen, allmählich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, wird es in dieser Lösung unter Abspaltung von Ammoniak in »Pyrrolroth« verwandelt. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspahn färbt sich in Pyrroldampf blassroth und nach einiger Zeit intensiv carminroth (123, 125). Mit wässriger Isatinlösung und verdünnter Schwefelsäure oder besser heissem Eisessig zusammengebracht bildet das Pyrrol, wie das Thiophen, einen schön indigblauen, in Essigsäure und in concentrirter Schwefelsäure löslichen Farbstoff. Aehnliche, aber weniger beständige Farbstoffe entstehen, wenn das Isatin durch Phenanthrenchinon, Phenylglyoxylsäure, Benzil, Benzochinon, Alloxan (249) u. s. w. ersetzt wird (8, 9). Der mit Isatin entstehende Farbstoff ist anscheinend $C_{24}H_{18}N_4O_3$ (160).

Durch Salpetersäure wird das Pyrrol unter vorgängiger Bildung eines Harzes zu Oxalsäure oxydirt (125). Silberoxyd erzeugt in geringer Menge eine leicht lösliche, sublimirbare Säure, welche mit Silber und Blei schwer lösliche Salze bildet (130, 143). Mit nascirendem Wasserstoff (Essigsäure und Zinkstaub) entsteht Dihydropyrrol, C_4H_7N (Pyrrolin) (142, 150).

Unterchlorigsaures Natrium erzeugt gechlorte Pyrrole, Dichlormaleinsäure und Ammoniak (144), unterbromigsaures Kalium liefert Dibrommaleinimid (144) mit etwas Dibrommaleinsäure (183). Jod führt das Pyrrol bei Gegenwart von Alkalien in Tetrajodpyrrol über (183).

Durch Einwirkung von Chloroform oder Bromoform auf Pyrrolkalium oder

auf eine alkoholische Lösung von Pyrrol und Kalium- oder Natriumalkoholat entsteht ein Monochlorpyridin (141) resp. Monobrompyridin (145, 146):



Mit Hydroxylamin und kohlensaurem Natrium in alkoholischer Lösung gekocht liefert das Pyrrol unter Ammoniakentwicklung eine Verbindung $C_4H_8N_2O_2 = C_4H_4(NH \cdot OH)_2$ (?), welche aus Alkohol in weissen Krusten krystallisiert und bei 175.5° schmilzt (161).

Das Pyrrol giebt mit Säuren keine Salze. Nur mit Pikrinsäure ist eine in rothen Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten, die schon über Schwefelsäure das Pyrrol abgiebt (147). In der kalten salzsauren Lösung des Pyrrols erzeugt Platinchlorid allmählich einen dunklen Niederschlag (125).

Kalium giebt mit Pyrrol unter heftiger Wasserstoffentwicklung Pyrrolkalium (143). Auch beim Kochen von Pyrrol mit festem Aetzkali entsteht diese Verbindung (250). Natrium wird erst beim Erhitzen unter Druck angegriffen.

Das Pyrrolkalium, $C_4H_4 \cdot NK$, erstarrt zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die sich mit absolutem Aether waschen lässt, aber durch Wasser zersetzt wird (143, 148). Es dient zur Synthese verschiedener Pyrrolerivate, liefert z. B. mit Aethyljodid Aethylpyrrol, mit Kohlensäure bei 200° die β -Pyrrolcarbonsäure.

Verbindungen des Pyrrols mit verschiedenen Salzen erhält man durch Fällung aus alkoholischer Lösung als krystallinische, leicht veränderliche Niederschläge (125): $C_4H_5N \cdot 2HgCl_2$. — $4C_4H_5N \cdot 3CdCl_2$.

Pyrrolroth, $C_{12}H_{14}N_2O$ (?) (125, 43, 152). Produkt der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Pyrrol. Es wird durch Schütteln von Pyrrol mit erwärmter, 4—6fach verdünnter Schwefelsäure und Waschen der ausgeschiedenen Flocken mit Wasser und verdünnter Kalilauge als leichtes, orangerotes, an der Luft sich bräunendes Pulver erhalten, welches nicht von Wasser, schwer von siedendem Weingeist gelöst und aus dieser Lösung wieder in amorphen Flocken abgeschieden wird. Säuren und Alkalien lösen es nicht, wirken aber beim Kochen zersetzend. Beim Erhitzen verkohlt es unter Entweichen von Pyrrol.

Das Pyrrolroth entsteht auch beim Erwärmen der Carbopyrrolsäure mit verdünnter Salzsäure über 60° (43), sowie in grosser Menge bei der Einwirkung von Chloroform auf Pyrrolkalium (141).

Substitutionsprodukte des Pyrrols:

Tetrachlorpyrrol, $C_4Cl_4 \cdot NH$ (153), erhält man durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf das Perchlorpyrocoll-Perchlorid: $C_{10}Cl_{14}N_2O_2 + 2H_2O + 2H_2 = 2C_4Cl_4 \cdot NH + 2CO_2 + 6HCl$, ferner beim Erhitzen von Dichlormaleinimid mit Phosphorpentachlorid auf 160° .

Es krystallisiert aus warmem Petroleumäther in farblosen Blättchen von eigentümlichem Geruch, die bei 110° unter Zersetzung schmelzen und sich leicht verflüchtigen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Beim Aufbewahren färbt es sich schnell braun und verwandelt sich binnen wenigen Tagen in eine schwarze, verkohlte Masse. Es besitzt den Charakter einer schwachen Säure, löst sich in Alkalien oder deren kohlen-sauren Salzen und wird durch Säuren unverändert wieder gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gelindem Erwärmen mit intensiv rothbrauner Farbe, die durch wenig Wasser in Violett übergeführt wird, während durch mehr Wasser ein grüner, in Kalilauge mit orange-gelber Farbe löslicher Niederschlag entsteht.

Tetraiodpyrrol, $C_4J_4 \cdot NH$, entsteht beim Uebergiessen von gepulvertem Pyrrolkalium mit einer Lösung von Jod in absolutem Aether: $4C_4H_4 \cdot NK + 4J_2 = 3C_4H_4 \cdot NH + C_4J_4 \cdot NH + 4KJ$ (154), sowie durch Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart von wässrigen Alkalien: $C_4H_4 \cdot NH + 4J_2 + 4KOH = C_4J_4 \cdot NH + 4KJ + 4H_2O$ (183). Kleine, flache Prismen von gelbbrauner Farbe. In ganz reinem Zustande ziemlich beständig. Löslich in Aether, Eis-

essig, heissem Alkohol und heissem Benzol, unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Von Alkalien wird die Verbindung ebenfalls gelöst und durch Säuren wieder gefällt.

Dinitropyrrol, $C_4H_2(NO_2)_2 \cdot NH$ (155), wurde bei der Einwirkung von kalter, rauchender Salpetersäure auf Pyrrolmethylketon, $C_4H_3(CO \cdot CH_3) \cdot NH$, neben Nitroderivaten des letzteren erhalten. Durch Aufnehmen in kohlensaurem Natrium lässt es sich von dem α -Mononitropyrrolmethylketon, durch fractionirte Krystallisation aus Benzol von dem β -Mononitro- und dem Dinitropyrrolmethylketon trennen. Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, gelben Krystallblättern, bei 152° schmelzend, löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und heissem Benzol. Das Dinitropyrrol hat den ausgesprochenen Charakter einer Säure, treibt Kohlensäure aus und bildet Salze von intensiv gelber Farbe.

Das Silbersalz ist ein aus heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln krystallisirender Niederschlag. Das Bariumsalz, $[C_4H_2(NO_2)_2N]_2Ba$, bildet lösliche, gelbe Nadeln.

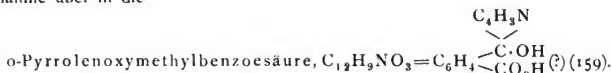
Acetylpyrrol, $C_4H_4N \cdot CO \cdot CH_3$, entsteht neben dem isomeren Pyrrolmethylketon (Pseudoacetylpyrrol) bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pyrrol oder von Acetylchlorid auf Pyrrolkalium (157, 158, 156).

Darstellung. 50 Grm. Pyrrol werden mit 300 Grm. Essigsäureanhydrid und 60 Grm. frisch geschmolzenem essigsauerm Natrium sechs Stunden lang im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt. Von der halb festen, krystallinischen, schwarzen Masse entfernt man das unangegriffene Pyrrol durch Destillation unter vermindertem Luftdruck im Wasserbade und destillirt dann den Rückstand im Wasserdampfstrom, wobei das Acetylpyrrol wesentlich vor dem Pyrrolmethylketon übergeht. Da es sich von dem letzteren ausserdem wesentlich dadurch unterscheidet, dass es in heissem Wasser fast unlöslich ist, so lässt es sich durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf rein gewinnen. Es wird vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet.

Schweres, farbloses Oel von charakteristischem Geruch. Siedep. $181-182^\circ$. Der Dampf röthet mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz. Durch Erwärmen mit Kalilauge wird das Acetylpyrrol leicht in Essigsäure und Pyrrol gespalten. Durch Salzsäure wird es verharzt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf $290-300^\circ$ liefert es unter theilweiser Verkohlung Pyrrolendimethyldiketon (156), wobei es zunächst in Pyrrolmethylketon übergeht (209).

Das dem Acetylpyrrol entsprechende Benzoylpyrrol, $C_4H_4N \cdot CO \cdot C_6H_5$, scheint als ein bittermandelartig riechendes Oel in geringer Menge neben dem isomeren Pyrrolphenylketon zu entstehen, wenn Pyrrol mit Benzoesäureanhydrid und benzoesauerm Natrium erhitzt wird (158, 159).

Pyrrolenphtalid, $C_{12}H_7NO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ CO \\ \diagup \end{matrix} O$ (?). Durch Erhitzen von Pyrrol mit Phtalsäureanhydrid in Eisessiglösung auf $180-190^\circ$ gewonnen (159). Feine, gelbe, seidenglänzende Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether und Essigsäure. Schmp. $240-241^\circ$. In langen Nadeln sublimirbar. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge geht die Verbindung unter Wasseraufnahme über in die



Diese bildet farblose Krystalle, die bei $174-184^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, unlöslich selbst in siedendem Benzol. Die Säure geht sehr leicht, z. B. schon beim längeren Erhitzen ihrer Lösung, in das Anhydrid (Pyrrolenphtalid) über.

Ihr Silbersalz, $C_{12}H_9NO_3Ag$, wird durch Fällung der alkoholischen Säurelösung mit Silbernitrat und etwas Ammoniak als schweres, krystallinisches Pulver erhalten.

Der Methyl ester, $C_{12}H_9NO_3(CH_3)$, am besten aus dem Silbersalz und Methyljodid dar-

stellbar, krystallisirt aus Benzol in monoklinen Prismen, die bei 104—105° schmelzen. Der Ester geht schon beim Kochen mit Wasser, namentlich leicht bei Gegenwart von etwas Ammoniak, in das Anhydrid über.

Tetrolcyanamid (Cyanpyrrol), $C_4H_4N \cdot CN$ (162). Lässt man gasförmiges Cyanchlorid unter Abkühlung auf Pyrrolkalium einwirken, welches in trockenem Aether suspendirt ist, so enthält die vom Chlorkalium abfiltrirte Lösung anscheinend das einfache Tetrolcyanamid, welches sich indess nicht durch Destillation isoliren lässt. Die verschiedenen, zwischen 130 und 210° erhaltenen Destillate verwandeln sich bei längerer Aufbewahrung grossentheils in ein festes polymerisirtes Tetrolcyanamid (Tetrolmelamin, $C_{15}H_{12}N_6$?), welches aus siedendem Alkohol in langen, farblosen, bei 210° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich auch in kaltem Alkohol, über 300° flüchtig. Von Salzsäure, verdünnter Salpetersäure und wässriger Kalilauge wird sie nicht angegriffen, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge aber in Pyrrol und anscheinend Cyanursäure gespalten.

Tetrolurethan, $C_4H_4 \cdot N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (154), entsteht, wenn Pyrrolkalium mit einer ätherischen Lösung von Chlorkohlensäureäthylester übergossen und schliesslich erwärmt wird, vergl. (163). Oelige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit. Siedep. 180° bei 770 Millim. Beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser wird die Verbindung in Alkohol, Kohlensäure, Pyrrol und Ammoniak gespalten.

Tetrolharnstoff (Pyrrolcarbamid), $C_4H_4 \cdot N \cdot CO \cdot NH_2$ (154), bildet sich beim Erhitzen des Tetrolurethans mit wässrigem Ammoniak auf 110°. Farblose, monokline Krystalle, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, bei 165 bis 166° schmelzend (163). Unverändert flüchtig. Bei weiterem Erhitzen mit Ammoniak auf 130° tritt Spaltung in Pyrrol und Harnstoff ein.

Ditetrolharnstoff (Carbonylpyrrol), $(C_4H_4 \cdot N)_2 \cdot CO$ (163), entsteht neben dem isomeren Dipyrrylketon, $CO(C_4H_3 \cdot NH)_2$, bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pyrrolkalium. Diese Einwirkung verläuft schon in der Kälte sehr heftig, so dass Aether als Verdünnungsmittel angewandt werden muss. Der aus der ätherischen Lösung erhaltene Destillationsrückstand wird mit Wasserdampf destillirt, wobei sich der Ditetrolharnstoff verflüchtigt, während das Dipyrrylketon im Rückstand bleibt. Nach dem Entfärben durch Thierkohle und Umkrystallisiren aus Petroleumäther bildet der Ditetrolharnstoff grosse, weisse, monokline Krystalle, bei 62—63° schmelzend, leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Petroleumäther, unlöslich in Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, gegen 238° unzersetzt siedend. Durch Kochen mit Kalilauge wird die Verbindung leicht in Pyrrol und Kohlensäure gespalten. Beim Erhitzen im Rohr auf 250° liefert sie die beiden isomeren Verbindungen: Dipyrrylketon, $CO(C_4H_3 \cdot NH)_2$, und Pyrrolylpyrrol, $C_4H_4 \cdot N \cdot CO \cdot C_4H_3 \cdot NH$ (209).

Bei den Reactionen, welche zur Einführung von Säureradikalen in die NH-Gruppe des Pyrrols dienen, werden in der Regel neben den so entstehenden Verbindungen zugleich die mit ihnen isomeren erzeugt, welche die Säureradikale an Kohlenstoffatome des Pyrrolringes gebunden enthalten. So entsteht, wie erwähnt, neben dem Acetylpyrrol, $C_4H_4 \cdot N \cdot CO \cdot CH_3$, das Pyrrolmethylketon $C_4H_3(CO \cdot CH_3) \cdot NH$, neben dem Carbonylpyrrol oder Ditetrolharnstoff, $(C_4H_4 \cdot N)_2 \cdot CO$, das Dipyrrylketon, $CO(C_4H_3 \cdot NH)_2$.

Von derartigen Pyrrolketonen sind die folgenden dargestellt worden:

Pyrrolmethylketon, $C_4H_3(CO \cdot CH_3) \cdot NH$ (Pseudoacetylpyrrol), bildet sich neben dem isomeren Acetylpyrrol nicht nur beim Erhitzen von Pyrrol mit

Essigsäureanhydrid (7, 157), sondern auch, in freilich mehr zurücktretender Menge, bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyrrolkalium (156). Es entsteht aus dem Acetylpyrrol durch Umlagerung beim Erhitzen auf 250—280° (209).

Darstellung. Wenn von dem Reactionsprodukt das Acetylpyrrol (s. d.) im Wasserdampfstrom abdestillirt ist, und das nun folgende Destillat beim Abkühlen Krystalle des Pyrrolmethylketons abzusetzen beginnt, so lässt man den eventuell mit der zur Lösung des ausgeschiedenen Oels hinreichenden Menge heissen Wassers versetzten Destillationsrückstand erkalten. Das dabei in langen Nadeln herauskrystallisirende Pyrrolmethylketon wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Ein weiterer Antheil lässt sich den Mutterlaugen durch Aether entziehen (157).

Die Verbindung krystallisirt ausgezeichnet schön in farblosen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Schmp. 90°. Siedep. 220° (uncorrig.). Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig.

Das Pyrrolmethylketon wird durch Kochen mit Kalilauge nicht gespalten. Durch übermangansaures Kalium wird es zu einer Ketonsäure, $C_4H_3(CO \cdot CO_2H)NH$ (Pyrrolylcarbonsäure), oxydirt (157, 159).

Die Silberverbindung, $C_4H_3(CO \cdot CH_3)NAg$, wird durch Zusatz von Silbernitrat und etwas Ammoniak zu der heissen wässrigen Lösung des Ketons als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt (157).

Durch Bromiren des in Eisessig gelösten Ketons wurden die folgenden Bromsubstitutionsprodukte erhalten:

Monobromderivat, $C_6H_8BrNO = C_4H_2Br(CO \cdot CH_3)NH$ (?) (157). Lauge, farblose, flache Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Schmp. 107—108°.

Dibromderivat, $C_6H_5Br_2NO = C_4HBr_2(CO \cdot CH_3)NH$ (?) (157). Krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, weissen, am Licht gelb werdenden Nadeln. Schmp. 143—144°. Beide Bromderivate werden von Alkalien leicht gelöst und durch Säuren wieder gefällt.

Tribromderivat, $C_6H_2Br_3NO = C_4Br_3(CO \cdot CH_3)NH$ (?) (183), wurde durch Einwirkung von Bromdampf auf eine wässrige Lösung des Ketons gewonnen. Seideglänzende Nadeln, leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, heisser Essigsäure und in wässrigen Alkalien, fast unlöslich in Wasser. Schmp. 179°.

Pentabromderivat, $C_6H_2Br_5NO = C_4Br_5(CO \cdot CHBr_2)NH$ (?) (157, 183). Krystallisirt aus heissem Eisessig in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 200° schmelzen.

Wird das Pyrrolmethylketon unter starker Abkühlung in rauchende Salpetersäure eingetragen, so entstehen verschiedene Nitroderivate, nämlich ausser dem Dinitropyrrol (s. oben) zwei Mononitroderivate und ein Dinitroderivat des Pyrrolmethylketons:

α -Mononitropyrrylmethylketon, $C_4H_3(NO_2)(CO \cdot CH_3)NH$ (164, 165), ist von den genannten vier Produkten das einzige, welches keinen ausgesprochen sauren Charakter besitzt, und welches daher der ätherischen Lösung des Rohprodukts durch Ausschütteln mit Sodälösung nicht entzogen wird. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelblichen Prismen, beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in grossen, monoklinen Krystallen. Durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure in Essigsäure lässt es sich vollständig entfärben. Löslich in Aether, Benzol, Chloroform, warmer Essigsäure und heissem Alkohol, wenig in heissem Wasser, leicht löslich unter starker Gelbfärbung in Ammoniak und in Kalilauge, beim Kochen auch in kohlen-sauren Alkalien. Schmp. 197°.

Die Kaliumverbindung bildet leicht lösliche, die Silberverbindung schwer lösliche, gelbe Nadeln. Durch Brom wird das Nitroketon in warmer, wässriger Flüssigkeit fast vollständig in Dibrommaleimid übergeführt. Mit Zinn und Salzsäure liefert es α -Monoamidopyrrylmethylketon, dessen Platindoppelsalz aus siedender Salzsäure in langen, gelben Nadeln krystallisirt.

β -Mononitropyrrylmethylketon (155). Von dem Dinitropyrrol und dem Dinitroketon durch Benzol trennbar, worin es leichter löslich ist, als jene. Aus heissem Wasser krystallisirt es in langen Nadeln, die bei 156° schmelzen. Es löst sich schon in der Kälte in kohlen-saurem

Natrium. Unverändert sublimirbar. Mit Kalium und Silber bildet es ähnliche Salze, wie die vorige Verbindung.

Dinitropyrrylmethylketon, $C_4H(NO_2)_2(CO \cdot CH_3)NH$ (155). Durch fractionirtes Krystallisiren aus Benzol vom Dinitropyrryl trennbar. Aus heissem Wasser krystallisirt es mit $11\frac{1}{2}H_2O$ in kleinen, gelben Nadeln, welche bei $106-107^\circ$, nach dem Entwässern bei 114° schmelzen. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Benzol, ebenfalls in Alkalien und deren kohlensauen Salzen. Das Kaliumsalz bildet kleine, gelbe Nadeln. Das Silbersalz ist ein flockiger, gelber Niederschlag.

Eine Sulfosäure, $C_4H_2(SO_3H)(CO \cdot CH_3)NH$, erhält man durch Behandeln des Pyrrylmethylketons mit kalter, rauchender Schwefelsäure (165).

Ihr Kaliumsalz krystallisirt aus Weingeist in laugen, farblosen Nadeln.

Pyrrylmethylacetoxim, $C_4H_3\left(\overset{NOH}{\underset{CH_3}{C}}\right)NH$ (159), wird erhalten durch Erhitzen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natrium in methylalkoholischer Lösung. Es krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, weissen Nadeln, die bei $145-146^\circ$ schmelzen. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in das Keton und Hydroxylamin gespalten.

Die Phenylhydrazinverbindung, $C_4H_3\left(\overset{N_2H \cdot C_6H_5}{\underset{CH_3}{C}}\right)NH$ (159), scheidet sich nach Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsauem Natrium zu einer siedenden, wässrigen Lösung des Pyrrylmethylketons beim Erkalten nach anfangs milchiger Trübung in farblosen, kleinen Nadeln aus. Weisses, aber bald schmutzig grün werdendes Pulver, löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol, sehr wenig in heissem Wasser. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird die Verbindung gespalten.

Pyrrylendimethyldiketon, $C_4H_2(CO \cdot CH_3)_2 \cdot NH$ (Dipseudoacetylpyrryl), erhält man durch Erhitzen des Pyrrylmethylketons mit Essigsäureanhydrid auf $230-250^\circ$ (159). Auf demselben Wege bildet es sich auch, anstatt des zu erwartenden Acetylpyrrylmethylketons, aus dem dabei zunächst in Pyrrylmethylketon übergehenden (209) Acetylpyrryl (156, 166), wird daher zweckmässig direkt durch Erhitzen von Pyrryl mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gewonnen (166). Es krystallisirt, nach schliesslicher Reinigung durch Sublimation, aus heissem Wasser in kleinen, farblosen Nadeln, die bei $161-162^\circ$ schmelzen. Leicht löslich in Aether und Alkohol.

Aus der Lösung in heisser Kalilauge krystallisirt beim Erkalten die Kaliumverbindung in weissen Nadeln. — Die Silberverbindung, $C_4H_2(CO \cdot CH_3)_2NaAg$, ist ein durch Fällung mit Silbernitrat und etwas Ammoniak zu erhaltender, weisser, selbst in siedendem Wasser unlöslicher, aber in Ammoniak löslicher Niederschlag.

Ein Mononitroderivat des Diketons, — $C_4H(NO_2)(CO \cdot CH_3)_2 \cdot NH$, wurde durch Behandeln des letzteren mit rauchender Salpetersäure erhalten. Es schmilzt bei 149° (166).

Pyrrylphenylketon, $C_4H_3(CO \cdot C_6H_5)NH$ (Pseudobenzoylpyrryl) (158, 159), entsteht (anscheinend neben dem isomeren Benzoylpyrryl) beim Erhitzen von Pyrryl mit Benzoesäureanhydrid und benzoesaurem Natrium auf $200-240^\circ$. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in kleinen, weissen Nadeln oder Blättchen, die bei $77-78^\circ$ schmelzen. Wenig löslich in siedendem, fast gar nicht in kaltem Wasser.

Die Silberverbindung ist ein sehr schwer löslicher, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Pyrrylcinnamylketon, $C_4H_3(CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)NH$ (159), entsteht beim Kochen des Pyrrylmethylketons in alkalischer Lösung mit Benzaldehyd. Gelbe Nadeln, bei $141-142^\circ$ schmelzend, unlöslich in Wasser, schwer löslich selbst in siedendem Alkohol. Giebt eine in Ammoniak unlösliche, gelbe Silberverbindung.

Pyrrylendicinnamyldiketon, $C_4H_2(CO \cdot CH : CH : C_6H_5)_2NH$ (159). Durch Erwärmen von Pyrrylendimethyldiketon mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung erhalten. Es krystallisirt aus Eisessig in kleinen, hellgelben, flachen

Nadeln. Wenig löslich selbst in siedendem Alkohol. Schmp. 238—240°. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit intensiv violetter Farbe.

Dipyrrylketon, $\text{CO}(\text{C}_4\text{H}_3\cdot\text{NH})_2$ (Pyrron), entsteht in untergeordneter Menge neben dem isomeren Ditetrolharnstoff, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2\text{CO}$, bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pyrrolkalium (163), ferner neben Pyrrolylpyrrol beim Erhitzen des Ditetrolharnstoffs in geschlossenen Röhren auf 250° (209).

Man gewinnt es durch die erstere Reaction, indem man den Ditetrolharnstoff im Wasserdampfstrom abdestillirt, das zurückbleibende Keton mittelst Aether ausschüttelt und dasselbe aus Weingeist, schliesslich aus Benzol krystallisirt.

Farblose Nadeln oder grössere trikline Krystalle (209), die bei 160° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser. Siedende Kalilauge greift die Verbindung nicht an.

Die Silberverbindung, $\text{CO}(\text{C}_4\text{H}_3\cdot\text{NAg})_2$, ist ein gelber Niederschlag.

Pyrrolylpyrrol, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_4\text{H}_3\cdot\text{NH}$ (209). Durch Erhitzen des isomeren Ditetrolharnstoffs auf 250° neben der ebenfalls damit isomeren vorigen Verbindung erhalten, von der es sich mit Benutzung seiner Löslichkeit in heissem Petroleumäther trennen lässt. Feine, seidenglänzende Blättchen, welche, wie der Ditetrolharnstoff, bei 62—63° schmelzen. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Siedende Kalilauge spaltet die Verbindung in Pyrrol und α -Carbopyrrolsäure.

Alkylderivate des Pyrrols.

Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Pyrrolkalium werden tertiäre Basen, wie das Methylpyrrol, $\text{C}_4\text{H}_4\cdot\text{NCH}_3$, Aethylpyrrol, $\text{C}_4\text{H}_4\cdot\text{NC}_2\text{H}_5$, gebildet (143, 159). Dieselben Basen entstehen auch durch Destillation der schleimsauren (168, 167, 132) oder zuckersauren (5) Salze von Aminbasen, sowie durch Destillation alkylirter Succinimide über Zinkstaub (136) — entsprechend der Bildung des Pyrrols selber aus schleimsaurem oder zuckersaurem Ammoniak, oder aus Succinimid.

Die alkylirten Pyrrole sind dem Pyrrol sehr ähnlich, aber im Allgemeinen beständiger, namentlich durch Säuren weniger leicht veränderlich, als dieses.

Isomer mit diesen alkylirten Pyrrolen sind die später zu beschreibenden eigentlichen Homologen des Pyrrols, in denen die Alkylgruppen an Kohlenstoffatome des Pyrrolrings gebunden sind, wie das Homopyrrol, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}$, u. s. w.

Mit Isatin oder Phenanthrenchinon und Schwefelsäure geben sowohl die am Stickstoff alkylirten Pyrrole, wie die eigentlichen Homologen des Pyrrols, ähnliche intensive Färbungen, wie das letztere selber.

Methylpyrrol, $\text{C}_4\text{H}_4\cdot\text{NCH}_3$. Durch Destillation von schleimsaurem Methylamin (neben Dimethylcarbopyrrolamid) (132), sowie aus Pyrrolkalium und Methyljodid (159) gewonnen. Farblose Flüssigkeit von pyrrolähnlichem Geruch, am Licht und an der Luft leicht veränderlich. Siedep. 114—115° bei 747·5 Millim. Druck.

Methylpyrryl-Methylketon, $\text{C}_4\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\text{NCH}_3$ (159), entsteht beim Erhitzen des Methylpyrrols mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natrium. Bei 200—202° siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit.

Aethylpyrrol, $\text{C}_4\text{H}_4\cdot\text{NC}_2\text{H}_5$. Aus Pyrrolkalium und Aethyljodid (143, 148), ausserdem durch Destillation von schleimsaurem (167) oder zuckersaurem (5) Aethylamin, sowie durch Ueberleiten des Dampfes von Aethylsuccinimid über Zinkstaub bei 350° dargestellt (136). Farblose Flüssigkeit, mischbar mit Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Siedep. 131°. Spec. Gew. 0·8881 bei 16° (167). Der Dampf färbt, wie der des Pyrrols, mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz intensiv roth.

Kalium wirkt nicht auf das Aethylpyrrol ein. Von verdünnter Salzsäure

wird dieses erst bei längerem Kochen angegriffen; es löst sich zu einer tief rothen Flüssigkeit, welche Aethylamin enthält, und aus welcher durch Ammoniak eine neue Base ($C_{16}H_{24}N_2O_2$?) als amorphes, braunes bis schwarzes, bei $165-170^\circ$ schmelzendes Pulver gefällt wird (148).

Tetrabromäthylpyrrol, $C_4Br_4 \cdot NC_2H_5$ (148), entsteht beim Schütteln des Aethylpyrrols mit Bromwasser. Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 90° schmelzen und sich über 100° zersetzen.

Isoamylpyrrol, $C_4H_4 \cdot NC_5H_{11}$ (132). Neben Diisoamylcarbopyrrolamid durch Destillation von schleimsaurem Isoamylamin erhalten. Farblose Flüssigkeit von starkem, angenehmem Geruch, bei $180-184^\circ$ siedend. Spec. Gew. 0.8786 bei 10° .

Allylpyrrol, $C_4H_4 \cdot NC_3H_5$ (154). Durch Erwärmen von mit Aether verdünntem Allylbromid mit Pyrrolkalium dargestellt. Farbloses, an der Luft sich bräunendes und theilweise verharzendes Oel ohne ausgesprochen alkalische Eigenschaften, fast unlöslich in Wasser, nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar. Siedep. bei 48 Millim. Druck = 105° . In Salzsäure löst sich das Allylpyrrol ohne zu verharzen mit rother Farbe; erst durch Wasser wird dann ein flockiger, dem Pyrrolroth ähnlicher Niederschlag gefällt.

Phenylpyrrol, $C_4H_4 \cdot NC_6H_5$. Durch trockne Destillation von schleimsaurem (168, 170) oder zuckersaurem (169) Anilin gewonnen. Perlmutterglänzende Schuppen von campherartigem Geruch, an der Luft sich röthend. Schmp. 62° . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Paratolylpyrrol, $C_4H_4 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Durch trockne Destillation von schleimsaurem (170), vergl. (168), oder zuckersaurem (169) Paratoluidin erhalten.

Beim Erwärmen des Paratolylpyrrols mit Acetylchlorid entsteht ein Tetraacetylderivat, $C_4(CO \cdot CH_3)_4 \cdot NC_6H_4$ (170). Es bildet kleine, strohgelbe Blättchen.

Neben dem Phenylpyrrol entsteht bei der Destillation von schleimsaurem Anilin eine Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ (168, 170), und ebenso neben dem Paratolylpyrrol aus schleimsaurem p-Toluidin eine Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ (170).

Homologe des Pyrrols.

Schon ANDERSON (124) erkannte, dass die RUNGE'sche Pyrrolreaction nicht einer einzelnen Substanz, sondern einer Reihe von dem Pyrrol ähnlichen Bestandtheilen des Knochentheers zukomme, welche er unter dem Namen der »Pyrrolbasen« zusammenfasste. Von WEIDEL und CIAMICIAN (134, 171) wurden die höher siedenden, pyrrolähnlichen Verbindungen aus dem Knochentheer, resp. den Destillationsprodukten fettfreien Knochenleims (174) isolirt und als wirkliche Homologe des Pyrrols, d. h. als am Kohlenstoff methyilirte Pyrrole erkannt.

Künstlich wurden die Dimethylpyrrole von KNORR (172, 173) aus ihren synthetisch dargestellten Dicarbonsäuren gewonnen.

Alle bekannten Homologen des Pyrrols theilen mit diesem die Eigenschaft, mit Quecksilberchlorid weisse, käsige Niederschläge zu geben.

Die Constitution des Pyrrols, $NH \begin{matrix} \diagup CH(\alpha) = CH(\beta) \\ \diagdown CH(\alpha') = CH(\beta') \end{matrix}$, lässt zwei Monomethylpyrrole, vier Dimethylpyrrole ($\alpha\beta - \alpha\alpha' - \alpha\beta' - \beta\beta'$), zwei Trimethylpyrrole ($\alpha\beta\beta' - \alpha\alpha'\beta$) und ein Tetromethylpyrrol vorhersehen.

Homopyrrole (Monomethylpyrrole), $C_4H_3(CH_3) \cdot NH$. Beide Verbindungen sind in dem bei $140-150^\circ$ siedenden Theil des Knochentheers enthalten. Zu ihrer Trennung führt man sie durch Behandlung ihrer Kaliumverbindungen mit Kohlensäure in die als Bleisalze trennbaren Homocarbopyrrolsäuren über, aus

denen sie durch Erhitzen über deren Schmelzpunkt oder durch Destillation der Calciumsalze mit gelöschtem Kalk wieder abgespalten werden (171).

α -Homopyrrol ist das auf diese Weise aus der α -Homocarbopyrrolsäure erhaltene, bei 147—148° (unter 750 Millim. Druck) siedende Homopyrrol genannt worden, ohne dass indess über die Stellung der Methylgruppe in den beiden Homopyrrolen bisher entschieden ist.

β -Homopyrrol. Siedep. 142—143° bei 742·7 Millim. Druck.

Das Gemenge der beiden Homopyrrole ist ein dem Pyrrol ähnliches, farbloses, chloroformartig riechendes Oel, welches sich bei Zutritt von Licht und Luft schneller als das Pyrrol verändert, durch Säuren aber weniger leicht verharzt wird (134). Bei der Oxydation durch Chromsäure oder Kaliumpermanganat liefert das Gemenge Essigsäure, Kohlensäure und Ammoniak (175). In der Kalischmelze wird es zu den beiden Carbopyrrolsäuren oxydirt (171).

Durch Erhitzen des Gemenges mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde das Gemenge der Acetylderivate als dickliche, destillirbare, unter 0° erstarrende Flüssigkeit erhalten (134).

Dimethylpyrrole, $C_4H_6(CH_3)_2 \cdot NH$.

α - α' -Dimethylpyrrol, $\begin{array}{c} CH = C \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow NH \end{array} \\ | \\ CH = C \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow CH_3 \end{array} \end{array}$, ist im Knochenätheröl enthalten

(134). Es wurde ausserdem durch Schmelzen seiner Mono- und seiner Dicarbonsäure gewonnen (173). Aus der Entstehung der letzteren aus Diacetbernsteinsäureester und Ammoniak ergibt sich die obige Constitution.

Dasselbe Dimethylpyrrol wird erhalten durch Erhitzen von Acetylaceton mit alkoholischem Ammoniak auf 150° (238).

Fast farbloses, an der Luft sich roth färbendes und allmählich verharzendes Oel von unangenehmem, beissendem, nicht an Chloroform erinnerndem Geruch. Siedep. 165° bei 740 Millim. Druck. Mit Wasserdämpfen äusserst leicht flüchtig, leicht löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in Wasser, etwas löslicher in Säuren. Gegen letztere ziemlich beständig. Bei längerem Kochen damit entsteht eine weiche, braunrothe Masse. Mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz wird durch die Dämpfe der Verbindung kirschroth gefärbt.

Das Acetylderivat, $C_4H_6(CH_3)_2 \cdot NC_2H_3O$ (134), ist eine dickliche, farblose, in Wasser sehr wenig lösliche Flüssigkeit von schwach bittermandelartigem Geruch, die bei —20° noch nicht erstarrt.

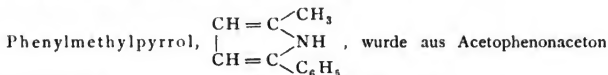
α - β' -Dimethylpyrrol, $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C = CH \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow \\ \end{array} \\ | \\ CH = C \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow CH_3 \end{array} \end{array}$, wurde aus dem Ester seiner

Dicarbonsäure (welcher bei der Reduction des Isonitroso- β -Imidobuttersäureesters, $NH : C \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C(NO_2) \end{array} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, mit Zink und Essigsäure entsteht) durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge unter Druck bei 150—160° gewonnen (172).

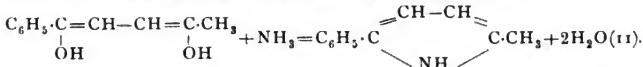
Fast farbloses, sehr licht- und luftempfindliches Oel von chloroformähnlichem, daneben stark beissendem Geruch, leicht löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in Wasser, nahe bei 160° siedend. Durch Säuren wird es leicht in ein braunrothes Harz verwandelt.

Trimethylpyrrol, $C_4H(CH_3)_3 \cdot NH$. Das aus dem Knochenäther gewonnene Trimethylpyrrol (Siedep. 180—195°) (177) scheint ein Gemenge der beiden Isomeren zu sein. Es bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von starkem, unangenehmem Geruch, die sich bei Zutritt von Licht und Luft sehr leicht bräunt.

Wenig löslich in Wasser, leichter in concentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser wieder fällbar. Die Lösung in concentrirter Salzsäure kann ohne Verharzung zum Sieden erhitzt werden. Erst beim Eindampfen zur Trockne tritt Verharzung ein. Kalium wirkt selbst in hoher Temperatur nur sehr langsam ein und liefert eine dunkle, spröde, glasartige Masse. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120° wird Ammoniak und eine neue, mit dem Trimethylpyrrol isomere Base (ein Dihyrolutidin?) gebildet.

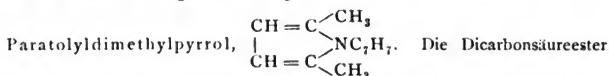


durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° gewonnen:



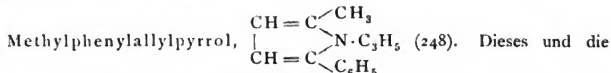
Die Bildung entspricht derjenigen des Phenylmethylthiophens aus Acetophenonaceton durch Schwefelwasserstoff (Phosphorpentasulfid). —

Glänzende, weisse, am Licht sich röthende Blätter, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, bei 101° schmelzend, theilweise unzersetzt sublimirbar. Löslich in heisser, rauchender Salzsäure und in kalter, concentrirter Schwefelsäure; durch Wasser wieder fällbar. Die Dämpfe färben mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz roth. Auch mit Isatin und Schwefelsäure giebt die Verbindung eine purpurrothe Färbung. Mit Pikrinsäure bildet sie ein in dunkelrothen Schuppen krystallisirendes, leicht wieder zersetzliches Pikrat, mit Kalium eine weisse, flockige Verbindung.



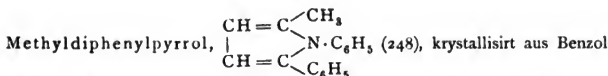
dieser Verbindung und ähnlicher am Stickstoff alkylirter Dimethylpyrrole entstehen durch Einwirkung der betreffenden Monamine (Methylamin, Anilin, Paratoluidin, Naphtylamin) auf Diacetbernsteinsäureester (121).

Die freien Dicarbonsäuren spalten sich beim Erhitzen in Kohlensäure und die alkylirten Dimethylpyrrole, von denen das Paratolyldimethylpyrrol näher untersucht wurde. Dieses destillirt bei 255° (unter 774 Millim. Druck) als farbloses, in der Kälte zu einer strahligen Krystallmasse erstarrendes Oel. Schmelzpunkt 45—46°. Geruch beissend und zugleich an Fichtenharz erinnernd. An der Luft färbt es sich bald roth. Es ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, leicht löslich in Aether, Alkohol u. s. w.

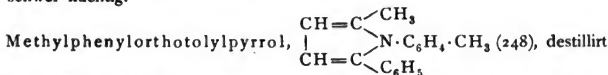


folgenden Pyrrole sind durch Erhitzen ihrer Monocarbonsäuren erhalten worden, deren Ester sich bilden, wenn Acetophenonacetonester mit den betreffenden Monaminen behandelt wird (248) (s. unten).

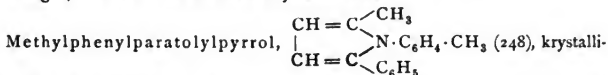
Das Methylphenylallylpyrrol destillirt bei 277—278° als farbloses, blau fluorescirendes Oel, welches zu grossen, bei 52° schmelzenden Blättern erstarrt. In Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig in jedem Verhältniss löslich.



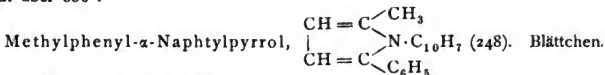
und Ligroin in grossen, farblosen Tafeln. Schmp. 84°. Mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig.



bei 325—328° als gelbliches, fluorescirendes Oel, welches in der Kälte allmählich zu blättrigen, bei 44° schmelzenden Krystallen erstarrt.



sirt aus Weingeist in feinen Nadeln, aus Ligroin in Tafeln. Schmp. 91°. Siedepunkt über 350°.



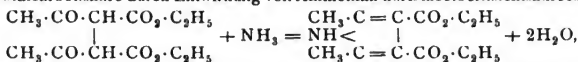
Schmp. 74°. Siedep. über 360°.

Methylphenyl- β -Naphtylpyrrol (248), krystallisirt in kleinen, feinen Nadeln, die bei 52° schmelzen.

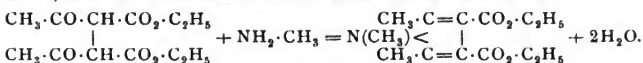
Pyrrrolcarbonsäuren.

Von diesen Säuren, welche zu dem Pyrrol und seinen Homologen in derselben Beziehung stehen, wie die aromatischen Säuren zu den Benzolen, wurde zuerst die α -Carbopyrrolsäure 1860 von SCHWANERT (43) aus ihrem Amid, dem Carbopyrrolamid, gewonnen, welches neben Pyrrol bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Ammoniak entsteht. Die Säuren lassen sich ausserdem gewinnen durch Oxydation der Homologen des Pyrrols mittelst Schmelzens ihrer Kaliumverbindungen mit Kaliumhydroxyd (171), durch Einwirkung von Kohlensäure auf die erhitzten, trocknen Kaliumverbindungen der Pyrrole (182), durch Erhitzen der Pyrrole mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak in geschlossenen Röhren (178) oder mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge (179).

Auf synthetischem Wege erhielt ferner KNORR (121) den Ester einer Dimethylpyrroldicarbonensäure durch Einwirkung von Ammoniak auf Diacetbernsteinsäureester:



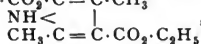
und in analoger Weise die Ester der auch am Stickstoff alkylirten Dicarbonensäuren, wenn das Ammoniak durch eine Monaminbase ersetzt wurde:



Aus diesen synthetisch gewonnenen Dicarbonsäureestern lassen sich durch successive Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure in der Hitze die Ester Säuren, die freien Dicarbonensäuren und aus diesen die Dimethylpyrrole, oder aus den Estersäuren zunächst die Dimethylpyrrolmonocarbonensäureester, aus diesen

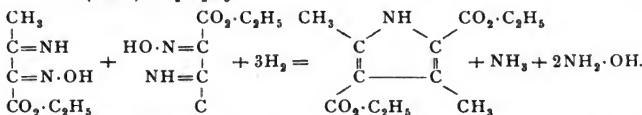
die freien Monocarbonsäuren und schliesslich ebenfalls die dimethylirten Pyrrole darstellen (173).

Der Ester einer zweiten, unsymmetrischen Dimethylpyrroldicarbonsäure, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C = C \cdot CH_3$, ist aus dem durch Einwirkung von Ammoniak

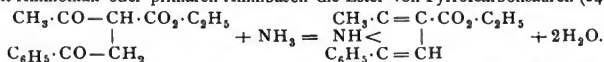


auf Acetessigester entstehenden Condensationsprodukt $NH : C \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$, (β -Imidbuttersäureester) gewonnen, indem das Isonitrosoderivat dieser Verbindung,

$NH : C \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{NOH}) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$, mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt wurde (172, 173).



In ähnlicher Weise, wie der Diacetbernsteinsäureester, liefert auch der Acetophenonacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH \begin{array}{l} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \text{CH}_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$ (247), bei der Behandlung mit Ammoniak oder primären Aminbasen die Ester von Pyrrolcarbonsäuren (248):



Schon durch Erhitzen der trockenen Pyrrolcarbonsäuren werden diese in Kohlensäure und die betreffenden Pyrrole gespalten.

Carbopyrrolsäuren, $C_4H_3(CO_2H) \cdot NH$.

α -Carbopyrrolsäure. Zuerst aus ihrem bei der Destillation von schleim-saurem Ammoniak neben Pyrrol entstehenden Amid durch Erhitzen mit Baryt-wasser dargestellt (43). Man erhält sie ausserdem durch Kochen ihres Imidan-hydrids, des Pyrocolls, mit Kalilauge (181) und durch Erhitzen von Pyrrol mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak auf 130—140° (178). In etwas höherer Temperatur scheint bei der letzteren Reaction zugleich in erheblicher Menge die β -Carbopyrrolsäure zu entstehen. Durch Einwirkung von Kohlensäure auf trockenes Pyrrolkalium bei 200° erhält man gleichzeitig α - und β -Carbopyrrol-säure (182, 179). Beim Erhitzen von Pyrrol mit Tetrachlorkohlenstoff und alko-holischer Kalilauge auf 100° entsteht in überwiegender Menge α -Carbopyrrolsäure, daneben anscheinend etwas β -Säure (179). Ein Gemenge der beiden Carbopyr-rolsäuren wurde endlich aus dem rohen Homopyrrolkalium (α - und β -Homo-pyrrolkalium) durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd gewonnen (171).

Eine Trennung der beiden Säuren lässt sich durch Fällen ihrer wässrigen Lösung mit essigsäurem Blei erreichen, wobei sich nur das Bleisalz der β -Säure ausscheidet (182, 179).

Darstellung. 1. Schleimsaures Ammoniak wird in Antheilen von etwa 20 Grm. in kleinen Glasretorten auf etwa 300° erhitzt, der vom Pyrrol getrennte wässrige Theil des Destillats verdampft, und das zurückbleibende Carbopyrrolamid wird durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. 1 Kilo Schleimsäure liefert etwa 50 Grm. reines Carbopyrrolamid. Letzteres wird anhaltend mit Baryt-wasser gekocht, der Barytüberschuss durch Kohlensäure beseitigt, das Bariumsalz durch Alkali-carbonat in Kalium- oder Natriumsalz übergeführt, die genügend concentrirte Lösung der letzteren unter Vermeidung jeder Erhitzung mit wenig überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure

versetzt und rasch einige Male mit Aether ausgeschüttelt, aus welchem beim Verdunsten in fast theoretischer Menge die reine Säure krystallisirt (180).

2. Je 2 Grm. Pyrrol werden mit 8 Grm. kohlen-saurem Ammoniak und 10 Grm. Wasser in geschlossenen Röhren 6—10 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Von dem Röhreninhalt destillirt man im Wasserbade das unangegriffene Pyrrol und den grössten Theil des kohlen-sauren Ammoniaks ab, versetzt die genügend concentrirte und filtrirte Flüssigkeit kalt mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt sie schnell mit Aether aus (178).

Die α -Carbopyrrolsäure krystallisirt aus Wasser in farblosen, kurzen Prismen oder Blättchen, die sich beim Trocknen grün färben und in geschlossenen Röhren bei 192° unter Zerfall in Kohlensäure und Pyrrol schmelzen, im offenen Röhren nahe unter dieser Temperatur theilweise sublimiren (178). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erwärmen durch verdünnten Mineral-säuren entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure Pyrrolroth (43). Beim Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid wird Pyrocoll gebildet (180).

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das in Petroleumäther suspendirte Silbersalz der Säure entsteht eine in farblosen Schüppchen krystallisirende, bei 75° schmelzende Verbindung, $C_7H_7NO_3$, die durch Wasser, sowie beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Essigsäure und Pyrocoll gespalten wird und wahrscheinlich als ein gemischtes Anhydrid, $C_4H_3NH \cdot CO_2 \cdot CO \cdot CH_3$, betrachtet werden muss (178).

Salze. $C_4H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot NH_4$ (43). Ziemlich leicht lösliche Krusten. — $(C_4H_3 \cdot NH \cdot CO_2)_2 Ba$ (43). Grosse, farblose, seidglänzende Blätter, löslich in Wasser und Weingeist. — $(C_4H_3 \cdot NH \cdot CO_2)_2 Ca$ (478). Weisse Schüppchen, die sich nach dem Trocknen nur schwer wieder in Wasser lösen. — $(C_4H_3 \cdot NH \cdot CO_2)_2 Pb$ (43). Weisse, allmählich sich rosenroth färbende Schuppen, ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist. — $C_4H_3 \cdot NH \cdot CO_2 Ag$ (178). Krystallinischer, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt.

Methylester, $C_4H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (178). Aus dem Silbersalz und Methyljodid bei 100° gewonnen. Krystallisirt aus Petroleumäther in langen Nadeln oder grossen, flachen Prismen. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Schmp. 73°.

Aethylester, $C_4H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (178). Krystallinische Masse. Schmp. 39°. Siedepunkt 230—232°.

α -Carbopyrrolamid, $C_4H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht neben Pyrrol bei der trockenen Destillation von schleimsaurem (43) oder von zuckersaurem (5) Ammoniak, sowie beim Erhitzen von Pyrocoll mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (174). Farblose, glänzende, monokline Blätter von süssem Geschmack, leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser. Schmp. 176.5° (corr.) Durch längeres Kochen mit Barytwasser wird es in Ammoniak und α -Carbopyrrolsäure gespalten.

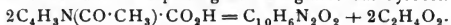
Dimethylcarbopyrrolamid, $C_4H_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Neben Methylpyrrol durch trockene Destillation von schleimsaurem Methylamin erhalten (132). Glänzende Schuppen oder derbe Prismen, bei 89—90° schmelzend, mit Wasserdämpfen flüchtig. Bei der Behandlung mit Bromwasser entsteht eine bei 204—205° schmelzende Verbindung, $C_7H_8 Br_2 N_2 O_3$ (148).

Diäthylcarbopyrrolamid, $C_4H_3 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, entsteht neben Aethylpyrrol und Triäthylcarbopyrrolamid bei der Destillation von schleimsaurem Aethylamin (132). Es krystallisirt aus heissem Wasser in schönen Prismen. Schmp. 43—44°. Siedep. 269—270°. Unzersetzt löslich in starken Säuren und durch Wasser wieder fällbar. Alkoholische Kalilauge bewirkt bei 120—130° die Spaltung in Aethylamin und Aethylcarbopyrrolsäure. Bromwasser erzeugt ein in Wasser unlösliches, aus Alkohol in langen, bei 120—121° schmelzenden Nadeln krystallisirbares Tribromderivat, $C_4Br_2 N(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, und durch weitere Ein-

wirkung auf das letztere eine Verbindung $C_9H_{12}Br_2N_2O_3$, die auch in Wasser löslich ist und daraus in harten, durchsichtigen, bei 197° schmelzenden Krystallen sich abscheidet (148).

Diisoamylcarbopyrrolamid, $C_4H_9N(C_5H_{11}) \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_{11}$ (132). Bei 77° schmelzende, in Wasser fast unlösliche Prismen.

Pyrocoll, $C_{10}H_6N_2O_2 = C_4H_3 \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{N} \end{array} C_4H_3$ (Imidanhydrid der α -Carbopyrrolsäure) bildet sich bei der trockenen Destillation von Leim (174) und wurde synthetisch durch Kochen von α -Carbopyrrolsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten (180), wobei neben Acetylpyrrol vermuthlich zunächst auch Acetyl- α -Carbopyrrolsäure und aus dieser durch Abspaltung von Essigsäure das Pyrocoll entsteht:



Darstellung. Reiner, fettfreier Knochenleim wird bei allmählich bis zur dunklen Rothgluth gesteigerter Hitze destillirt. Hierbei entweicht anfangs Ammoniak, dann destillirt eine wässrige, darauf eine ölige Flüssigkeit; schliesslich tritt eine dicke, braungelbe, zum Theil im Kühlrohr erstarrende Masse auf. Die letztere wird mit kaltem Alkohol von theerigen Produkten befreit. Die zurückbleibenden Krystalle krystallisirt man aus Eisessig um, sublimirt sie im Kohlensäurestrom und lässt sie aus viel Chloroform unter Zusatz von Thierkohle, schliesslich wiederholt aus Eisessig krystallisiren (174).

Grosse, dünne, fast farblose Blätter oder monokline Tafeln, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen, sublimiren, im geschlossenen Röhrchen aber bei 268 bis 269° schmelzen. Dampfdichte = 6.2. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol oder Eisessig, verhältnissmässig leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Xylol und besonders Eisessig. Auch unzersetzt löslich in kalter, concentrirter Schwefelsäure. Beim Kochen mit Kalilauge geht es in α -Carbopyrrolsäure über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht α -Carbopyrrolamid. Phosphorpentachlorid wirkt erst in höherer Temperatur ein und erzeugt Perchlorpyrocoll, das Perchlorid des letzteren und eine Verbindung $C_{10}Cl_10N_2O$.

Perchlorpyrocoll, $C_{10}Cl_6N_2O_2$, entsteht bei siebenstündigem Erhitzen von Pyrocoll mit der zwölffachen Menge Phosphorpentachlorid auf 220° (184, 153). Das durch Aether von einem darin löslichen Nebenprodukt, $C_{10}Cl_{10}N_2O$, befreite Perchlorpyrocoll wird aus heissem Eisessig krystallisirt. Gelbliche Blättchen, fast unlöslich in Aether und in kaltem Eisessig. Mit Phosphorpentachlorid auf 250° erhitzt, liefert es das Perchlorid, $C_{10}Cl_{14}N_2O_2$. In siedender Natronlauge löst es sich zu Trichlor- α -carbopyrrolsäure.

Das in Aether lösliche Nebenprodukt, $C_{10}Cl_{10}N_2O$, krystallisirt aus Eisessig in perlmutterglänzenden, flachen, triklinen Prismen, die bei 195 — 197° schmelzen (184).

Perchlorpyrocoll-Perchlorid, $C_{10}Cl_6(Cl_4)N_2O_2$ (184, 153) erhält man durch Erhitzen des Perchlorpyrocolls mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid auf 250° . Man krystallisirt das Produkt aus siedendem Eisessig, löst in kaltem Aether und lässt verdunsten. Die sich abscheidenden, grossen, würfelförmigen Krystalle des Perchlorids werden von den flachen Prismen der nebenher entstandenen Verbindung $C_{10}Cl_{10}N_2O$ getrennt. Derbe, monokline Krystalle von campherartigem Geruch, bei 146 — 147.5° schmelzend, schon nahe über 100° sublimirend, aber nicht unzersetzt siedend. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Eisessig oder Alkohol, leicht löslich in Aether und heissem Eisessig. Durch nasirenden Wasserstoff (Essigsäure und Zinkstaub) wird das Perchlorid in Tetrachlorpyrrol übergeführt (153). Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° liefert es Ammoniak, Kohlensäure, Salzsäure und α -Dichloracrylsäure: $C_{10}Cl_{14}N_2O_2 + 10H_2O = 2C_3H_2Cl_2O_2 + 10HCl + 2NH_3 + 4CO_2$, beim Kochen mit verdünnter Essigsäure Dichlormaleinimid ($C_4Cl_2O_2NH$), welches durch Erhitzen mit Wasser auf 130° ebenfalls jene α -Dichloracrylsäure liefert (153).

Monobrompyrocoll, $C_{10}H_5BrN_2O_2$, wird neben Dibrompyrocoll durch Erhitzen von Pyrocoll mit Eisessig und Brom auf 120° gewonnen. Nach wiederholter Fällung des Produktes aus Eisessig durch Wasser wird durch Sublimation das sich zuerst verflüchtigende Monobrom-

pyrocoll vom Dibromderivat getrennt (185, 184). Perlmutterglänzende, fast farblose Schuppen. Sehr leicht löslich in Aether und Essigsäure. Schmp. 190—192°.

Dibrompyrocoll, $C_{10}H_4Br_2N_2O_2$ (185, 184). Gelbe Blättchen. In Aether kaum löslich. Schmp. 288—290°.

Tetrabrompyrocoll, $C_{10}H_2Br_4N_2O_2$ (153). Entsteht beim Erhitzen von Pyrocoll mit überschüssigem Brom auf schliesslich 100°. Gelbes, amorphes Pulver, nach dem Erhitzen mit Eisessig auf 130° kleine gelbe Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Toluol, nur spurweise löslich in siedendem Eisessig. Wird bei 250° allmählich zersetzt.

Dinitropyrocoll, $C_{10}H_4(NO_2)_2N_2O_2$ (184), wird durch Eintragen von Pyrocoll in kalte, rauchende Salpetersäure, nachträgliches Erwärmen auf 100° und Fällen mit Wasser gewonnen. Krystallisirt aus heissem Eisessig in gelben, mikroskopischen Prismen oder Tafeln. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether. In Alkalien löst sich die Verbindung zu Nitrocarbopyrrolsäure.

Trichlor- α -Carbopyrrolsäure, $C_4Cl_3NH \cdot CO_2H + H_2O$, wurde durch anhaltendes Kochen von Perchlorpyrocoll mit Kalilauge erhalten (184): $C_{10}Cl_6N_2O_2 + 2KOH = 2C_4Cl_3NH \cdot CO_2K$. Lange, seideglänzende Nadeln, die im Vacuum wasserfrei werden und sich bei 150° mit Heftigkeit zersetzen.

Das Ammoniakalsalz bildet feine, farblose Nadeln, das Bariumsalz, $(C_4Cl_3NH \cdot CO_2)_2Ba + H_2O$, glänzende Schuppen, die leicht in Alkohol, wenig in Wasser löslich sind.

Dibrom- α -Carbopyrrolsäure, $C_4HBr_2NH \cdot CO_2H$ (153), durch Kochen des Tetrabrompyrocolls mit Kalilauge erhalten. Krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Tafeln, die sich bei 105° vollständig zersetzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Bariumsalz ist in Form glänzender Blättchen fallbar.

Tribrom- α -Carbopyrrolsäure, $C_4Br_3NH \cdot CO_2H$ (178). Der Methylester dieser Säure entsteht bei Einwirkung von Bromdampf auf eine heisse, wässrige Lösung des α -Carbopyrrolsäure-Methylesters. Die durch Verseifung aus dem Ester gewonnene freie Säure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, in farblosen Nadeln, die sich ohne zu schmelzen, bei 140—150° zersetzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther.

Der Methylester, $C_4Br_2NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (178), krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, feinen, in Wasser fast unlöslichen Nadeln, die bei 205—210° schmelzen.

Nitro- α -Carbopyrrolsäure, $C_4H_2(NO_2)NH \cdot CO_2H + H_2O$ (184), bildet sich, wenn man Dinitropyrocoll solange mit Kalilauge kocht, bis die Lösung durch Säuren nicht mehr gefällt wird. Sie lässt sich ihrer wässrigen Lösung durch Aether entziehen. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt sie in mikroskopischen, seideglänzenden Nadeln, die im Vacuum wasserfrei werden und dann bei 144—146° schmelzen. Eisenchlorid färbt die Lösung gelb.

Die Salze sind gelb und verpuffen beim Erhitzen. Das Ammoniakalsalz bildet ziemlich leicht lösliche, gelbe Prismen oder Schuppen, das Bariumsalz orangefarbene Schuppen.

Pseudoacetyl- α -Carbopyrrolsäure, $C_4H_2(CO \cdot CH_3)NH \cdot CO_2H$ (178), Der Methylester dieser Säure entsteht aus demjenigen der α -Carbopyrrolsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 250—260°. Die daraus durch Verseifung gewonnene Säure krystallisirt aus siedendem Toluol in kleinen, glasglänzenden Blättchen, die bei 186° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton.

Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung der Säure gelbbraun gefällt.

Das Silbersalz, $C_4H_2NO_2Ag$, ist ein weisser, wenig löslicher Niederschlag. — Das Bleisalz bildet schwer lösliche, glänzende Nadeln. — Das Calciumsalz, $(C_4H_2NO_2)_2Ca + 7H_2O$, krystallisirt in grossen, farblosen, luftbeständigen, triklinen Prismen. — Der Methylester, $C_4H_2(CO \cdot CH_3)NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glänzenden

Nadeln, die bei 113° schmelzen. Salpetersaures Silber fällt aus seiner warmen, wässrigen Lösung die Verbindung $C_4H_3(CO \cdot CH_3)NAg \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (178).

Methyl- α -Carbopyrrolsäure, $C_4H_3(CO_2H) \cdot NCH_3$ (132). Durch Erhitzen des Dimethylcarbopyrrolamids mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Die Säure schmilzt bei 135° und bildet ein sehr schwer lösliches Silbersalz.

Aethyl- α -Carbopyrrolsäure, $C_4H_3(CO_2H) \cdot NC_2H_5$ (132). Aus dem Diäthylcarbopyrrolamid dargestellt. Krystallisirt aus warmem Wasser in feinen, seidartigen Nadeln, die bei 78° schmelzen. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Beim Erhitzen der trockenen Säure über 100° , sowie beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt Spaltung in Kohlensäure und Aethylpyrrol ein.

Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure roth. Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln, die sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung zersetzen.

β -Carbopyrrolsäure, $C_4H_3(CO_2H) \cdot NH$. Diese Säure wurde neben der α -Carbopyrrolsäure erhalten durch Schmelzen des rohen (α - und β -) Homopyrrolkaliums mit Kaliumhydroxyd (171), sowie durch Einwirkung von trockner Kohlensäure auf Pyrrolkalium bei 200° (182, 179) (vergl. bei der α -Säure). Durch Fällung ihrer wässrigen Lösung mit essigsäurem Blei und Zerlegung ihres fast unlöslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff wird sie von der α -Säure getrennt. Feine Nadeln, die im geschlossenen Röhrchen bei 161 – 162° schmelzen. Beim Kochen oder Verdampfen der wässrigen Lösung, selbst schon beim Liegen an der Luft, zerfällt die Säure z. Th. in Pyrrol und Kohlensäure.

Das Bariumsalz krystallisirt in Prismen. Es wird beim Erhitzen mit Wasser theilweise zersetzt.

Pyrroylcarbonsäure, $C_4H_3(CO \cdot CO_2H) \cdot NH + H_2O$. Diese Ketonsäure entsteht bei der Oxydation des Pyrrolmethylketons, $C_4H_3(CO \cdot CH_3)NH$, durch Kaliumpermanganat in warmer, wässriger, schwach alkalischer Lösung (157). Sie krystallisirt aus Benzol in gelblich gefärbten Nadeln, die bei 74 – 76° unter Zersetzung schmelzen und über Schwefelsäure wasserfrei werden. Die entwässerte Säure krystallisirt aus Benzol in sehr feinen, citronengelben Nadeln, die sich erst bei 113 – 115° , ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen, zersetzen.

Sie ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser. Eisenchlorid färbt die Lösung intensiv roth. Beim Erwärmen der Säure mit Salzsäure entsteht eine tief carminrothe Lösung, die durch Alkalien gelbgrün, durch Säuren wieder roth wird.

Das Silbersalz, $C_4H_3(CO \cdot CO_2Ag)NH$, ist ein krystallinischer Niederschlag, aus heissem Wasser in langen, farblosen Nadeln krystallisirbar (157, 159).

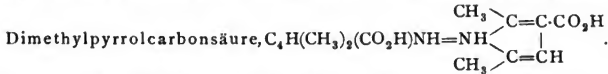
Der Methyl ester, $C_4H_3(CO \cdot CO_2 \cdot CH_3)NH$ (159), aus dem Silbersalz durch Methyljodid bei 100° erhalten, krystallisirt aus Benzol in farblosen, monoklinen Tafeln. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol, wenig in Wasser, unlöslich in Petroleumäther. Der Ester schmilzt bei 70 – 72° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 285° .

Homologe der Carbopyrrolsäuren.

Die beiden Homocarbopyrrolsäuren (Methylpyrrolcarbonsäuren), $C_4H_3(CH_3)(CO_2H)NH$, sind zusammen durch Erhitzen des rohen Homopyrrolkaliums im Kohlensäurestrom auf 180 – 200° dargestellt worden (171). Die aus der angesäuerten wässrigen Lösung mit Aether ausgezogenen Säuren werden als Bleisalze getrennt. Beim Destilliren mit Kalk liefern die Säuren die entsprechenden beiden Homopyrrole.

Die α -Homocarbopyrrolsäure krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen, die bei 169.5° schmelzen. Ihr Bleisalz ist leicht löslich.

Die β -Homocarbopyrrolsäure, welche sich beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung schon theilweise zersetzt, wird durch Verdunsten der ätherischen Lösung in weissen Krystallkrusten erhalten. Schmp. $142^{\circ}4'$. Ihr Bleisalz ist schwer löslich.



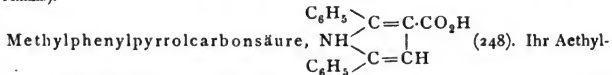
Durch Verseifung ihres Aethylesters erhalten, welcher seinerseits entsteht, wenn der saure Ester der entsprechenden Dimethylpyrroldicarbonensäure über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird (173). Die Säure wird aus der Lösung ihrer Salze in feinen Nadelchen gefällt. Durch Einwirkung starker Säuren, sowie durch Erhitzen auf 210 — 213° wird sie in Kohlensäure und α — α' -Dimethylpyrrol gespalten.

Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure dunkel kirschroth.

Das Bleisalz ist ein mikrokrySTALLINISCHER, in überschüssigem essigsäurem Blei löslicher Niederschlag.

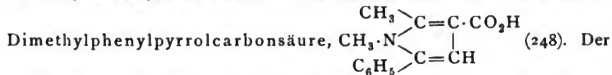
Das Silbersalz wird als weisser, flockiger, in überschüssigem salpetersäurem Silber ebenfalls löslicher Niederschlag erhalten.

Der Aethylester (s. oben) bildet flache Prismen, unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 117 — 118° . Siedep. 290° (bei 731 Millim.).



ester entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenonacetessigester. Die durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Säure krystallisirt aus Eisessig in langen, flachen, gelblichen Nadeln. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und heissem Alkohol. Die Säure beginnt schon bei 175° sich theilweise zu zersetzen, schmilzt bei etwa 190° und verkohlt in höherer Temperatur, wobei ein geringer Theil der Säure unzersetzt in kleinen Blättchen sublimirt, ohne dass Methylphenylpyrrol auftritt.

Der Aethylester krystallisirt aus Alkohol in farblosen Täfelchen, die bei 120° schmelzen.

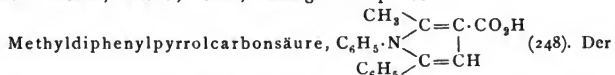


Aethylester wurde aus Acetophenonacetessigester und Methylamin gewonnen.

Dieser Ester krystallisirt aus Aether-Alkohol in farblosen Blättchen, die bei 90° erweichen und bei 112° schmelzen.



Der Aethylester, ein dickflüssiges Oel, entsteht aus Acetophenonacetessigester und Allylamin. Die Säure krystallisirt aus Benzol in glänzenden Prismen. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig. Schmp. 158° .



Aethylester wurde durch kurzes Kochen von Acetophenonacetessigester mit Anilin in Eisessiglösung gewonnen. Die Säure krystallisirt aus Benzol oder Eisessig in kleinen, bei 226° schmelzenden Nadeln.

Der Aethylester krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in kleinen, bei 100° schmelzenden Prismen.



(248). Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von Acetophenonacetessigester mit Orthotoluidin in Eisessiglösung. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, die bei 199° schmelzen.



(248). Diese analog der vorigen gewonnene Säure krystallisirt aus Eisessig in Blättchen, die bei 227° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Der Aethylester krystallisirt aus Eisessig in Blättern, aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in Säulen. Schmp. 115°.



(248). Beim Erhitzen von Acetophenonacetessigester mit α -Naphtylamin im geschlossenen Rohr auf 130° entsteht der nicht krystallisirbare Aethylester dieser Säure. Letztere bildet Nadeln, die bei 244° schmelzen.

Methylphenyl- β -naphthylpyrrolcarbonsäure (248). Ihr Ester wird durch kurzes Kochen von Acetophenonacetessigester mit β -Naphtylamin in Eisessiglösung gewonnen. Die Säure ist löslich in Alkohol und Eisessig. Sie krystallisirt in kleinen Nadeln, die bei 249° schmelzen.

Der Aethylester bildet bei 115° schmelzende Blättchen.

Pyrroldicarbonsäuren.

Zwei Dimethylpyrroldicarbonsäuren und verschiedene Dicarbonsäuren, welche sich von der einen derselben durch Eintritt von Alkylen in die NH-Gruppe ableiten, sind nach den oben beschriebenen synthetischen Methoden dargestellt worden:



(121, 173). Der Diäthylester dieser Säure entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Diacetbernsteinsäureester. Diese Einwirkung findet schon in der Kälte statt, und zwar sowohl bei Anwendung von freiem Ammoniak, d. h. beim Auflösen des Diacetbernsteinsäureesters in wässriger Ammoniakflüssigkeit, wie auch bei Anwendung von Ammoniaksalzen, wenn man eine Lösung dieses Esters in Eisessig z. B. mit essigsaurem Ammoniak versetzt.

Die Verseifung des Diäthylesters führt zu einem Gemenge der freien Dicarbonsäure und ihrer Estersäure. Wird die alkalische Lösung dieses Gemenges zunächst mit Essigsäure angesäuert oder mit Kohlensäure gesättigt, so scheidet sich nur die Estersäure ab, worauf aus dem Filtrat durch Mineralsäuren die freie Dicarbonsäure gefällt wird. Auch durch längeres Kochen der Ammoniaksalzlösung lässt sich die Trennung bewirken, da hierbei das Salz der Estersäure sein Ammoniak vollständig abgibt (173).

Die Dicarbonsäure wird aus ihren Salzlösungen in Form feiner, concentrisch

gruppirter Nadelchen gefällt. Aus sehr verdünntem Weingeist krystallisirt sie in langen, feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 250—251° unter glattem Zerfall in Kohlensäure und Dimethylpyrrol. Auch schon beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Abspaltung von Kohlensäure. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium scheint die Pyrroltetracarbonsäure zu entstehen.

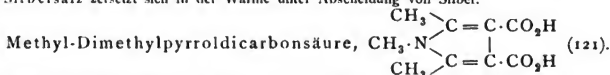
Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen. Die sauren Salze werden leicht erhalten, indem man die ammoniakalische Lösung der Säure bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs kocht und aus dem entstandenen sauren Ammoniaksalz durch Fällung die meistens krystallinischen Schwermetallsalze darstellt. Eisenchlorid erzeugt keine Fällung, sondern eine tiefrothe Färbung. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind löslich. Das neutrale Bariumsalz krystallisirt in Nadeln.

Der Diäthylester, $C_6H_7N(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (119, 173), ist nahezu unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether und Essigsäure. Gut krystallisirbar. Schmp. 99°. In starken Säuren löst er sich auf. Andererseits zeigt er auch schwach saure Eigenschaften, insofern er mit metallischem Kalium oder mit concentrirter alkoholischer Kalilauge eine in Nadeln krystallisirbare Verbindung $C_6H_6NK(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bildet. Mit seiner stark salzsauren Lösung giebt Platinchlorid das Doppelsalz $(C_{12}H_{11}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ in derben, orangerothern Krystallen.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird der Ester zu den Salzen der Estersäure und der freien Dicarbonsäure verseift (s. oben).

Die Estersäure, $C_6H_7N(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO_2H)$ (173), scheidet sich aus Alkohol in feinen, moosartig verzweigten Krystallen ab. Sie ist leicht löslich in kohlen-sauren Alkalien, wird aber schon durch überschüssige Kohlensäure wieder gefällt. Bei 227° schmilzt sie unter Zerfall in Kohlensäure und den Ester der Dimethylpyrrolmonocarbonsäure.

Ihr Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalz krystallisiren in haarförmigen, verfilzten Nadeln. Das Silbersalz zersetzt sich in der Wärme unter Abscheidung von Silber.



Der Diäthylester dieser Säure wird analog demjenigen der vorigen erhalten, wenn man statt Ammoniak Methylamin auf Diacetbernsteinsäure einwirken lässt. Die Säure wird aus ihren Salzlösungen als fein krystallinischer Niederschlag gefällt. Bei 240—245° zersetzt sie sich unter stürmischer Kohlensäureentwicklung.

Der Diäthylester, $C_7H_9N(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, bildet derbe Krystalle, die bei 72° schmelzen.

Auf die entsprechende Weise sind aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Einwirkung von Anilin, Paratoluidin oder β -Naphthylamin noch die folgenden Verbindungen gewonnen (121):

Phenyldimethylpyrroldicarbonsäure, $C_4(CH_3)_2(CO_2H)_2 \cdot N \cdot C_6H_5$. Weisses Pulver. Spaltet sich bei etwa 224° in Kohlensäure und das betreffende Pyrrol.

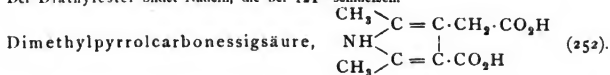
Der Diäthylester schmilzt bei 37—38° und siedet unter 50 Millim. Druck bei 280°.

Paratolyldimethylpyrroldicarbonsäure, $C_4(CH_3)_2(CO_2H)_2 \cdot NC_7H_7$. Krystallisirt aus Eisessig in Nadeln. Spaltet sich bei etwa 250° in Kohlensäure und Paratolyldimethylpyrrol.

Der Diäthylester krystallisirt aus Aether sehr schön in derben, durchsichtigen Krystallen. Schmp. 67°.

β -Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäure, $C_4(CH_3)_2(CO_2H)_2 \cdot NC_{10}H_7$. In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Die Spaltung beginnt bei 260°.

Der Diäthylester bildet Nadeln, die bei 124° schmelzen.



Der Diäthylester dieser Säure entsteht beim Erhitzen des aus β -Bromlävulin-säureester und Nitrosoacetessigester erhaltenen ($\alpha\beta$)-Diacetylglutarsäureesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, mit essigsauerm Ammoniak in Essigsäurelösung, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Die Säure bildet einen aus feinen Prismen bestehenden Niederschlag. Sie schmilzt bei 196° unter Entwicklung von Kohlensäure und Hinterlassung eines rothen Oels (Trimethylpyrrol?).

Der Diäthylester krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei $109-110^\circ$ schmelzen.

Unsymmetrische Dimethylpyrroldicarbonsäure, $\begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$.

Der Diäthylester dieser Säure entsteht aus dem Isonitroso- β -Imidobuttersäureester bei der Reduction durch Zinkstaub und Essigsäure (s. oben) (172), sowie durch dieselbe Reduction aus einem Gemenge von Isonitrosoacetessigester und β -Amidocrotonsäureester (173).

Das Kaliumsalz, welches neben demjenigen der Estersäure bei der Verseifung jenes Esters entsteht, wurde in Bleisalz verwandelt und aus diesem durch Schwefelwasserstoff die freie Säure gewonnen. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und krystallisirt in glänzenden, derben Prismen, die bei 197° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

Blei- und Silbersalz sind gut krystallisirbar.

Der Diäthylester bildet verfilzte Nadeln, die bei 130° schmelzen.

Die Estersäure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und Aether. Sie krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelchen, die über 200° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Ihr Kaliumsalz entsteht neben demjenigen der Dicarbonensäure bei der Verseifung des Diäthylesters mit alkoholischer Kalilauge. Es lässt sich von jenem zweiten Kaliumsalz vermöge seiner Löslichkeit in Alkohol trennen und durch Aether in schönen Krystalldrusen ausscheiden (172).

Eine Aethylpyrroldicarbonsäure (Aethyldicarbopyrrolsäure), $\text{C}_4\text{H}_7(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H})_2$, wurde aus dem Triäthylcarbopyrrolamid durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge gewonnen (132). Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, die bei 250° ohne zu schmelzen in Kohlensäure und Aethylpyrrol zerfallen und durch starke Säuren schon in der Kälte dieselbe Zersetzung erleiden. Unlöslich in Wasser.

Das Silbersalz ist ein unlöslicher Niederschlag.

Das Triäthylcarbopyrrolamid, $\text{C}_4\text{H}_7(\text{NC}_2\text{H}_5)(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, welches durch alkoholische Kalilauge bei 130° in diese Aethylpyrroldicarbonensäure und Aethylamin gespalten wird, entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von schleimsauerm Aethylamin (132). Es bildet Nadeln, die bei $229-230^\circ$ schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in concentrirten Säuren. Unzersetzt sublimirbar.

Wasserstoffadditionsprodukte der Pyrrole.

Pyrrolin (Dihydropyrrol), $\text{C}_4\text{H}_6 \cdot \text{NH}$ (142, 150), Produkt der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Pyrrol. Es wird erhalten durch schwaches Erwärmen des letzteren mit Zinkstaub und Essigsäure, Abdestilliren des unveränderten Pyrrols, Ausfällen des Zinks aus der grünen, wässrigen Lösung des Rückstands durch Schwefelwasserstoff und Destillation des rohen, essigsäuren oder salzsauren Pyrrolins mit Kalilauge im Wasserdampfstrom.

Farblose Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction und ammoniakalischem Geruch, sehr leicht löslich in Wasser, hygroskopisch, mit der Feuchtigkeit der

Luft Nebel bildend, durch festes Kaliumhydroxyd aus der wässrigen Lösung als leichtes Oel abscheidbar. Siedep. 90—91° bei 760·5 Millim. Das Pyrrolin ist eine starke, secundäre Base. Es giebt mit Methyljodid ein Ammoniumjodid, $C_4H_6 \cdot N(CH_3)_2J$, und mit salpetriger Säure ein Nitrosamin, $C_4H_6 \cdot N \cdot NO$.

Salzsaures Pyrrolin, $C_4H_7N \cdot HCl$ (150). Durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockne ätherische Lösung der Base erhalten. Aus absolutem Alkohol in zerfliesslichen, flachen Prismen krystallisierbar. Schmp. 173—174°. — Das Platindoppelsalz, $(C_4H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein orangeroth, aus heisser, wässriger Lösung in derben, triklinen Krystallen zu erhaltender Niederschlag. — Kohlensaures Pyrrolin ist zerfliesslich.

Methylpyrrolin (150). Methyljodid wirkt sehr heftig auf Pyrrolin ein: $2C_4H_6 \cdot NH + 2CH_3J = C_4H_6 \cdot N(CH_3)_2J + C_4H_6 \cdot NH \cdot HJ$. Das hierbei entstehende Dimethylpyrrolylammoniumjodid, $C_4H_6 \cdot N(CH_3)_2J$, ist sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Aus heissem Alkohol krystallisiert es in perlmutterglänzenden Blättchen, die gegen 286° unter Zersetzung schmelzen. Durch Kalilauge wird es nicht zersetzt. Frisch gefälltes Silberchlorid erzeugt das auch in Alkohol leicht lösliche entsprechende Chlorid. — $[C_4H_6N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4 + xH_2O$. Hellgelber Niederschlag oder orangefarbene Nadeln, leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Weingeist. — Die Lösung des freien Dimethylpyrrolylammoniumhydroxyds, durch Silberoxyd aus dem Jodid erhalten, lässt sich ohne Zersetzung fast bis zur Trockne eindampfen. Bei der Destillation liefert es eine in Wasser wenig lösliche, gelbliche Flüssigkeit vom Geruch der Isonitrile.

Nitrosopyrrolin, $C_4H_6N \cdot NO$ (150), wird durch Behandeln von Pyrrolin in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge Kaliumnitrit und Ausziehen mit Aether erhalten. Es destillirt im luftverdünnten Raum als ein in der Kälte erstarrendes, gelbliches Oel. Schmelzpunkt 37—38°. Aus Petroleumäther in Nadeln krystallisierbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Petroleumäther.

Methylpyrrolin, $C_4H_6 \cdot NCH_3$ (151). Aus dem Methylpyrrol durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Farblose, stark alkalische, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch, bei 79—80° siedend. Mit Methyljodid addirt sich die Base zu demselben Dimethylpyrrolylammoniumjodid, welches auch aus Pyrrolin und Methyljodid erhalten wird.

$C_4H_6N(CH_3) \cdot HCl$. Farblose, zerfliessliche Krystallmasse. Das Platindoppelsalz bildet einen aus langen, orangegelben Nadeln bestehenden Niederschlag, oder beim Verdunsten der verdünnten wässrigen Lösung grosse, wasserfreie Krystalle.

Pyrrolidin (Tetrahydropyrrol), $C_4H_9N = \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad \quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \rangle NH$. Während

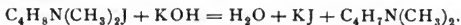
Pyrrolin und Methylpyrrolin durch Zink und Essigsäure nicht weiter angegriffen werden, lassen sich ihnen durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 240—250° nochmals zwei Wasserstoffatome addiren (151, 232). Die so aus dem Pyrrolin erhaltene, als Pyrrolidin bezeichnete Base ist eine bei 82—83° siedende, stark alkalische Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, an Piperidin erinnerndem Geruch.

Durch weitere reducirende Einwirkung des Jodwasserstoffs scheint das Pyrrolidin in normales Butylamin und schliesslich in normales Butan übergeführt zu werden.

Mit Methyljodid vereinigt es sich leicht zu dem jodwasserstoffsäuren Salz des Methylpyrrolidins.

Methylpyrrolidin, $C_4H_8 \cdot NCH_3$, wird ausserdem durch Erhitzen des Methylpyrrolins mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 250° gewonnen (232). Es ist eine farblose, bei 81—83°, also bei ungefähr gleicher Temperatur wie das Pyrrolidin siedende, alkalische Flüssigkeit. Mit Methyljodid verbindet es sich zu dem

Dimethylpyrrolidylammoniumjodid, $C_4H_8N(CH_3)_2J$, welches aus absolutem Alkohol in grossen, farblosen, an feuchter Luft zerfliesslichen Prismen krystallisiert. Bei der Destillation dieses Jodids mit Aetzkali erfolgt eine ähnliche Umsetzung, wie sie zuerst von HOFMANN (233) beim Erhitzen des Dimethylpiperylammoniumhydroxyds beobachtet wurde, d. h. es entsteht unter Wasserabspaltung Dimethylpyrrolidin:



Dieses Dimethylpyrrolidin, $CH_2:CH:CH_2:CH_2:N(CH_3)_2$? vergl. (234), siedet bei $89-92^\circ$. Es bildet ein Golddoppelsalz, welches wie dasjenige des Dimethylpiperidins sich als gelbes Oel abscheidet und sehr zersetzlich ist. Das Dimethylpyrrolidin ist eine tertiäre Base und bildet mit Methyljodid das

Trimethylpyrrolidylammoniumjodid, $C_4H_7N(CH_3)_3J$, welches aus siedendem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisiert.

Bei der Destillation mit Aetzkali erleidet dieses Jodid eine ganz analoge Zersetzung wie das Trimethylpiperylammoniumjodid, d. h. es wird Trimethylamin abgespalten und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, C_4H_6 (Pyrrolylen), gebildet:

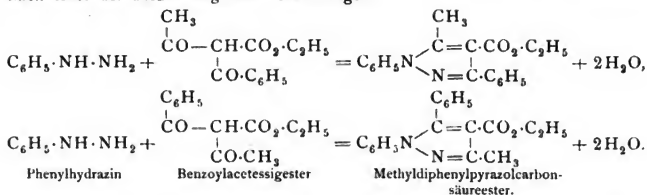


Dieses »Pyrrolylen« scheint identisch zu sein mit dem aus Erythrit gewonnenen Butin, $CH_2:CH:CH:CH_2$ (235).

Anhang.

Pyrazolverbindungen.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylacetessigester erhielt KNORR (121, 186) eine Verbindung $C_{19}H_{18}N_2O_2$, die er als den Carbonsäureester einer von ihm als Methylidiphenylpyrazol bezeichneten tertiären Base erkannte. Da hiernach bei der Entstehung jener Verbindung die beiden Keton-Sauerstoffatome des Benzoylacetessigesters mit einem Methylen-Wasserstoffatom und mit den drei am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatomen des Phenylhydrazins als Wasser ausgetreten sein müssen, so ergibt sich die Formel der Verbindung nach einer der beiden folgenden Gleichungen:

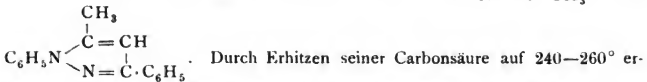
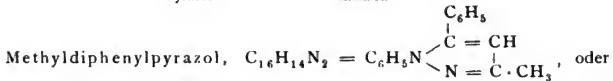
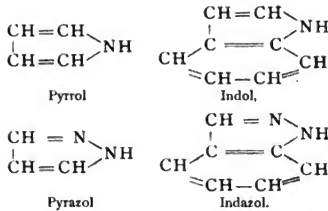


Durch Verseifung wird aus diesem Ester die Methylidiphenylpyrazolcarbon-säure gewonnen, welche beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und das Methylidiphenylpyrazol zerfällt.

Das hypothetische »Pyrazol«, $NH \begin{array}{l} CH=CH \\ | \\ N=C \cdot H \end{array}$, von welchem sich diese Ver-

bindungen ableiten, steht zu dem Pyrrol in derselben Beziehung, wie das Pyridin zum Benzol, d. h. eine CH-Gruppe des Pyrrols ist darin durch ein Stickstoffatom ersetzt.

Zwischen dem Pyrazol und dem Indazol besteht also wahrscheinlich dieselbe Beziehung, wie zwischen dem Pyrrol und dem Indol:



Durch Erhitzen seiner Carbonsäure auf $240\text{--}260^\circ$ erhalten (186). Es bildet sich ebenfalls beim Erwärmen von Benzoylacetone mit Phenylhydrazin (237): $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Die Verbindung destilliert unter 750 Millim. Druck bei 335° unzersetzt als dickflüssiges Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Schmp. 63° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Die Verbindung ist eine schwache tertiäre Base. Salpetrige Säure wirkt nicht ein. Mit Methyljodid entsteht das Jodid einer Ammoniumbase.

Die meistens gut krystallisierenden Salze werden durch Wasser zersetzt. Das salzsaure Salz bildet mit den meisten Metallchloriden krystallisierbare Doppelsalze, von denen die Platinverbindung, $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$, in orangerothen Nadeln krystallisiert.

Das Jodmethylat, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{J}$, wird aus einer alkoholischen Lösung durch Aether in feinen, verästelten Nadeln gefällt. Schmp. 187° . Schwer löslich in Wasser. Beim Erhitzen zerfällt es in seine Componenten. Silberoxyd macht die Ammoniumbase frei. — Das Chloroplatinat, $(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, bildet orangerothe, bei 241° schmelzende Nadeln.

Das Monobromderivat des Methyldiphenylpyrazols, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrN}_2$, welches durch Bromiren des letzteren in Chloroformlösung erhalten wird, schmilzt bei 75° .

Dihydromethyldiphenylpyrazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$, entsteht beim Eintragen von überschüssigem Natrium in die heisse, alkoholische Lösung des Methyldiphenylpyrazols. Es krystallisiert aus Aether in schönen, langen Prismen. Schmp. 109° . Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sowie in starken Säuren, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Salpetrige Säure färbt die saure Lösung intensiv carminroth.

Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (186). Durch Verseifung ihres Aethylesters erhalten. Die Säure wird aus ihren Salzen in Flocken gefällt, die beim Erwärmen krystallinisch werden. Schmp. 205° . Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, ebenfalls in concentrirten Säuren, aus denen sie durch Wasser wieder gefällt wird. Beim Erhitzen auf $240\text{--}260^\circ$ wird die Säure in Kohlensäure und Methyldiphenylpyrazol gespalten.

Von ihren Salzen sind diejenigen der Alkalien und alkalischen Erden löslich. Die meisten Schwermetallsalze werden als krystallinische Niederschläge erhalten. — Das Kaliumsalz bildet schöne, derbe Krystalle. — Das Silbersalz ist lichtbeständig. Es schmilzt bei 222° .

Der Aethylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, welcher das Ausgangsmaterial für die übrigen genannten Pyrazolderivate bildet, entsteht unter starker Selbsterwärmung, wenn zu 100 Thln. Benzoylacetessigeste 46 Thle. Phenylhydrazin hinzugefügt werden. Er scheidet sich

beim Erkalten in Krystallen aus, die sich aus Alkohol, Aether oder starker Essigsäure umkrystallisiren lassen. Schmp. 121—122°. Unlöslich in Wasser; bei vorsichtigem Erhitzen anscheinend unzerst. destillirbar.

Ein Methylphenylbenzylpyrazol, $C_{17}H_{16}N_2$, ist durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylacetylaceton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, als ein in hoher Temperatur destillirbares, dickes Oel von basischen Eigenschaften gewonnen worden (237).

Sowie Phenylhydrazin mit Benzoylacetessigester den Methyl-diphenylpyrazolcarbonsäureester erzeugt, so bildet es mit o- und p-Nitrobenzoylacetessigester die entsprechenden Nitrosubstitutionsprodukte jener Pyrazolverbindung (241). Diese Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester bilden den Ausgangspunkt für die Gewinnung der Nitrosäuren selber, der Reductionsprodukte derselben und der Nitrodiphenylmethylpyrazole:

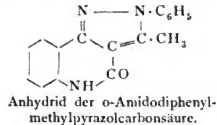
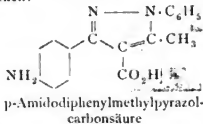
p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester, $C_{19}H_{17}N_3O_4 = C_{16}H_{15}(NO_2)N_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, erhält man aus Phenylhydrazin und p-Nitrobenzoylacetessigester am besten in der Weise, dass man diese in Eisessiglösung einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Der Ester scheidet sich nach einiger Zeit in wohlausgebildeten Krystallen aus, welche mit Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Schmp. 128°.

Die p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, $C_{16}H_{15}(NO_2)N_2 \cdot CO_2H$, wird durch vorsichtiges Verseifen ihres Esters mit warmer, concentrirter Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser und Umkrystallisiren der ausfallenden Säure aus Alkohol gewonnen. Irisirende Blättchen, leicht löslich in Aether, Chloroform, in Alkalien und auch in concentrirten Säuren. Schmp. 202°. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt giebt die Säure Kohlensäure ab und liefert das p-Nitrodiphenylmethylpyrazol. Reductionsmittel verwandeln sie in die entsprechende Amidosäure. Die Alkalisalze sind leicht löslich, durch Alkalilauge in feinen Nadeln fällbar. Die Salze der Erdalkali- und der Schwermetalle werden als gut krystallisirende Niederschläge erhalten.

p-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, $C_{16}H_{15}(NH_2)N_2 \cdot CO_2H$. Durch Einwirkung von heisser Zinnchlorürlösung auf die Nitrosäure erhalten. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, in Alkalien und Säuren, aus den sauren Lösungen durch essigsäure Salze in krystallinischen Flocken fällbar. Schmp. 251°. Stärker erhitzt zerfällt die Säure in Kohlensäure und ein schweres Oel (p-Amidodiphenylmethylpyrazol?).

Das p-Nitrodiphenylmethylpyrazol, $C_{16}H_{15}(NO_2)N_2$, destillirt unter vermindertem Druck als dickes, schwach gelbliches Oel. Es ist eine schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden. Sein Platindoppelsalz krystallisirt in feinen Nadelchen.

Auf ganz analoge Weise wie die vorstehenden Verbindungen wurden, von o-Nitrobenzoylacetessigester und Phenylhydrazin ausgehend, die entsprechenden Orthonitroverbindungen gewonnen. Eine Verschiedenheit zeigt sich hier bei den Amidosäuren, insofern die Orthoamidosäure bei dem Versuch, sie frei zu machen, sofort in ein sich von Hydrocarbostyryl ableitendes Anhydrid zerfällt. Mit Zugrundelegung der zweiten oben für das Methyl-diphenylpyrazol aufgestellten Formel lässt sich das Verhältniss der beiden Amidverbindungen in folgender Weise veranschaulichen:



o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester, $C_{16}H_{15}(NO_2)N_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, krystallisirt aus heissem Alkohol in Blättchen, die bei 146° schmelzen.

o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, $C_{16}H_{15}(NO_2)N_2 \cdot CO_2H$. Aus Alkohol krystallisirbar. Schmp. 218°.

Anhydrid der o-Amidosäure, $C_{17}H_{15}N_3O$. Wenn die entsprechende o-Nitrosäure

mit Zinnchlorürlösung gekocht und nach der Reduction das Ganze in Wasser gegossen wird, so scheidet sich dieses Anhydrid in weissen, krystallinischen Flocken aus. Es krystallisirt aus Weingeist in feinen Nadeln, die bei 261° schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Aether. Löslich auch in starken Säuren und daraus durch Wasser wieder fällbar.

o-Nitrodiphenylmethylpyrazol, $C_{16}H_{13}(NO_2)N_2$, ist unter 70 Millim. Druck bei 285° als dickes, nur schwer erstarrendes Oel unzersetzt destillirbar. Es krystallisirt aus Weingeist in irisirenden Blättchen, die bei 95° schmelzen und sich bei längerem Stehen unter Weingeist in erst bei 105° schmelzende Nadeln oder Prismen verwandeln. Das Platindoppelsalz bildet derbe, orangerothe Krystalle, die bei 198° schmelzen (241).

Verbindungen, welche mit dem oben beschriebenen Methylidiphenylpyrazol und seinen Derivaten isomer und ihnen in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten durchaus ähnlich sind, wurden durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetbenzalessigester ($\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ \diagdown \\ C_6H_5 \cdot CH \end{matrix} = C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$) gewonnen (187). Bei dieser Einwirkung entsteht nach der Gleichung $C_{13}H_{14}O_3 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + O = C_{19}H_{18}N_2O_2 + 2H_2O$ zunächst der Isomethylidiphenylpyrazolcarbonsäureester, aus welchem ganz wie bei der isomeren Verbindung durch Verseifung die freie Carbonsäure und aus dieser durch Kohlensäureabspaltung das Isomethylidiphenylpyrazol erhalten wird. Es ist bisher nicht entschieden, ob die hier vorliegende Isomerie durch eine verschiedene Atomverkettung im Pyrazolkern oder durch verschiedene Stellung der Seitenketten bedingt ist.

Iso-Methylidiphenylpyrazol, $C_{16}H_{14}N_2$. Destillirt unter 731 Millim. Druck bei 365° unzersetzt als ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Schmp. 47°. Unlöslich in Wasser. Die Verbindung ist eine schwache tertiäre Base.

Ihre Salze werden durch Wasser zerlegt. Das Zinnchlorürdoppelsalz krystallisirt aus Salzsäure in büschelförmig gruppirten Nadeln, das Platindoppelsalz in derben, rothen Prismen.

Das Jodmethylat, $C_{17}H_{17}N_2J$, schmilzt bei etwa 192°. Das Platindoppelsalz der daraus durch Silberoxyd frei gemachten Ammoniumbase bildet feine, orangerothe Nadeln, die bei 229° schmelzen.

Durch Einwirkung von Natrium auf seine alkoholische Lösung wird auch das Iso-Methylidiphenylpyrazol in ein Dihydroderivat, $C_{16}H_{16}N_2$, übergeführt. Letzteres wurde bisher nur als ein gegen 350° unter geringer Zersetzung destillirendes Oel erhalten. Seine saure Lösung wird durch salpetrige Säure nicht carminroth, sondern tief blau gefärbt.

Iso-Methylidiphenylpyrazolcarbonsäure, $C_{16}H_{13}N_2 \cdot CO_2H$ (187). Der isomeren Säure sehr ähnlich. Schmilzt bei 194° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung.

Der Aethylester, $C_{16}H_{13}N_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, ist aus Alkohol oder Aether gut krystallisirbar. Schmp. 110°.

3. Thiophen und Derivate.

Die zuerst bekannt gewordene Verbindung aus dieser Gruppe war das Thiophen selber, welches in kleinen Mengen im Steinkohlentheeröl vorkommt. Seine Entdeckung wurde angebahnt durch die 1882 von V. MEYER (188) gemachte Wahrnehmung einer Verschiedenheit zwischen dem aus Steinkohlentheeröl und dem aus Benzoesäure gewonnenen Benzol (1). Nur das erstere besass die Fähigkeit, mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure den als Indophenin bezeichneten und bis dahin für schwefelfrei gehaltenen blauen Farbstoff (189) zu bilden. Es verlor diese Fähigkeit bei anhaltendem Schütteln mit Schwefelsäure, wohingegen der hierbei in Sulfonsäure verwandelte und aus dieser wieder abgetrennte Antheil des Benzols wieder Indophenin lieferte. V. MEYER erkannte

die Ursache dieser Verschiedenheit in einem Gehalt des bisher als rein betrachteten, krystallisirbaren Theerbenzols an einer schwefelhaltigen Verbindung C_4H_4S , welche in ihrem ganzen chemischen Verhalten eine überraschende Aehnlichkeit mit dem Benzol zeigte, und welche er Thiophen nannte (1). Durch die weitere Untersuchung dieses Körpers und seiner ebenfalls im Theeröl vorkommenden Homologen wurde die Analogie mit dem Benzol und den methylirten Benzolen in ausgedehntester Weise bestätigt und die von V. MEYER von vornherein für wahrscheinlich gehaltene Constitution des Thiophens anscheinend ausser Zweifel

gestellt. Diese Constitution wurde durch die Formel $\begin{array}{l} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} S$ ausgedrückt.

Sie stellt das Thiophen in nahe Beziehung zum Furfuran $\begin{array}{l} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} O$ und

zum Pyrrol $\begin{array}{l} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} NH$ (1, 8, 9), eine Beziehung, die seitdem in verschiedenen analogen Bildungsweisen einerseits von Thiophen-, andererseits von Furfuran- oder Pyrrolderivaten immer deutlicher hervorgetreten ist. (Vergl. die Einleitung dieses Artikels.)

Die hier angenommene Constitution des Thiophens, aus welcher sich alle Umsetzungen des letzteren und alle Isomerieen seiner Derivate in ungezwungener Weise erklären, wurde für kurze Zeit dadurch wieder in Frage gestellt, dass man ein drittes Methylthiophen und eine dritte chemisch eigenartige Thiophenmonocarbonsäure entdeckt zu haben glaubte (190, 191), während nach der angenommenen Thiophenformel nur je zwei Monoderivate möglich sind. Neuere Untersuchungen (254), haben indess gezeigt, dass in Wirklichkeit nur je zwei chemisch verschiedene Thiophenmonocarbonsäuren und Methylthiophene existiren.

Erwähnt sei übrigens, dass THOMSEN (192), nach seinen Untersuchungen über die Verbrennungswärme des Thiophens das Vorhandensein von Doppelbindungen im Thiophen für unwahrscheinlich hält.

Thiophen, C_4H_4S . 1883 von V. MEYER (1), als Gemengtheil des aus Steinkohlentheer gewonnenen Benzols entdeckt, in welchem es etwa zu 0.5% enthalten ist. Es ist die Ursache davon, dass jenes Benzol sich beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure bräunt, mit Isatin und Schwefelsäure die Indopheninreaction und mit salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure eine schön violette Färbung giebt.

Für die Abscheidung des Thiophens aus dem im Uebrigen reinen Theerbenzol benutzt man seine Eigenschaft, beim Schütteln mit kalter, concentrirter Schwefelsäure leichter als das Benzol zu einer Sulfonsäure gelöst zu werden. Die Sulfonsäure wird in Bleisalz übergeführt und aus diesem durch trockene Destillation mit einem Viertel seines Gewichts an Salmiak das Thiophen abgeschieden. Wenn bei diesem Verfahren das Theerbenzol so lange mit etwa einem Zehntel seines Volumens concentrirter Schwefelsäure geschüttelt wird, bis das unangegriffene Benzol nicht mehr die Indopheninreaction giebt, so erhält man ein Rohthiophen, welches mit etwa 30—40% Benzol verunreinigt ist (1, 193). Durch Anwendung geringerer Mengen Schwefelsäure (höchstens $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Theerbenzols) kann man aber unter Verzichtleistung auf die vollständige Ausziehung des Thiophens dieses auf dem angegebenen Wege auch direkt in reinem Zustande erhalten (194).

Die schwefelsaure Lösung der Sulfonsäure muss sofort mit Wasser verdünnt werden, weil sonst bald vollständige Verkohlung eintritt.

Aus dem noch benzolhaltigen Rohthiophen kann ebenfalls die reine Verbindung gewonnen werden, indem man dasselbe mit etwa der hundertfachen Menge durch Schwefelsäure gereinigten Ligroins verdünnt und in dieser Verdünnung mit seinem zehnfachen Volumen Schwefelsäure ausschüttelt, bis die Ligroinschicht kaum noch die Indopheninreaction zeigt. Aus dem sulfonsauren Bleisalz wird wieder durch Destillation mit Salmiak, oder durch Destillation der mittelst Schwefelwasserstoff frei gemachten Säure das Thiophen abgeschieden (1), vergl. auch (203).

Auf synthetischem Wege wird Thiophen erhalten, wenn man Acetylen (oder Aethylen) durch siedenden Schwefel (13), oder zusammen mit Schwefeldampf durch schwach glühende Röhren leitet. Diese Bildung des Thiophens entspricht derjenigen des Benzols durch Condensation des Acetylens. Thiophen entsteht ferner beim Durchleiten von Aethylsulfiddampf durch glühende Röhren, beim Ueberleiten von Aethylen, Leuchtgas oder Ligroindampf über erhitzten Schwefelkies, bei längerem Kochen von Crotonsäure, normaler Buttersäure oder Paraldehyd mit Phosphorpentasulfid, sowie beim Erhitzen von Aether mit diesem Sulfid auf 300° (195). Beim Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbarium entsteht eine Thiophenmonocarbonsäure, welche beim Destillieren mit Kalk Thiophen liefert (12). Diese Bildungsweise entspricht derjenigen der Pyroschleimsäure (Furfurancarbonsäure) aus der Schleimsäure und derjenigen des Pyrrols aus ihrem Ammoniaksalz. Thiophen erhält man ferner beim Erhitzen von Erythrit (197), sowie von Bernsteinsäureanhydrid (196) mit Phosphorpentasulfid, oder besser von bernsteinsaurem Natrium mit Phosphortrisulfid (196).

Der letztere Weg eignet sich zur praktischen Darstellung des Thiophens: Man erhitzt das Gemenge in einer Retorte über freiem Feuer, bis an einer Stelle die Reaction begonnen hat, die dann von selber fortschreitet. Von dem Inhalt der Vorlage wird der leichtflüchtige Antheil aus dem Wasserbade abdestillirt, mit Aetznatron digerirt und über Natrium rectificirt.

100 Grm. bernsteinsaures Natrium mit dem gleichen bis doppelten Gewicht Phosphortrisulfid gemengt liefern 20—25 Grm. reines Thiophen (196).

Das Thiophen ist eine dem Benzol sehr ähnliche, farblose, leicht bewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von nur schwachem Geruch. Siedep. 84° (1, 198). Spec. Gew. bei $0^{\circ} = 1.08844$ (gegen Wasser von $+4^{\circ}$), beim Siedepunkt $= 0.98741$ ($84^{\circ}/4^{\circ}$) Ausdehnungsgleichung und Capillaritätsconstanten (s. 198). Kritischer Punkt $= 302.8^{\circ}$ (198). Dampfdichte gefunden $= 2.99$ (1). In einer Mischung aus Aether und fester Kohlensäure erstarrt das Thiophen krystalinisch (196).

Das Thiophen ist gegen Alkalien und Alkalimetalle sehr beständig; bei stundenlangem Sieden über Natrium wird es nicht verändert. Salpetersäure oxydirt es mit grosser Heftigkeit. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird es leicht mit anfänglich schön rother Farbe gelöst, aber dabei, wenn es nicht mit viel Benzol oder Ligroin verdünnt ist, schnell vollständig zerstört (1).

Beim Schütteln mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure liefert das Thiophen (wie seine verschiedenen Derivate) einen schön dunkelblauen Farbstoff. Dieses »Indophenin« ist schwefelhaltig. Es entsteht aus je einem Molekül Isatin und Thiophen unter Abspaltung von einem Molekül Wasser (1). Wird eine Eisessiglösung von Phenanthrenchinon und Thiophen mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so entsteht ebenfalls ein tief blauer Farbstoff (8) (»LAUBENHEIMER'S Reaction« (199)). Aehnliche Farbstoffe liefern mit dem Thiophen und seinen Homologen alle diejenigen ketonartigen Verbindungen, welche, wie das Phenanthrenchinon, die Gruppe $-\text{CO}-\text{CO}-$ enthalten, z. B. Benzoylameisensäure, Benzil, Alloxan (8).

In seinen Umsetzungen und den dabei entstehenden Derivaten zeigt das Thiophen eine auffallend grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol: Mit Schwefelsäure bildet es eine Sulfonsäure (1), mit Salpetersäure Nitroderivate (204). Halogene erzeugen noch leichter als aus dem Benzol Substitutionsprodukte. Aus dem Jodthiophen werden, analog der FITTIG'schen Synthese der Benzolhomologen, durch Einwirkung von Alkyljodiden und Natrium alkylirte Thiophene erhalten (200).

Auch der FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthese ist das Thiophen zugänglich, liefert z. B. beim Erwärmen mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid das Phenylthiénylketon (201). Die Homologen des Thiophens lassen sich zu Thiophencarbonsäuren oxydiren, die den Benzolcarbonsäuren in ihrem chemischen Verhalten und selbst in ihren äusseren Eigenschaften sehr ähnlich sind. Solche Thiophencarbonsäuren lassen sich auch aus den Sulfonsäuren (205) nach der MERZ'schen Methode, sowie aus dem Jodthiophen (207) durch die WURTZ'sche Synthese mittelst Chlorkohlensäureester gewinnen. Mit Aldehyden bildet das Thiophen unter Einwirkung von Schwefelsäure ganz ähnliche Condensationsprodukte, wie das Benzol (202). In schwach glühenden Röhren entsteht aus Thiophen das Dithiényl ($C_4H_3S_2$), wie aus dem Benzol das Diphenyl (203).

Die Constitution des Thiophens lässt die Existenz je zweier isomerer Monoderivate vorhersehen. Der Stellungsbezeichnung legt V. MEYER das Schema

$C_\gamma = C_\beta$
|
 $C_\gamma = C_\beta$ } S zu Grunde, bezeichnet also als β -Thiophensulfonsäure die Verbindung



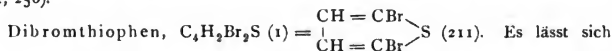
Diese Bezeichnung steht nicht im Einklang mit derjenigen, welche für die Derivate des Furfurans u. s. w. üblich ist (α - und β -Verbindungen). V. MEYER verzichtet aber auf diese Uebereinstimmung, um einer dritten Thiophenmonocarbonsäure, obgleich er sie als eine blosse »physikalische Modification« der β -Thiophensäure erkannte, die Bezeichnung α -Thiophensäure lassen zu können (s. unten).

Monochlorthiophen, C_4H_3ClS . Neben Dichlorthiophen durch Einleiten von feuchtem Chlorgas in abgekühltes Rohthiophen erhalten (210). Stark lichtbrechende, dem Monochlorbenzol ähnliche Flüssigkeit. Siedep. 130° (uncorrig.). Es giebt, wie die folgende Verbindung, die Indopheninreaction.

Dichlorthiophen, $C_4H_2Cl_2S$ (210). Bei 170° (uncorrig.) siedendes Oel.

Tetrachlorthiophen, C_4Cl_4S (210). Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in durch Eiswasser gekühltes Dibromthiophen gewonnen. Lange, atlasglänzende, spiessige Krystalle. Schmp. 36° . Siedep. zwischen 215 und 245° .

β -**Monobromthiophen**, C_4H_3BrS . Brom greift rohes, noch benzolhaltiges Thiophen in der Kälte sehr lebhaft an und erzeugt wesentlich ein Dibrom-, daneben dieses Monobromthiophen, während das Benzol bei Anwendung von unzureichendem Brom kaum angegriffen wird (1). Das durch wiederholtes Fractioniren gereinigte Monobromthiophen ist eine dem Monobrombenzol sehr ähnliche, bei 149 – 151° (uncorrig.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.652 bei $23^\circ/23^\circ$. Es liefert mit Aethyljodid und Natrium das β -Aethylthiophen (191, 256).



Es lässt sich nicht nur aus dem Rohthiophen, sondern auch direkt durch Behandlung des gewöhnlichen, thiophenhaltigen Benzols mit wenig Brom gewinnen (212). Stark lichtbrechendes Oel vom spec. Gew. 2.147 bei $23^\circ/23^\circ$. Siedep. 210.5 – 211° (corr.), Es wird, wie die übrigen halogensubstituirten Thiophene, durch siedende alkoholische Kalilauge nicht angegriffen, auch durch Kochen mit Natriumamalgam kaum verändert. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt es langsam die Indopheninreaction.

Tribromthiophen, $C_4HBr_3S = \begin{matrix} CH = CBr \\ | \\ CBr = CBr \end{matrix} S$. Durch weiteres Bromiren der vorigen Verbindung erhalten (213). Weisse, glänzende, spiessige Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Schmelzpunkt 29° . Siedep. $259-260^\circ$ (corrig.).

Tetrabromthiophen, C_4Br_4S (205). Endprodukt der Bromirung von Thiophen. Entsteht auch beim Erhitzen der Dinitrothiophene mit Brom auf 180 bis 200° (214). Krystallisiert aus Alkohol in langen, glänzenden, weissen Nadeln. Es schmilzt bei 112° und siedet fast unzersetzt bei 326° (corrig.).

β -Monojodthiophen, C_4H_3JS (200). Jod wirkt bei Gegenwart von Jodsäure oder besser von Quecksilberoxyd schon in gewöhnlicher Temperatur auf Thiophen ein, so dass jodirte Thiophene sich direkt aus benzolhaltigem Rohthiophen erhalten lassen.

Man versetzt letzteres mit der erforderlichen Menge Jod und fügt dann sofort, d. h. bevor das Jod in tiefer greifender Weise zersetzend einwirken kann, allmählich ohne Abkühlung gelbes Quecksilberoxyd hinzu, bis kein freies Jod mehr vorhanden ist. Aus dem so erhaltenen Rohprodukt, dessen letzter Antheil dem Jodquecksilber durch Aether entzogen wird, lässt sich durch fractionirte Destillation das Monojodthiophen leicht rein erhalten.

Dem Jodbenzol durchaus ähnliches Oel. Siedep. 182° (uncorrig.). Bei der Behandlung mit Chlorkohlensäureester und Natrium liefert die Verbindung die β -Thiophencarbonsäure (207).

Dijodthiophen, $C_4H_2J_2S$ (200). In gleicher Weise dargestellt. Weisse Krystalle. Schmp. 40.5° .

Mononitrothiophen, $C_4H_3(NO_2)S$, lässt sich nur durch sehr vorsichtige Behandlung des Thiophens mit Salpetersäure gewinnen, nämlich indem man mit Thiophendampf gesättigte Luft bei gewöhnlicher Temperatur durch rauchende Salpetersäure leitet (204). Das sich dabei als untere Schicht abscheidende Oel lässt sich nach dem Waschen mit Wasser und sehr verdünnter Natronlauge durch fractionirte Destillation in Mono- und Dinitrothiophen zerlegen. Das Monoderivat ist äusserlich dem Paranitrotoluol täuschend ähnlich, erstarrt in der Kälte zu grossen, hellgelben, monoklinen (214) Prismen von bittermandelartigem Geruch, die bei 44° schmelzen. Siedep. $224-225^\circ$ (corrig.). Die Verbindung ist unlöslich in kalten Alkalien. Beim Kochen damit liefert sie eine tief braunrothe Flüssigkeit. Am Licht färbt sie sich allmählich roth. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt sie nicht die Indopheninreaction. Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure geht sie glatt in Dinitrothiophen über (204). Sie wirkt in ganz ähnlicher Weise giftig, wie des Nitrobenzol (191).

Tribrom-Nitrothiophen, $C_4Br_3(NO_2)S$ (258), entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf in concentrirter Schwefelsäure im festen Zustande suspendirtes Tribromthiophen. (Ist letzteres flüssig, so wird statt dessen Dibromdinitrothiophen gebildet.) Rothlich gelbe Nadeln, leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Schmp. 106° .

Jod-Nitrothiophen, $C_4H_2J(NO_2)S$ (260). Durch vorsichtiges Nitriren von Jodthiophen erhalten. Stark glänzende, citronengelbe Prismen, die bei 74° schmelzen.

Das Dinitrothiophen, $C_4H_2(NO_2)_2S$, welches man neben dem Monoderivat oder aus diesem erhält, krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen (monoklin), die sich auch in heissem Wasser ziemlich reichlich lösen. Es schmilzt bei 52° und siedet fast unzersetzt bei 290° , ist auch mit Wasserdampf etwas flüchtig (204). Die alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von einem Tropfen

Kalilauge eine prachtvolle, fuchsinähnliche Färbung an, die durch überschüssiges Alkali, sowie durch Säuren aufgehoben wird.

Die Ursache dieser Färbung ist eine Kaliumverbindung, die sich durch Aether als dunkel violetterothen Firniss fallen lässt. Die entsprechende Silberverbindung ist ein schön rothbraunes, explosives Pulver, welches beim Zersetzen mit Salzsäure wieder Dinitrothiophen liefert (215), vergl. (214). Das käufliche Dinitrobenzol zeigt wegen eines Gehalts an Dinitrothiophen dieselbe Farbenreaction.

Mit Naphtalin und Anthracen liefert das Dinitrothiophen beim Verdunsten der gemischten Benzollösung, ähnlich wie das m-Dinitrobenzol, Doppelverbindungen. Die Naphtalinverbindung krystallisirt in gelben, bei 50° schmelzenden Nadeln, die Anthracenverbindung in Blattchen, die bei 162° schmelzen. Durch Alkalien werden diese Verbindungen schon in der Kälte, durch Wasser in Siedhitze zersetzt (213).

Durch wiederholtes Destilliren im Wasserdampfstrom wird die obige, bei 52° schmelzende Verbindung in ein isomeres Dinitrothiophen übergeführt, welches aus Alkohol in langen, glänzenden, hellgelben, erst bei 78° schmelzenden, monoklinen Nadeln krystallisirt (214), vergl. (204, 254).

Dibrom-Dinitrothiophen, $C_4Br_2(NO_2)_2S$, entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Tribromthiophen, wenn dieses im geschmolzenen Zustande in concentrirter Schwefelsäure suspendirt ist (258). Dieselbe Verbindung erhält man durch Nitriren von Dibromthiophen (260). Harte, gelbliche Krystalle, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Schmp. 134°.

Amidothiophen (Thiophenin), $C_4H_3(NH_2)S$ (216). Die Reduction des Nitrothiophens stösst auf besondere Schwierigkeiten, vergl. (215). Die gewöhnlichen Reduktionsmittel wirken entweder gar nicht ein, oder mit solcher Heftigkeit, dass das Thiophenmolekül unter Schwefelwasserstoffabspaltung zerstört wird. Durch Anwendung von Zinn und Salzsäure in verdünnter alkoholischer Lösung gelingt es indess, ein Zinndoppelsalz des Amidothiophens, $(C_4H_3SNH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$, zu erhalten, welches weisse, glänzende, in Aether unlösliche, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche Krystalle bildet. Aus diesem Zinndoppelsalz wird durch Alkalien, am besten im Dunkeln durch Kaliumbicarbonat, das freie Amidothiophen als ein hellgelbes Oel abgeschieden, welches sehr rasch verharzt und sich nicht unverändert aufbewahren lässt.

Salzsaures Thiophenin kann nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln in äusserst hygroskopischen Nadeln erhalten werden. Es liefert mit Diazokörpern recht beständige Azofarbstoffe. Auch beim Erhitzen mit Acetylchlorid giebt es einen rothen Farbstoff (246).

Aus dem Thiophenin wurde durch Behandlung seines Sulfats mit salpetrigsaurem Kalium ein Nitrothiäenol, $C_4H_2(NO_2)(OH)S$, gewonnen, welches dem Parantiphenol sehr ähnlich ist und bei 115–116° schmilzt (246).

Thiophensulfonsäuren, $C_4H_3S(SO_3H)$.

β -Thiophensulfonsäure, $\begin{array}{l} \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{SO}_3\text{H} \\ \searrow \text{S} \end{array} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$, entsteht, wie bei der Ge-

winnung des Thiophens angegeben, beim Schütteln von Thiophen oder thiophenhaltigem Benzol mit kalter, concentrirter Schwefelsäure. Die freie Säure wird durch Zerlegung ihres Bleisalztes mit Schwefelwasserstoff als eine stark saure, zerfliessliche, krystallinische Masse erhalten, die bei der trocknen Destillation reines Thiophen liefert (205).

Salze. $C_4H_3S \cdot SO_3Na + H_2O$. Weisse, glänzende Blattchen. — $(C_4H_3S \cdot SO_3)_2Ca + xH_2O$. Leicht lösliche Blattchen. — $(C_4H_3S \cdot SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Leicht lösliche Warzen. — $C_4H_3S \cdot SO_3Ag + 3H_2O$. Hygroskopische, weisse, am Licht sich schwärzende Blattchen. —

$(C_4H_3S \cdot SO_3)_2Pb + H_2O$. Undeutlich krystallinische, leicht lösliche und sehr hygroskopische Masse (210).

Der Acethylester, $C_4H_3S \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$, aus Natriumalkoholat und dem Sulfochlorid erhalten, bildet ein gelbliches Oel (210).

β -Thiophensulfochlorid, $C_4H_3S \cdot SO_2Cl$ (205, 210), wird, wie das Benzolsulfochlorid, dem es sehr ähnlich ist, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der Sulfonsäure gewonnen. Es bildet ein schweres, gelbliches Oel, welches über 200° unter Zersetzung siedet, mitunter aber in der Kälte schöne, bei 28° schmelzende und unzersetzt flüchtige Krystalle absetzt, die vielleicht die Verbindung in ganz reinem Zustande sind (210).

β -Thiophensulfamid, $C_4H_3S \cdot SO_2 \cdot NH_2$, wird durch Zusammenreiben des Chlorids mit kohlen saurem Ammoniak, Auswaschen mit kaltem und Krystallisiren aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln erhalten, die bei 142° schmelzen (205), vgl. (217). In alkoholischer Lösung mit Silbernitrat und etwas Ammoniak versetzt liefert es eine Silberverbindung, $C_4H_3S \cdot SO_2 \cdot NHAg$, in perlmutterglänzenden Schuppen (210).

β -Thiophensulfanilid, $C_4H_3S \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Sulfochlorid und Anilin erhalten. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen Nadeln, die bei 96° schmelzen.

γ -Thiophensulfonsäure, $\begin{matrix} SO_3H \cdot C = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix} \rangle S$, wird erhalten, wenn man die Sulfonsäure des Dibromthiophens (217) oder diejenige des Jodthiophens (218) mit Natriumamalgam behandelt. Die freie Säure wurde aus ihrem Chlorid als weisse, krystallinische, an der Luft zerfliessliche Masse erhalten (218).

Das Bariumsalz der γ -Thiophensulfonsäure, $(C_4H_3S \cdot SO_3)_2Ba$ (218). Bildet kleine, schon in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle.

γ -Thiophensulfochlorid, $C_4H_3S \cdot SO_2Cl$ (217). Grosse, farblose, bei 43° schmelzende Krystalle, leicht löslich in Aether, unlöslich in Ligroin. Unzersetzt flüchtig.

γ -Thiophensulfamid, $C_4H_3S \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (217), krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, kleinen Tafeln, die bei 148° schmelzen.

Dibrom- γ -Thiophensulfonsäure, $C_4HBr_2S \cdot SO_3H$ (217, 218), entsteht unter Selbsterwärmung beim Behandeln des Dibromthiophens mit Pyroschwefelsäure. Ihr Bleisalz, $(C_4HBr_2S \cdot SO_3)_2Pb + 5\frac{1}{2}H_2O$, bildet kleine, glänzende, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle. — Das Chlorid, $C_4HBr_2S \cdot SO_2Cl$ (218), schmilzt bei $32-33^\circ$ (258). — Das Amid, $C_4HBr_2S \cdot SO_2 \cdot NH_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei 116.5 bis 147° schmelzen und sich in kaltem Wasser kaum lösen (218).

Tribrom- γ -Thiophensulfonsäure, $C_4Br_3S \cdot SO_3H$ (213, 258). Durch vorsichtige Behandlung des Tribromthiophens mit Pyroschwefelsäure und Eintragen der tief grünen Lösung in Wasser erhält man als farblosen Niederschlag das Anhydrid dieser Säure, $(C_4Br_3S \cdot SO_2)_2O$. Dieses Anhydrid ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser. Es zeigt die auffallende Eigenthümlichkeit, mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein, wobei ein Theil sich als Säure auflöst. Es ist auch in geringem Maasse sublimirbar. Schmp. $115-116^\circ$. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser, Alkalien oder Barytlösung wird dieses Anhydrid in die Säure übergeführt. — Das Bariumsalz der letzteren, $(C_4Br_3S \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in Warzen. Es ist erst in viel siedendem Wasser löslich. — Das Chlorid, $C_4Br_3S \cdot SO_2Cl$, schmilzt bei 126° . — Das Amid krystallisirt aus sehr viel heissem Wasser in Nadeln (258).

Jod- γ -Thiophensulfonsäure, $C_4H_2J_2S \cdot SO_3H$, entsteht neben Jodthiophendisulfonsäure bei vorsichtigem Behandeln von Jodthiophen mit rauchender Schwefelsäure (218, 219).

Nitrothiophensulfonsäure, $C_4H_2(NO_2)_2S \cdot SO_3H$ (Derivat der β - oder der γ -Sulfonsäure?) (215, 214). Nitrothiophen löst sich in gelinder Wärme in gewöhnlicher und schon ohne künstliche Erwärmung in rauchender Schwefelsäure. Die entstehende Nitrosulfonsäure bildet weisse, äusserst hygroskopische Krystalle (214). Bei der reducirenden Einwirkung von Schwefelammonium tritt zunächst eine prachtvoll fuchsinrothe Färbung auf (215).

Von ihren Salzen wurden dargestellt: $C_4H_2(NO_2)_2S \cdot SO_3K$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln. — $[C_4H_2(NO_2)_2S \cdot SO_3]_2Ca$. Weisse, krystallinische Masse. — $[C_4H_2(NO_2)_2S \cdot SO_3]_2Ba$. — $C_4H_2(NO_2)_2S \cdot SO_3Ag$ (214). Das Ammoniaksalz krystallisirt sehr gut (215).

Das Chlorid, $C_4H_2(NO_2)S \cdot SO_2Cl$, wurde als dickes, schweres Oel erhalten. — Das Amid, $C_4H_2(NO_2)S \cdot SO_2 \cdot NH_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln, die bei $172-173^\circ$ (uncorrig.) schmelzen (214).

β -Thiophensulfinsäure, $C_4H_3S \cdot SO_2H$ (193). Durch Eintragen von Zinkstaub in eine abgekühlte alkoholische Lösung des β -Thiophensulfochlorids erhalten. Das ausgewaschene schwer lösliche Zinksalz wird durch Sodälösung in das leicht lösliche Natriumsalz übergeführt und aus der concentrirten Lösung des letzteren nach Zusatz von Salzsäure die Sulfinsäure mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt sie als ein Oel, welches im Vacuum zu schönen, bei 67° schmelzenden Nadeln erstarrt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Leicht zersetzlich.

Salze: $C_4H_3S \cdot SO_2Ag$. Weisser, krystallinischer Niederschlag. — $(C_4H_3S \cdot SO_2)_2Ba + 2H_2O$. Blättrig krystallinisch. Leicht löslich. — $(C_4H_3S \cdot SO_2)_2Zn + 3H_2O$. Weisse Blättchen.

Thiophendisulfonsäuren, $C_4H_2S(SO_3H)_2$.

$\beta\beta$ -Thiophendisulfonsäure, $\begin{array}{c} CH = C \begin{array}{l} \diagup SO_3H \\ \diagdown S \end{array} \\ | \\ CH = C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown SO_3H \end{array} \end{array}$, entsteht bei der Einwirkung

von rauchender Schwefelsäure auf die β -Thiophensulfonsäure (220, 259).

Die freie Säure wurde aus ihrem Bariumsalz als eine syrupdicke Flüssigkeit erhalten, die über Schwefelsäure allmählich zum Theil krystallisirte (259).

Kaliumsalz, $C_4H_2S(SO_3K)_2 + H_2O$. Leicht lösliche, schön ausgebildete Prismen oder lange, haarfeine Nadeln. — Natriumsalz, $C_4H_2S(SO_3Na)_2 + 3H_2O$. Leicht lösliche, strahlig gruppirte Nadeln. — Bariumsalz, $C_4H_2S(SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Blättchen oder derbe Prismen, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser (259).

Das Chlorid, $C_4H_2S(SO_2Cl)_2$, krystallisirt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in schönen, seidenglänzenden Nadeln, die bei $77-77.5^\circ$ schmelzen (259).

Das Amid, $C_4H_2S(SO_2 \cdot NH_2)_2$, löst sich ziemlich reichlich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in flachen, derben Prismen. Schmp. 211.5° (259).

$\gamma\gamma$ -Thiophendisulfonsäure, $\begin{array}{c} SO_3H \cdot C = CH \\ | \\ SO_3H \cdot C = CH \end{array} S$, wird durch Entbromung

der Dibromthiophendisulfonsäure mittelst Natriumamalgam erhalten (218, 258). Die freie Säure bildet eine krystallinische, leicht lösliche Masse (219).

Es ist vergeblich versucht worden, aus dieser Disulfonsäure mittelst Cyankalium das Nitril einer Dicarbonsäure zu gewinnen, wie es bei der $\beta\beta$ -Disulfonsäure leicht gelingt (258).

Ihr Bariumsalz, $C_4H_2S(SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (219).

Das Chlorid, $C_4H_2S(SO_2Cl)_2$ (218), krystallisirt aus Aether in farblosen Tafeln, die bei 149° schmelzen (258).

Das Amid, $C_4H_2S(SO_2 \cdot NH_2)_2$ (218), scheidet sich aus heissem Wasser in Nadeln aus, die sich über 240° immer dunkler färben und erst über 280° unter Schwärzung schmelzen.

Dibrom- $\gamma\gamma$ -Thiophendisulfonsäure, $\begin{array}{c} SO_3H \cdot C = CBr \\ | \\ SO_3H \cdot C = CBr \end{array} S$ (217). Durch Einwirkung

überschüssiger Pyroschwefelsäure auf Dibromthiophen gewonnen. Die tief grünblaue Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Krystallbrei und liefert beim Eintragen in kaltes Wasser das Anhydrid der Disulfonsäure als einen aus weissen Blättchen bestehenden Niederschlag.

Dieses Anhydrid, $C_4Br_2S \cdot (SO_2)_2O$, krystallisirt aus Benzol in schönen, flachen Nadeln (219). Es ist unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser und wird durch Kochen mit Wasser nur sehr langsam verändert. In der alkoholischen Lösung scheint allmählich Esterbildung einzutreten. Das Anhydrid schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200° . Von Alkalien oder Barytwasser wird

es beim Kochen langsam zu den Salzen der Dibromdisulfonsäure gelöst (217). Die freie Säure wurde aus dem Bleisalz als leicht lösliche, aber luftbeständige, weisse, krystallinische Masse erhalten (218).

Salze. $C_4Br_2S \cdot (SO_3)_2Ba + H_2O$. Schwer lösliche, atlasglänzende, spiessige Krystalle (217). — $C_4Br_2S \cdot (SO_3Na)_2 + 3H_2O$. Leicht lösliche, seideglänzende, sternförmig vereinigte Nadeln. — $C_4Br_2S \cdot (SO_3 \cdot NH_4)_2 + H_2O$. Weniger leicht lösliche, mikroskopische Krystalle. — $C_4Br_2S \cdot (SO_3)_2Pb$. Glänzende Blättchen, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich (218).

Das Chlorid, $C_4Br_2S \cdot (SO_2Cl)_2$, krystallisiert aus Aether in schönen, atlasglänzenden Nadeln, die bei 219—220° schmelzen (258).

Das Amid, $C_4Br_2S \cdot (SO_2 \cdot NH_2)_2$, ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Es schmilzt unter Bräunung oberhalb 270° (218).

Eine dritte Disulfonsäure des Thiophens entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die bisher nur in unreinem Zustande durch vorsichtige Behandlung von Jodthiophen mit rauchender Schwefelsäure gewonnene Jodthiophendisulfonsäure (218).

Ihr Amid, $C_4H_2S \cdot (SO_2 \cdot NH_2)_2$, krystallisiert aus heissem Wasser in Blättchen, die schon bei 142° schmelzen.

Thiophencarbonsäuren.

Diese Säuren, die sich vom Thiophen ableiten, wie die aromatischen Säuren vom Benzol, lassen sich nach ganz analogen Methoden wie die letzteren darstellen (s. oben). Sie sind auch in ihren äusseren Eigenschaften den aromatischen Säuren sehr ähnlich. Bei der Destillation mit Kalk liefern sie wieder Thiophen.

Die Untersuchung der Thiophenmonocarbonsäuren führte anfänglich zu besonderen Schwierigkeiten für die Theorie der Thiophenverbindungen, insofern anscheinend drei isomere Thiophensäuren aufgefunden wurden (191), während bei der angenommenen Constitution des Thiophens nur zwei Monoderivate als möglich erschienen. Die sogen. Alphathiophensäure hat sich aber später als eine »physikalische Modification« der β -Thiophensäure erwiesen, von der sie chemisch nicht verschieden ist (254).

β -Thiophensäure, $\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$, wurde aus dem Jodthiophen (207)

und ebenso aus dem Dijodthiophen (262) durch die WURTZ'sche Synthese mittelst Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam gewonnen. Sie entsteht auch durch Oxydation des aus Jodthiophen synthetisch dargestellten Methyl- oder Aethylthiophens (206), sowie durch Oxydation des β -Acetothienons (223, 222). Auf synthetischem Wege ist sie ferner durch Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbarium auf 200—210° erhalten (12).

Durch Destillation der β -Thiophensulfonsäure mit Cyankalium u. s. w. gelangt man auffallenderweise zu einer besonderen physikalischen Modification der β -Thiophensäure, der sogen. Alphathiophensäure (s. unten).

Die β -Thiophensäure ist in ihren Eigenschaften der Benzoësäure ähnlich. Sie krystallisiert aus heissem Wasser in farblosen, flachen Nadeln. Leicht löslich in Aether, Alkohol, ziemlich leicht auch in Chloroform, wenig in Petroleumäther. Schmp. 126.5°. Siedep. 260° (corrig.) (223, 12).

Salze. $(C_4H_2S \cdot CO_2)_2Ca + 3H_2O$ (207, 12). Lange, zu dichten Büscheln gruppierte Spiesse. Leicht löslich. — $(C_4H_2S \cdot CO_2)_2Ba + 2H_2O$, (207). Leicht lösliche, kleine, glänzende Krystalle. — $C_4H_2S \cdot CO_2Ag$. Aus glänzenden Nadeln oder Blättchen bestehender, in heissem Wasser ziemlich löslicher Niederschlag (207), oder compacte kleine Krystalle (12). Fällungsreactionen der β -Thiophensäure: s. (207).

Aethylester, $C_4H_2S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (207). Aus dem Säurechlorid und Alkohol gewonnen. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von dem angenehmen Geruch des Benzoësäureesters. Spec. Gew. 1.1155 bei 29°/29°. Siedep. 218° (corrig.).

β -Thiophensäurechlorid, $C_4H_3S \cdot COCl$ (207). Siedep. 190° (uncorrig.).

β -Thiophensäureamid, $C_4H_3S \cdot CO \cdot NH_2$ (207). Sowohl aus dem Chlorid, wie in geringerer Ausbeute durch Erhitzen des Ammoniaksalzes dargestellt. Krystallisirt aus heissem Wasser in derben Prismen, die bei 180° (uncorrig.) schmelzen.

Dibrom = β -Thiophensäure, $C_4HBr_2S \cdot CO_2H$. Nachdem zunächst ein aus Alphathiophensäure gewonnenes Dibromderivat als bei $209-211^\circ$ (221), ein aus der gewöhnlichen β -Thiophensäure dargestelltes als bei $221-222^\circ$ schmelzend (206) beschrieben worden war, führte eine nähere Untersuchung dieser dibromirten Säuren zur Erkenntniss ihrer Identität und somit auch der chemischen Identität der Alpha- mit der β -Thiophensäure (244, 245, 261). Die Dibrom- β -Thiophensäure (244, 261) krystallisirt aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 222° schmelzen und sich mit Vorsicht unzersetzt sublimiren lassen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in heissem, fast garnicht in kaltem Wasser. Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Fällungsreactionen: s. (261).

Mit Isatin und Schwefelsäure giebt die Säure nicht, wie die meisten Thiophenderivate, eine blaue, sondern eine schmutzig grüne, rasch in Braun übergehende Färbung.

Kaliumsalz, $C_4HBr_2S \cdot CO_2K$. Sehr leicht lösliche, undeutlich krystallinische Masse. — Bariumsalz, $(C_4HBr_2S \cdot CO_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. — Silbersalz, $C_4HBr_2S \cdot CO_2Ag$. Weisser, käsiger Niederschlag, der allmählich feinkörnig krystallinisch wird.

Das Chlorid, $C_4HBr_2S \cdot COCl$, schmilzt zwischen 35 und 40° , siedet zwischen 250 und 270° .

Das Amid, $C_4HBr_2S \cdot CO \cdot NH_2$, krystallisirt aus viel siedendem Wasser in feinen, verfilzten Nadelchen. Schmp. 167° .

Der Methylester, $C_4HBr_2S \cdot CO_2 \cdot CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 80.5° schmelzen (261).

Nitro- β -Thiophensäure, $C_4H_2(NO_2)S \cdot CO_2H$ (207). Durch Behandlung der β -Thiophensäure mit rauchender Salpetersäure gewonnen. Derbe, gelbe Prismen, unter siedendem Wasser schmelzend, in viel heissem Wasser löslich.

β -Thiophenaldehyd, $C_4H_3S \cdot CHO$ (222). Durch Erhitzen der Thiénylglyoxylsäure erhalten. Gelbliches Oel, dessen Geruch dem des Benzaldehyds sehr ähnlich ist, aber zugleich an Furfurol erinnert.

Mit Dimethylanilin und Chlorzink liefert der Aldehyd das dem Malachitgrün entsprechende Thiophengrün. Die darin enthaltene, durch Alkalien fällbare Base, $C_4H_3S \cdot C \begin{matrix} \nearrow C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \searrow C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$, bildet mit wenig Säure grüne Farbstoffe, mit mehr Säure entstehen rothe Nüancen.

Alphathiophensäure, $C_4H_3S \cdot CO_2H$. Aus der β -Thiophensulfonsäure wird durch Destillation ihrer Alkalisalze mit Cyankalium oder Blutlaugensalz und Verseifung des so entstehenden Nitrils eine Thiophensäure erhalten (205), welche mit der gewöhnlichen β -Thiophensäure chemisch identisch, aber in ihren äusseren Eigenschaften von dieser verschieden ist (254). Sie wurde anfänglich für eine besondere Thiophensäure gehalten. Der Grund ihrer physikalischen Verschiedenheit ist nicht aufgeklärt.

Sie schmilzt schon bei 118° und siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 258° (corr.), verflüchtigt sich auch leicht mit Wasserdämpfen. Die Aehnlichkeit mit der Benzoesäure tritt bei dieser als Alphathiophensäure bezeichneten Modification der β -Thiophensäure besonders hervor.

Die chemische Identität der beiden physikalischen Modificationen wurde erwiesen durch die vollständige Uebereinstimmung ihrer Dibromderivate (261) so-

wohl, wie durch diejenige der durch trockne Destillation ihrer Calciumsalze entstehenden Thiënone (255, 254).

Eine Umwandlung der einen Modification in die andere ist bisher nicht gelungen. Auch wenn man die fertige, gewöhnliche β -Thiophensäure in ihr Nitril überführt und dieses verseift, entsteht nicht etwa die Alphasäure, sondern wieder die gewöhnliche β -Thiophensäure (254).

Von besonderen Derivaten der Alphathiophensäure sind die folgenden beschrieben:

Calciumsalz, $(C_4H_3S \cdot CO_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O)$. Schöne, atlasglänzende Spiesse. — **Silbersalz**, $C_4H_3S \cdot CO_2Ag$. Lichtbeständiger, schwer löslicher Niederschlag (205). — **Chlorid**, $C_4H_3S \cdot COCl$ (221). Siedep. 206° (corr.). — **Amid**, $C_4H_3S \cdot CO \cdot NH_2$ (221). Es krystallisiert aus heissem Wasser in kleinen, zu unregelmässigen Gruppen vereinigten Krystallen, aus Aether in feinen Nadeln. Schmp. 171.5° .

Das Nitril, $C_4H_3S \cdot CN$, aus den Alkalisalzen der β -Thiophensulfonsäure durch Destillation mit Cyankalium gewonnen (205), bildet ein dem Benzonnitril sehr ähnliches, bittermandelartig riechendes Oel, welches bei 200° (corr.) siedet (221).

γ -Thiophensäure,
$$\begin{array}{c} HCO_2 \cdot C = CH \\ | \\ CH = CH \end{array} S.$$
 Diese zweite chemisch selbstständige Thiophensäure entsteht durch Oxydation des γ -Methylthiophens, welches durch Erhitzen von brenzweinsäurem Natrium mit Phosphortrisulfid erhalten wird, und auch neben dem β -Methylthiophen im Theeröl vorkommt (191, 253).

Die Säure krystallisiert beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in grossen Tafeln, aus heissem Wasser in derben Nadeln. Sie sublimiert in Blättern, ist auch mit Wasserdampf leicht flüchtig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 136° .

Die Alkalisalze sind gut krystallisierbar. — Das Calciumsalz, $(C_4H_3S \cdot CO_2)_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisiert in derben Nadeln. — Das Silbersalz, $C_4H_3S \cdot CO_2Ag$, wird aus heissen Lösungen als ein aus breiten Nadeln oder Blättern bestehender Niederschlag erhalten, der sich am Licht langsam schwärzt (253).

Thiophendicarbonsäure, $C_4H_2S(CO_2H)_2 = \begin{array}{c} CH = C \begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown S \\ \diagup CO_2H \end{array} \\ | \\ CH = C \end{array}$. Bisher

ist nur eine einzige Thiophendicarbonsäure bekannt. Dieselbe wurde erhalten durch Oxydation des Theerthioxens mit Kaliumpermanganat (224) durch die MERZ'sche Reaction aus der ($\beta\beta$) Thiophendisulfonsäure (225, 239, 259), durch Behandlung des Dibromthiophens mit Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam (244), durch Oxydation der Aethylthiophensäure (256), des Acetoäthylthiënons (256) und des Acetomethylthiënons (263).

Sie bildet ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, sowie in Aether. Bei 300 – 350° sublimiert die Säure, ohne vorher zu schmelzen und ohne ein Anhydrid zu bilden. Bei schnellem Erhitzen im Capillarröhrchen ist sie indess unter theilweiser Sublimation schmelzbar. In ihren Eigenschaften und in denjenigen ihrer Ester ähnelt sie der Terephtalsäure.

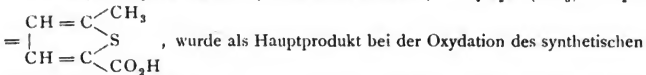
Bariumsalz, $C_4H_2S(CO_2)_2Ba + H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser. Undeutlich krystallinisch (259). — **Calciumsalz**, $C_4H_2S(CO_2)_2Ca + 3H_2O$. Dem vorigen Salz ähnlich (259). — **Silbersalz**, $C_4H_2S(CO_2Ag)_2$. Weisser, flockiger Niederschlag (259).

Der Dimethylester, $C_4H_2S(CO_2 \cdot CH_3)_2$, krystallisiert aus Aether in kleinen, glänzenden Nadeln (224, 239), die bei 151° schmelzen (263), aus heissem Alkohol in wohlausgebildeten, monoklinen Prismen (259).

Der Diäthylester, $C_4H_2S(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, krystallisiert aus Alkohol in schönen, langen Nadeln (239). Schmp. 50 – 51° (256, 263).

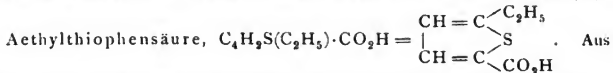
Das Nitril der Thiophendicarbonsäure (Dicyanthiophen) lässt sich aus Aether krystallisiren. Es schmilzt bei $92-92.5^{\circ}$ (259).

Methylthiophensäure (Thiotolencarbonsäure), $C_4H_2S \cdot (CH_3) \cdot CO_2H$



Thioxens mittelst Kaliumpermanganat, neben der Dicarbonsäure gewonnen (238). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Aether, Alkohol und siedendem Wasser. Aus letzterem krystallisirt die Säure in Nadeln, die schon bei 120° zu sublimiren beginnen und bei 142° schmelzen. Sie ist mit Wasserdampf etwas flüchtig. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt sie keine Farbenreaction.

Eine Methylthiophensäure, welche mit der obigen nur isomer sein kann, falls deren angeführte Formel die richtige ist, wurde durch Acetyliren des γ -Methylthiophens und Oxydiren des so erhaltenen Ketons gewonnen. Sie schmilzt bei 143° , ist aber noch nicht weiter untersucht (263).



Monojodäthylthiophen durch Behandlung mit Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam gewonnen (256). Glänzende Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht auch in siedendem Wasser. Schmp. 71° .

Calciumsalz, $(C_4H_2S \cdot C_2H_5 \cdot CO_2)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$. Aggregate von seidglänzenden Nadeln.

Silbersalz, $C_4H_2S \cdot (C_2H_5) \cdot CO_2Ag$. Käsiges Niederschlag, in siedendem Wasser unter allmählicher Zersetzung löslich.

Eine Thiophentricarbonsäure, $C_4HS(CO_2H)_3$, entsteht bei der Oxydation des Acetylthioxens mit Kaliumpermanganat, doch konnte bisher nur ihr Trimethylester, $C_4HS(CO_2 \cdot CH_3)_3$, isolirt werden, welcher aus Alkohol in bei 118° schmelzenden Blättchen krystallisirt (242).

Condensationsprodukte des Thiophens.

Dithiänyl, $(C_4H_3S)_2$ (203, 226), entsteht beim Hindurchleiten von Thiophendampf durch schwach rothglühende Röhren. Es krystallisirt aus Alkohol, ähnlich dem Diphenyl, in weissen, glänzenden Blättchen. Schmp. 83° . Siedep. 266° (corr.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner, im auffallenden Licht tief grüner Farbe; durch Wasser unverändert wieder fällbar. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt das Dithiänyl eine schön violettblaue Färbung.

Dithiänylsulfonsäure, $C_4H_3S_2 \cdot SO_3H$ (226), entsteht bei anhaltendem Erhitzen des Dithiänyls mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° .

Perbromdithiänyl, $(C_4Br_2S)_2$ (226). Durch Bromiren des Dithiänyls in heisser Eisessiglösung erhalten. Sehr wenig löslich in heissem Alkohol und in kaltem Benzol. Aus heissem Benzol krystallisirt es in kleinen Nadeln, die bei 255° (uncorr.) schmelzen.

Dithiänylmethan, $C_4H_3S \cdot CH_2 \cdot C_4H_3S$ (8, 202). Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Roththiophen und Methylal in Eisessiglösung gewonnen. Bei 267° siedendes, wie das Diphenylmethan nach Orangen riechendes Oel, welches in der Kälte mitunter Krystalle abscheidet, die bei 43° schmelzen.

Thiënone (Dithiänylketone), $C_4H_3S \cdot CO \cdot C_4H_3S$ (191), lassen sich durch die für das Benzophenon üblichen Synthesen gewinnen.

Das bisher allein bekannte β -Thiënon ist sowohl durch Einwirkung von Phosgen und Aluminiumchlorid auf mit Ligroin verdünntes Thiophen, wie durch

trockne Destillation des β -thiophensauren Calciums gewonnen worden. (Das Calciumsalz der sogen. Alphathiohensäure liefert dasselbe Thiënon) (255). Es krystallisiert aus warmem Alkohol allmählich in derben Nadeln oder schmalen Tafeln, die bei $87-88^\circ$ schmelzen. Siedep. 326° (uncorr.).

Das Hydrazid dieses Thiënon's krystallisiert aus Alkohol in warzenförmigen Gebilden, die bei 137° schmelzen (255).

Phenylthiënylmethan, $C_4H_3S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (202). Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzylalkohol und Thiophen in Eisessiglösung dargestellt. Fruchtartig riechendes Oel. Siedep. 265° (corr.).

Dithiënyltrichloräthan, $(C_4H_3S)_2 \cdot CH \cdot CCl_3$ (8, 202). Aus Thiophen und Chloral in Eisessiglösung durch Schwefelsäure dargestellt. Tafelförmige Krystalle, bei 76° schmelzend, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sowie in Aether, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff.

Das Hexabromderivat, $(C_4Br_3S)_2 \cdot CH \cdot CCl_3$ (202), durch Bromiren der vorigen Verbindung in Schwefelkohlenstofflösung erhalten, ist ein weisses, krystallinisches Pulver, selbst in siedendem Alkohol schwer löslich, leicht in Aether und Chloroform. Schmp. 176° .

Dithiënyldichloräthylen, $(C_4H_3S)_2 \cdot C \cdot CCl_2$ (202). Entsteht aus dem Dithiënyltrichloräthan beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder Cyankaliumlösung. Mit Wasserdampf destillierbares Oel.

Dithiënyltribromäthan, $(C_4H_3S)_2 \cdot CH \cdot CBr_3$ (202). Aus Thiophen und Bromal durch Schwefelsäure dargestellt. In kleinen Pyramiden krystallisierbar. Schmp. $101-102^\circ$.

Dithiënyldibromäthylen, $(C_4H_3S)_2 \cdot C \cdot CBr_2$ (202). Produkt der Einwirkung von alkoholischer Kali- oder Cyankaliumlösung auf die vorige Verbindung. Farbloses, mit Wasserhampf destillierbares Oel.

Phenylthiënylketon, $C_4H_3S \cdot CO \cdot C_6H_5$ (8, 201). Durch Erwärmen von Thiophen und Benzylchlorid mit etwas Aluminiumchlorid gewonnen. Lange Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 55° . Siedepunkt ca. 300° . Durch Erhitzen mit Natronkalk wird die Verbindung glatt in Benzoesäure und Thiophen gespalten.

Phenylthiënylacetoxim, $C_4H_3S \cdot C(NO_2) \cdot C_6H_5$ (201). Produkt der Einwirkung von Hydroxylamin auf die vorige Verbindung. Weisse, glänzende Prismen. Schmp. $91-92^\circ$.

β -Acetothiënon (Methylthiënylketon), $C_4H_3S \cdot CO \cdot CH_3$ (223), entsteht beim Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Ligroinlösung von Thiophen und Acetylchlorid. Farbloses Oel vom Geruch des Acetophenons. Siedep. 213.5° (corr.). Bei -15° noch flüssig. Bei der Oxydation durch übermangansaures Kalium entsteht zunächst Thiënylglyoxylsäure, $C_4H_3S \cdot CO \cdot CO_2H$, dann β -Thiophensäure (222).

β -Thiënylmethylacetoxim, $C_4H_3S \cdot C(NO_2) \cdot CH_3$ (223). Durch anhaltendes Erwärmen der vorigen Verbindung in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda erhalten. Die Verbindung scheidet sich aus heissem Wasser als weisse Krystallmasse aus, die bei 110° schmilzt.

β -Acetothiënonphenylhydrazin, $C_4H_3S \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ (223). Entsteht beim Erwärmen von β -Acetothiënon mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsäurem Natrium in wässriger Lösung. Krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, sich bald dunkel färbenden, büschelig gruppirten Nadeln, die bei 96° schmelzen.

Monochlor- β -Acetothiënon, $C_4H_3S \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (222), bildet sich beim Einleiten von Chlor in den Dampf von β -Acetothiënon. Weisse Krystallmasse von heftig zu Thränen reizendem Geruch. Schmp. 47° . Siedep. 259° (corr.). Liefert bei der Oxydation β -Thiophensäure.

Mononitro- β -Acetothiënone, $C_4H_2(NO_2)_2 \cdot C \cdot CO \cdot CH_3$ (223, 222). Bei vorsichtigem

Eintragen des Acetothiënons in stark abgekühlte, rauchende Salpetersäure entstehen zwei Mononitroderivate. Das eine derselben krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen Nadeln, die bei 122.5° schmelzen. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit einer Spur Kalilauge gelb, später braun.

Das zweite, in Alkohol und Aether leichter lösliche Mononitroderivat krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, die bei 86° schmelzen. Kalilauge färbt seine Lösung im ersten Augenblick purpurroth, später gelbroth und braun.

Dinitro- β -Acetothiënon, $C_4H(NO_2)_2S \cdot CO \cdot CH_3$ (222). Die beiden Mononitroderivate liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.28 neben Nitrosäuren ein und dasselbe Dinitroderivat. Dieses schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 165–167°.

β -Thiënylgyoxylsäure (Thenoylameisensäure), $C_4H_3S \cdot CO \cdot CO_2H$ (222). Diese Ketonensäure entsteht bei gemässiger Oxydation des β -Acetothiënons mit Kaliumpermanganat in der Kälte. Sie wird auf gleiche Weise neben der β -Thiophensäure auch aus dem β -Aethylthiophen erhalten (206). Sie ist leicht löslich in Wasser, wird aber der wässrigen Lösung durch Aether entzogen. Letzterer hinterlässt sie als strahlig krystallinische Masse, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 86° schmilzt. Beim Erhitzen liefert die Säure den Aldehyd der β -Thiophensäure; sie bildet deshalb beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Chlorzink direkt das dem Malachitgrün entsprechende Thiophengrün.

Nitro- β -Thiënylgyoxylsäuren, $C_4H_2(NO_2)S \cdot CO \cdot CO_2H$ (222), entstehen beim Erwärmen der beiden Mononitrothiënone mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 im Wasserbade. Die Säuren lassen sich durch Aether aus ihrer wässrigen Lösung ausschütteln und bilden gelbliche, krystallinische Massen. Diejenige, welche aus dem bei 122.5° schmelzenden Nitrothiënon erhalten wird, schmilzt bei 92°.

Isonitrosothiënylessigsäure, $C_4H_3S \cdot C(NOH)CO_2H$ (222). Produkt der Einwirkung von Hydroxylamin auf die β -Thiënylgyoxylsäure. Schwer lösliche, feine Nadeln, die bei 136° unter geringer Zersetzung schmelzen.

Homologe des Thiophens.

So wie das Benzol vom Thiophen, so werden im Steinkohlentheeröl die methylyrten Benzole von den entsprechenden methylyrten Thiophenen begleitet. Isolirt wurden aus dem Theeröl bisher ein Gemenge der beiden Methylthiophene (Thiotolene) und ein Dimethylthiophen (Thioxen). Ausser diesen ist auch das Vorkommen eines Trimethylthiophens (Thiocumen) beobachtet (208, 191).

Bei einer analogen Bildungsweise der Theerölthiophene, wie sie für die Theeröllenzole wahrscheinlich gemacht ist (230), nämlich ihrer Entstehung aus Acetylen, Allylen und Schwefel, würden beide Methylthiophene, drei von den vier möglichen Dimethylthiophenen, aber keine höher methylyrte Thiophene im Theeröl vorkommen können.

Künstlich lassen sich die methylyrten und die übrigen alkylyrten Thiophene aus dem Thiophen durch die FITTIG'sche Synthese gewinnen.

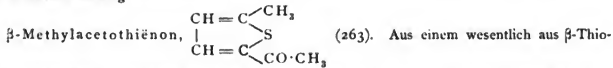
Die alkylyrten Thiophene sind in ihren Eigenschaften den entsprechenden Homologen des Benzols ebenso ähnlich, wie das Thiophen dem Benzol selber. Mit Schwefelsäure und Isatin oder Phenanthrenchinon geben sie ähnliche Färbungen wie das Thiophen. Bei der Oxydation liefern sie Thiophencarbonsäuren.

Methylthiophene (Thiotolene), $C_4H_3S \cdot CH_3$.

β -Thiotolen, $\begin{array}{l} CH = C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown S \end{array} \\ | \\ CH = CH \end{array}$, entsteht bei der Behandlung von Jodthio-

phen und Methyljodid in absolut ätherischer Lösung mit Natrium (200, 206). Siedep. 113°. Es liefert bei der Oxydation die bei 126.5° schmelzende β -Thiophensäure.

Tribrom- β -Thiotolen, $C_4Br_3S \cdot CH_3$ (206, 190, 254). Durch Bromirung des β -Thiotolens mit verdünntem Bromwasser gewonnen. Lange, farblose Nadeln, bei 86° schmelzend, nicht unzersetzt flüchtig.



tolen bestehenden Theerthiolen durch Einwirkung von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid dargestellt. Bei 224° (corrig.) siedendes Oel von angenehm obstartigem Geruch. Durch Kaliumpermanganat wird es zu der Thiophendicarbonsäure oxydirt. Mit Hydroxylamin liefert es ein aus Alkohol in Nadeln krystallisirendes, bei 119° schmelzendes Acetoxim, mit Phenylhydrazin ein Hydrazid, welches in kleinen, warzenförmig vereinigten, gelben Nadeln krystallisirt und bei 131° schmilzt. Durch Eintropfen des Ketons in rauchende Salpetersäure wurde ein in langen, farblosen Nadeln krystallisirendes, bei 125° schmelzendes Mononitroderivat erhalten.

γ -Thiotolen,
$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C = CH \\ | \\ CH = CH \end{array} \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown \end{array}$$
 entsteht beim Erhitzen von brenzweinsäurem Natrium mit Phosphortrisulfid (196). Es begleitet das β -Thiotolen im Theeröl und ist demselben sehr ähnlich, siedet ebenfalls bei 113° und bleibt selbst in einer Mischung aus Aether und fester Kohlensäure flüssig. Bei der Oxydation liefert es die γ -Thiophensäure.

Sein Tribromderivat schmilzt schon bei 34° (196, 190, 254). Es giebt mit concentrirter Salpetersäure ein Dinitrobromthiotolen, $C_4Br(NO_2)_2S \cdot CH_3$, welches aus Alkohol in kurzen, gelben Säulen krystallisirt und bei 125° schmilzt (253).

γ -Methylacetothiënon, $C_4H_2S(CH_3)(C_2H_5O)$, siedet bei 216° (263).

Das Theerthiotolen (227) ist ein Gemenge von β - und γ -Thiotolen (254), von denen das erstere in grösserer Menge vorhanden zu sein pflegt. Man kann dieses Theerthiotolen aus dem rohen Theertoluol in ähnlicher Weise wie das Thiophen aus dem rohen Benzol durch Ausziehen mit wenig Schwefelsäure und Destillation der Sulfonsäuren im Dampfstrom gewinnen (229), muss es aber, um es von Toluol zu befreien, in sein Monojodderivat überführen und diesem durch Behandeln mit Natrium in alkoholischer Lösung das Jod wieder entziehen (228).

Das Theerthiotolen wurde anfänglich für ein besonderes Methylthiophen gehalten, weil man gefunden zu haben glaubte, dass es zu der bei 118° schmelzenden sogen. Alphathiophensäure oxydirt werde (206), und weil man aus ihm ein bei 74° schmelzendes Tribromderivat erhielt (228, 190). Später hat sich herausgestellt, dass dieser constant bei 74° schmelzende Körper eine Verbindung von Tribrom- β - und Tribrom- γ -Thiotolen ist (254).

Aus dem Theerthiotolen wurden ausserdem noch ein bei 227 – 229° (uncorrig.) siedendes Dibromthiotolen (8) und ein über 180° unter theilweiser Zersetzung siedendes Jodthiotolen (228) dargestellt, die jetzt als Gemenge je zweier isomerer Verbindungen zu betrachten sein werden.

Dimethylthiophen (Thioxen), $C_4H_2S(CH_3)_2$. Aus dem Theerxyloil lässt sich zunächst durch Behandlung mit wenig Schwefelsäure und Destillation der Sulfonsäure im Wasserdampfstrom ein rohes, noch viel Xyloil enthaltendes Thioxen gewinnen (229). Durch Behandlung desselben mit Jod und Quecksilberoxyd und fractionirte Destillation mit Wasserdampf wird daraus ein Gemenge von Mono- und Dijodthioxen als schweres Oel erhalten und aus diesem durch Entjodung mittelst Natrium in alkoholischer Lösung (224) oder zweckmässiger mittelst alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub in Siedhitze (239) das reine Thioxen gewonnen.

Es bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.9755 bei $17.5^\circ/17.5^\circ$, welche bei 136.5 – 137.5° (corrig.) siedet. Mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure giebt es eine intensiv rothviolette Färbung. Durch Kalium-

permanganat wird es zu derselben Thiophendicarbonsäure oxydirt, welche man auch nach anderen Methoden bisher allein erhalten hat (224, 239).

Monobromthioxen, $C_4HBrS(CH_3)_2$. Durch Bromiren des in Schwefelkohlenstoff gelösten Thioxens dargestellt (239). Farblose Flüssigkeit von nur schwachem Geruch, schwerer als Wasser. Siedep. 193—194° (uncorrig.).

Dibromthioxen, $C_4Br_2S(CH_3)_2$, lässt sich direkt aus dem Rohthioxen gewinnen (224). Es krystallisirt aus Alkohol in sehr langen, farblosen Nadeln. Schmp. 46°. Siedep. 246—247° (uncorrig.).

Octobromthioxen, $C_4Br_8S(CBr_3)_2$, entsteht bei der Behandlung der vorigen Verbindung mit überschüssigem Brom (224). Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelblichen Nadeln, schmilzt bei 114° und zersetzt sich in wenig höherer Temperatur.

Monojodthioxen, $C_4HJS(CH_3)_2$. Aus dem Jodirungsprodukt des Rohthioxens durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf gewonnen (239). Farblose, leicht bewegliche, am Licht sich färbende Flüssigkeit, für sich nicht unzersetzt destillirbar.

Mononitrothioxen, $C_4H(NO_2)S(CH_3)_2$, liess sich nur gewinnen, indem man einen mit Thioxendampf gesättigten Luftstrom durch rauchende Salpetersäure leitete, die mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt war (239). Schwere, gelbe, nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit von nitrobenzolartigem Geruch.

Acetylthioxen, $C_4H(C_2H_3O)S(CH_3)_2$, wurde durch Behandlung von reinem Thioxen in Ligroinlösung mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid gewonnen (242). Farblose, mit Wasserdampf destillirbare Flüssigkeit, die sich an der Luft dunkel färbt. Siedep. 223—224° (uncorrig.). Spec. Gew. 1.0910 bei 17°/17°.

Mit Hydroxylamin giebt die Verbindung ein Acetoxim, welches in kleinen, derben, bei 65° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Bei der Oxydation des Acetylthioxens mit Kaliumpermanganat entsteht eine Thiophendicarbonsäure und anscheinend Dimethylthiänylgyoxylsäure.

Da der durch Oxydation des Theerthioxens entstehenden Thiophendicarbonsäure höchst wahrscheinlich die Constitution

$$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \\ | \\ \text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{S} \\ \diagup \text{CO}_2\text{H} \end{array} \end{array}, \text{ zukommt, so wird}$$

das bisher untersuchte Theerthioxen ganz oder doch im Wesentlichen aus der $\beta\beta$ -Verbindung bestehen. Hiermit steht es im Einklang, dass dasselbe identisch zu sein scheint mit einem auf synthetischem Wege, nämlich durch Erhitzen von Acetylaceton mit Phosphortrisulfid auf 140—150° erhaltenen Thioxen (238), welches nach dieser Bildungsweise als das $\beta\beta$ -Dimethylthiophen betrachtet werden muss.

Dieses synthetische Thioxen wurde bisher nicht zu einer Thiophendicarbonsäure, sondern wesentlich nur zu der Thiotolencarbonsäure (s. oben) oxydirt. Es liefert ein dem oben beschriebenen durchaus ähnliches Dibromthioxen, aus welchem durch überschüssiges Brom in der Kälte ein Tribromthioxen erhalten wird. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen, bei 142—144° schmelzenden Nadeln.

β -Aethylthiophen, $C_4H_3S \cdot C_2H_5$. Wie das entsprechende Propyl- und Butylthiophen durch die FITIG'sche Synthese aus Jodthiophen (200) oder Bromthiophen (256) und dem Alkylbromid gewonnen.

Dem Aethylbenzol sehr ähnlich. Siedep. 132—134°. Spec. Gew. 0.990 bei 24°/24°. Das Aethylthiophen wird durch Kaliumpermanganat zunächst zu β -Thiänylgyoxylsäure und weiter zu β -Thiophensäure oxydirt (206, 256).

Dichloräthylthiophen, $C_4HCl_2S \cdot C_2H_5$. Blassgelbe, bei 235—237° (corrig.) siedende Flüssigkeit (231).

Dibromäthylthiophen, $C_4HBr_2S \cdot C_2H_5$. Gelbliches, am Licht dunkler werdendes Oel. Nur im Wasserdampfstrom unzersetzt destillirbar (231).

Tribromäthylthiophen, $C_4Br_3S \cdot C_2H_5$ (231, 256), krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Blättchen, die bei 108° schmelzen. Es wird von überschüssigem Brom nicht weiter angegriffen.

Monojodäthylthiophen, $C_4H_4JS \cdot C_2H_5$. Hellgelbes, mit Wasserdampf destillirbares Oel (231).

Dinitroäthylthiophen, $C_4H(NO_2)_2S \cdot C_2H_5$ (231). Durch Einleiten von mit Aethylthiophendampf gesättigter Luft in rauchende Salpetersäure gewonnen. Gelbliches, mit Wasserdampf destillirbares Oel. Seine alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz einer Spur Alkali eine intensiv blaue Färbung an.

Acetoäthylthiënon, $\begin{array}{l} CH = C \begin{array}{l} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown S \end{array} \\ | \\ CH = C \begin{array}{l} \diagdown S \\ \diagup CO \cdot CH_3 \end{array} \end{array}$ (256). Aus Aethylthiophen durch Acetylchlorid

und Aluminiumchlorid erhalten. Fast farblose, obstartig riechende, bei etwa 244° siedende Flüssigkeit.

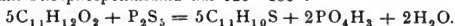
Mit Hydroxylamin giebt die Verbindung ein bei 110° schmelzendes Acetoxim, mit rauchender Salpetersäure ein bei 71° schmelzendes Mononitroderivat (256).

β -Normalpropylthiophen, $C_4H_3S \cdot C_3H_7$ (200). Farbloses, angenehm riechendes Oel. Siedep. $157.5-159.5^\circ$ (corrig.). Spec. Gew. 0.974 bei $16^\circ/16^\circ$.

β -Normalbutylthiophen, $C_4H_3S \cdot C_4H_9$ (200). Farbloses Oel von aromatischem Geruch. Siedep. $181-182^\circ$ (corrig.). Spec. Gew. 0.957 bei $19^\circ/19^\circ$.

Phenylmethylthiophen, $C_{11}H_{10}S = \begin{array}{l} CH = C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown S \end{array} \\ | \\ CH = C \begin{array}{l} \diagdown S \\ \diagup C_6H_5 \end{array} \end{array}$ (11). Diese Ver-

bindung entsteht beim Erhitzen von Acetophenonaceton, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, mit Phosphorpentasulfid auf $120-130^\circ$:



Sie krystallisirt aus Alkohol, Ligroin oder wässrigem Aceton in langen, glänzenden, farblosen Nadeln, schmilzt bei 51° , sublimirt schon unter 100° , siedet bei $270-272^\circ$ (uncorrig.) und ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Isatin giebt sie eine blaue, beim Erhitzen ihrer Eisessiglösung mit Schwefelsäure und Phenanthrenchinon eine dunkelgrüne Färbung.

Die Bildung des Phenylmethylthiophens aus Acetophenonaceton ist insofern von besonderem Interesse, als aus demselben Diketon durch Wasserentziehung ein Furfurderivat (Phenylmethylfurfuran) und durch Einwirkung von Ammoniak das entsprechende Pyrrolderivat (Phenylmethylpyrrol) erhalten wird.

Selenophenverbindungen.

Dem Thiophen und seinen Derivaten entsprechen ähnliche Verbindungen, welche anstatt des Schwefels Selen enthalten.

Selenophen, C_4H_4Se , bildet sich beim Durchleiten von Selenäthyl durch glühende Röhren, wurde aber noch nicht isolirt (191).

Selenoxen (Dimethylselenophen), $\begin{array}{l} CH = C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown Se \end{array} \\ | \\ CH = C \begin{array}{l} \diagdown Se \\ \diagup CH_3 \end{array} \end{array}$, wurde durch Erhitzen

von Acetylaceton mit Selenphosphor erhalten (240). Schwere, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Geruch. Siedep. $153-155^\circ$ (uncorrig.). Mit Isatin und Schwefelsäure giebt das Selenoxen eine sehr beständige, dunkel carminrothe Färbung. O. JACOBSEN.

G

Gährung.*) Mit dem Namen »Gährung« bezeichnet man verschiedene Prozesse, welche seit Alters her bekannt, in der neuesten Zeit erst ihrem Wesen nach genauer erforscht worden sind.

*) Eine vollständige Uebersicht der sehr ausgedehnten Literatur über Gährung auf kleinem Raum zu geben, ist nicht möglich, ich verweise auf die speciellen Handbücher, z. B. No. 3a, 4, 5, 6. 1a) PASTEUR, Etudes sur le vin, ses maladies etc. 2. Aufl. Paris 1873. 1b) PASTEUR, Etudes sur la bière. 1c) PASTEUR, Etudes sur le vinaigre. Paris 1868. 2) C. v. NÄGELI, Theorie der Gährung. München 1879. 3a) GMELIN-KRAUT, Handbuch der Chemie, 7. Bd., 1. Abthl., pag. 700. 3b) A. HENNINGER in WURTZ Dictionnaire de Chemie, Suppl., pag. 822. 4) AD. MAYER, Lehrbuch d. Gährungschemie. Heidelberg 1874. 5) SCHÜTZENBERGER, Die Gährungserscheinungen. Deutsche Ausgabe. Leipzig 1876. 6) C. FLÜGGE, Fermente und Mikroparasiten in PETTENKOFER u. ZIEMSEN'S Handbuch d. Hygiene und Gewerbekrankheiten. 7a) DE BARY, Ueber Schimmel und Hefe, VIRCHOW u. HOLTZENDORFF'S Sammlung. Berlin 1869. 7b) DE BARY, Vergleichende Morphologie und Biologie der Pilze. Leipzig 1884. 8) REES, Botanische Untersuchungen über die Alkoholgährungspilze. Botanische Zeitung 1869, No. 7, pag. 104. 9a) BREFELD, Botanische Untersuchungen über Hefepilze und Schimmelpilze. H. 1—5. Leipzig 1872—1883. 9b) Landwirthschaftl. Jahrbücher v. NATHUSIUS u. THIEL. 1874, pag. 65. 10) E. C. HANSEN, Untersuchungen über die Physiologie und Morphologie der alkoholischen Fermente. Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen. 1883, No. 17—22; dasselbe nach MEDDELESER fra Carlsberg laboratoriet. Einige Abbildungen des dänischen Originals sind in Allg. Brauer- und Hopfenzeitung. 1883, No. 87, reproducirt. 11) F. MONOYER, Des fermentations Thèse. Strassburg 1862. 12) A. GAUTIER, Les fermentations. Paris 1869. 13) PASTEUR, z. B. Ann. Chim. Phys. (3) 58, pag. 397, 416. 14) ENGEL, Compt. rend. 74, pag. 468. 15) DUMAS, Ann. chim. phys. (5) 3, pag. 57. 16) SCHLOSSBERGER, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 205. 17) AD. MAYER, Landw. Versuchsstat. 16, pag. 277. 18) C. NÄGELI u. O. LÖW, Ann. Chem. Pharm. 193, pag. 322. 19) AL. MÜLLER, Journ. f. pr. Chem. 70, pag. 65. 20) LIEBIG, Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft, Ann. Chem. Pharm. 153, pag. 1. 21) BAEYER, Ber. d. dtsh. chem. Ges. 3, pag. 70. 22) A. FITZ, Ber. d. dtsh. chem. Ges. 6, pag. 48; 8, pag. 1540; 9, pag. 1352. 23) KRÄMER u. PINNER, Ber. chem. Ges. 2, pag. 401; 3, pag. 75. 24) KEKULÉ, Ber. chem. Ges. 4, pag. 718. 25a) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 42, pag. 945. 25b) DUBRUNFAUT, Ann. chim. phys. (2) 37, pag. 45. 1856. 26) HERRMANN u. TOLLENS, LIEBIG'S Ann. 230, pag. 53. 27) C. SCHMIDT, Ann. Chem. Pharm. 126, pag. 126. 28) DIECK u. TOLLENS, Ann. Chem. Pharm. 198, pag. 254. 29) DAHLEN, Die Weinbereitung. 6. Thl. von OTTO-BIRNBAUM, Lehrb. d. ration. Praxis d. landw. Gew. Braunschweig 1878, pag. 381. 30) PASTEUR, Compt. rend. 77, pag. 1140. 31) DONATH, Ber. d. d. chem. Ges. 14, pag. 1771. 32) BARTH, Ber. d. d. chem.

Die Alkoholgährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, welche sich durch Bewegung und Aufbrausen zeigt, hat den Namen für diese Vorgänge geliefert, denn das deutsche Wort »gähren« hat sich aus dem alten Namen (45) *jas (jis)*, zischend, sprudelnd, durch *jesen, jären, gesen* herausgebildet, und das französische *fermenter* oder das lateinische *fermentare* kommt von *ferveo* oder *fervo*, sieden, wallen, zischen, in Bewegung sein.

Mit Gährung im engeren Sinne bezeichnet man die Alkohol- oder Weingährung, ferner spricht man aber von Milchsäure-, Buttersäure- und Mannit- oder schleimiger Gährung, weiter von der sauren oder Essig- gährung, welche jedoch kaum zu den eigentlichen Gährungen zu rechnen ist, indem Oxydation dabei stattfindet, endlich rechnen Einige den Zerfall des Harnstoffs zu Ammoniak und Kohlensäure hierher, obgleich diese Zersetzung m. E. besser als Fäulniss bezeichnet wird (s. unten), auch wird von einer sogen. Cellulosegährung berichtet.

Meist ist es eine ursprüngliche Substanz (z. B. der Zucker), welcher zerfällt, und zwar in der Alkoholgährung zu Alkohol und Kohlensäure, in der Milchsäuregährung zu Milchsäure, in der Buttersäuregährung zu Buttersäure und anderen Produkten; in der Mannitgährung wandelt sich der Zucker, wohl unter Zerfall eines Theiles desselben, in Mannit und andere Produkte um, in der sogen. Cellulosegährung entstehen aus dem Zucker neben der Cellulose der darin wachsenden Pilzvegetation andere schleimige Produkte, wie Dextran etc., in der eigentlichen Cellulosegährung zerfällt die Cellulose unter Bildung von Sumpfgas und anderen Stoffen.

Schon vor langer Zeit (historisches über Gährung findet sich u. a. 3a, 4, 13) hat man bemerkt, dass bei jeder Gährung sich ein die Flüssigkeit trübender, schliesslich zu Boden sinkender Stoff (die Hefe der Alkoholgährung) zeigt, welcher die Fähigkeit besitzt, die Art der Gährung, bei welcher er sich gebildet hat, in Flüssigkeiten ähnlicher Zusammensetzung wie diejenige der ersten Gährmischung lebhaft hervorzurufen und sich selbst hierbei zu vermehren, und weiter ist gefunden, dass dieser die Gährung erregende Stoff absolut nöthig bei diesen Vorgängen ist, denn, wenn er fehlt, oder wenn seine Thätigkeit auf irgend eine Weise gestört wird, lassen sich die zersetzlichsten Flüssigkeiten, wie Weinmost u. dergl. jahrelang ohne Veränderung aufbewahren.

Die Hefe der Alkoholgährung ist organisirt (s. unten) und besteht aus Millionen kleiner, pflanzlicher Individuen, welche zu den Sprosspilzen gehören,

Ges. 11, pag. 474; s. auch HOPPE-SEYLER, ebendas. 4. pag. 810; ZULKOWSKI u. KÖNIGS, ebendaselbst 8, pag. 795. 33a) MÄRCKER, Handb. der Spiritusfabrikation. 4. Aufl. Berlin 1886. 33b) BERSCH, Die Hefe u. d. Gährungserscheinungen. 1. Thl. von Gährungschemie f. Praktiker. Berlin 1879. 33c) STAMMER, Die Branntweimbrennerei. 2. Thl. von OTTO-BIRNBAUM, Lehrb. d. ration. Praxis d. landw. Gewerbe. Braunschweig 1875. 34) SCHEIBLER, Ber. d. dtsh. chem. Ges. 1, pag. 109. 35) v. LIPPMANN, Ber. d. dtsh. chem. Ges. 17, pag. 2239. 36) SCHÜTZENBERGER, Ber. d. d. chem. Ges. 6, pag. 1477. 37) BREFELD, TRAUBE, Ber. d. d. chem. Ges. 7 u. 8, z. B. 7, pag. 872. 38) HOPPE-SEYLER, PFLÜGER's Archiv d. Physiol. 12, pag. 9. 39) M. TRAUBE, Ber. d. d. chem. Ges. 10, pag. 1984. 40) J. BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (5) 22, pag. 98. 41) LECHARTIER u. BELLAMY, Compt. rend. 75, pag. 1203; 79, pag. 949, 1006. 42) PASTEUR, Ann. chim. phys. (3) 58, pag. 340. 43) BOURQUELOT, Ber. d. d. chem. Ges. 18, Referate pag. 408, 432. 44) MÄRCKER u. NEALE, SCHEIBLER's Neue Zeitschr. f. Rübenz. Ind. 3. Bd. (1879), pag. 194, 210, 225. 45) GRIMM's deutsches Wörterbuch, IV. Abth. I, 1. Hälfte, pag. 1349, 1354. 46) ERRERA, Comptes rendus 101, pag. 253. 47) A. GIRARD, Comptes rendus 101, pag. 602.

d. h. sich durch Sprossung und nicht durch Spaltung, wie die Bacterien oder Spaltpilze, vermehren. Die bei anderen Gährungen, wie bei der Milchsäurebildung, auftretenden Organismen gehören dagegen zu den Spaltpilzen.

Gährung ist also meist Zerfall complicirter Moleküle in einfachere (oder Umwandlung in andere) mit Hilfe eines organisirten Gährungserregers oder »Fermentes«.

Gährung ist somit sehr ähnlich der Fäulniss, in welcher letzteren ähnlich wie bei jener, complicirte Stoffe, z. B. Eiweiss, Fleisch, Blut, zu Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Leucin, verschiedenen Säuren etc. zerfallen und zwar ebenfalls mit Hilfe eines organisirten Fermentes (Bacterien, Schizomyceten, Spaltpilze), welches nicht fehlen darf. In der That liegen besonders im früheren Sprachgebrauch die Ausdrücke »faulen« und »gähren« einander sehr nahe, und wird Fäulniss häufig als Gährung bezeichnet. Aber es ist der grosse Unterschied vorhanden, dass die Stoffe, welche man jetzt im Allgemeinen als der Gährung fähig bezeichnet, wie der Zucker, stickstofffrei, die der Fäulniss fähigen Stoffe, wie Fleisch, Blut, stickstoffhaltig sind, und mir scheint am einfachsten, um Verwirrung zu verhüten, und eine Trennung zwischen den so sehr ähnlichen und doch verschieden benannten Vorgängen der Gährung und Fäulniss festzustellen (s. auch 4), alle Vorgänge, in welchen stickstofffreie Stoffe sich durch die Thätigkeit organisirter Fermente umsetzen, als Gährungen aufzufassen, alle Vorgänge, in welchen stickstoffhaltige Stoffe sich auf gleiche Weise zersetzen, dagegen nicht Gährung, sondern Fäulniss zu nennen. Die oben genannte Zersetzung des Harnstoffs zu kohlenurem Ammonium gehört also nicht zu den Gährungen, sondern ist den Fäulnisserscheinungen des Fleisches zuzurechnen, wie ja ammoniakalisch gewordener Harn als »gefaulter« bezeichnet wird. Fäulniss ist also meist »Zerfall stickstoffhaltiger, organischer Stoffe zu einfacheren mit Hilfe eines organisirten Fermentes«.*)

Einige Autoren fassen den Begriff Gährung etwas weiter, so theilt A. HENNINGER (3b) die Bacterien-Gährungen (s. unten) ein in:

1. Hydratisirende Gährungen.
2. Zerlegende Gährungen.
3. Reductionsgährungen.
4. Oxydationsgährungen.

Zu 1. werden die Harnstoffgährung und die bei der Fäulniss anfänglich stattfindende Peptonisirung der Eiweissstoffe gerechnet.

Zu 2. die Milchsäuregährung.

Zu 3. die später zu betrachtenden Gährungen, mit welchen Reduction verbunden ist.

Zu 4. die Essiggährung.

Mir scheint die obige Bezeichnung sowie Trennung in Gährung und Fäulniss nach den Bestandtheilen der in Reaction befindlichen Substanzen einstweilen vorzuziehen.

*) Von den als Fäulniss bezeichneten Vorgängen muss man andere Spaltungen stickstoffhaltiger Stoffe fern halten, welche wie die Zerlegung des Amygdalins durch Emulsin, die Umwandlung von Eiweiss durch Pepsin oder Pankreasferment mit Hilfe von nicht organisirten Fermenten oder Enzymen [NÄGELI (2) belegt die letzteren mit dem Namen Ferment, während er die organisirten Gährungs- und Fäulniserreger collectiv »Hefe« nennt] zu Stande kommen (s. Fäulniss und Fermente, dieses Handwörterbuch, Bd. 4, pag. 1 u. 95).

A. Alkohol- oder Weingährung.

Wenn süsse Pflanzensäfte gähren, verschwindet die Süsse, und statt derselben tritt ein geistiger Geschmack und berausende Wirkung auf, daneben findet Aufbrausen, d. h. Gasentwicklung, statt und, wie wir jetzt wissen, zerfällt der Zucker, z. B. des Traubensaftes, hauptsächlich nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5O + 2CO_2$$

zu Alkohol und Kohlensäure.

Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$, d. h. die dem Traubenzucker (Dextrose, Glycose p. exc.) analogen sogen. Glycosen zerfallen mit wenigen Ausnahmen (z. B. Arabinose) (34, 35) bei der Gährung direkt nach obiger Gleichung, die Zuckerarten anderer Zusammensetzung, z. B. Rohrzucker (25b) und Maltose, müssen sich, wie es scheint, vorher unter Aufnahme von Wasser zu Glycosen umwandeln, worauf sie der Gährung anheimfallen.

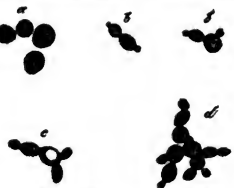
Die Glycosen zerfallen durch Gährung mit verschiedener Leichtigkeit und Schnelligkeit, so dass bei Gährung von Gemengen bald der eine, bald der andere Bestandtheil in stärkerem Verhältniss verschwindet; dieser Umstand hatte früher zu der Bezeichnung der »auswahlenden« Gährung (*fermentation elective*) geführt, ein Begriff, welcher von BOURQUELOT (43) nicht zugelassen wird.

Nachdem schon in früherer Zeit das berausende Princip als Alkohol erkannt war, wurde die Hefe 1680 von LOEWENHOEK als Haufwerk von mikroskopischen Kugeln erkannt, deren pflanzliche Natur von CAGNIARD DE LA TOUR, SCHWANN, KÜTZING, TURPIN, MITSCHERLICH u. A. studirt wurde. PASTEUR (1, 13), DE BARY (7), REES (8), BREFELD (9), HANSEN (10) u. A. vervollständigten diese Studien bis in die neueste Zeit (s. u. a. die historische Uebersicht, z. B. in 4 und 5, sowie 11, 12, 13).

Es besteht die Alkoholgahrungs-Hefe, welche früher mit verschiedenen Namen, wie *Torula*, *Cryptococcus* u. s. w. belegt wurde, aus verschiedenen Formen der von REES aufgestellten Gattung *Saccharomyces* (REES), so ist die gewonlichste Art, welche bei der Gährung von Malzmaischen sowie der Würzen der Bierbrauer beobachtet wird, *Saccharomyces Cerevisiae* (Fig. 127) (über Ober- und Unterhefe s. unten), bei der Gährung des Traubentrostes sind verschiedene ähnliche Formen beobachtet worden

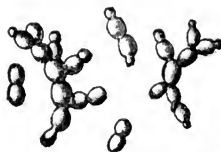
(Fig. 128, 129, 130), wie *Saccharomyces ellipsoideus*, *S. exiguus*, *S.*

Pastorianus, *S. conglomeratus*, *S. apiculatus* oder *Carpozyma apiculatum*, (ENGEI.)



Saccharomyces Cerevisiae. (Ch. 127.)

a Einzelne Hefekugelchen von obergahrigem Bier. b Sprossende Hefe. c, d Sprossverbande, besonders in obergahrigter Hefe.



Saccharomyces ellipsoideus. (Ch. 128.)



Saccharomyces Pastorianus. (Ch. 129.)



Saccharomyces apiculatus. (Ch. 130.)

(14). [HANSEN erkennt die Gattung *Carposyza* nicht an (10, pag. 442).] *S. Reesii* u. s. w., und einige dieser Formen sind hier und da auch in Bierwürzen, besonders, sobald die Gährung Mängel zeigte, beobachtet worden (10, No. 74). *S. minor* (ENGEL) ist in gährendem Brotteige beobachtet (14).

In der neuesten Zeit hat HANSEN (10) wenigstens theilweise die von KOCH eingeführten Methoden der Züchtung von Mikroorganismen auf sterilisirten gelatinirenden Nährböden auf die Hefe angewandt, indem er letztere auf und in Unterlagen aus Gelatine und Bierwürze cultivirte, und bewiesen, dass die (besonders von REES aufgestellten) verschiedenen Hefearten von einander differente, in vielen Generationen constant bleibende Formen liefern, welche z. Th. die Gährung oder die entstehenden Produkte verschieden beeinflussen. Ob es wirklich von einander verschiedene Hefespecies giebt, lässt HANSEN unentschieden (10, No. 79).

Nach der Meinung von BREFELD (9, H. 5, pag. 178) sind die *Saccharomyces*-Arten Conidien von Pilzen, welche besonders den Brandpilzen nahe stehen, jedoch bis jetzt noch nicht näher als solche bekannt sind. BREFELD stützt sich hierbei darauf, dass die der Hefe sehr ähnlich aussehenden Conidien jener Brandpilze sich in Nährlösungen durch Sprossung, also ganz ähnlich, wie es bei der Hefe der Fall ist, vermehren.

Die Hefearten bestehen, wie angegeben, aus Partikelchen von rundlich ovaler oder auch mehr in die Länge gezogener Gestalt, je nach den verschiedenen Arten von 0.002—0.006 Millim. Breite und bei einzelnen Arten, besonders *S. Pastorianus*, von relativ bedeutender Länge (5).

Die Partikelchen sind im Innern nicht gleichförmig, da in dem die Hauptmasse bildenden Protoplasma mit wässriger Flüssigkeit angefüllte Partien, die Vacuolen, sich zeigen.

Auf die gewöhnliche Art, d. h. in Zucker haltenden Flüssigkeiten, vermehrt sich die Hefe durch Sprossung, indem sich ein Auswuchs bildet, der sich allmählich vergrößert und zu einer neuen Zelle auswächst, worauf sowohl an der ursprünglichen Mutterzelle als auch an der Tochterzelle sich neue Auswüchse zu weiteren Zellen umbilden, und auf diese Weise aus einer Zelle ganze Colonien entstehen. Diese Conglomerate bleiben



(Ch. 131.) *Saccharomyces Cerevisiae*.
Sprossende Hefe.

entweder zusammen oder sie zerfallen schnell zu einzelnen Zellen.

Wenn Hefe nicht in Flüssigkeiten untergetaucht, sondern mit grosser Oberfläche in feuchter Atmosphäre [auf Kartoffeln oder Mohrrüben, besser in feuchten Kammern für sich oder am passendsten auf Nährgelatine (7, 9, 10)] der Luft ausgesetzt ist, verhält sie sich anders, als oben beschrieben wurde, denn sie vermehrt sich auf diese Weise, wenn der Ernährungszustand nicht mehr günstig ist (7b, pag. 290), nicht durch Sprossung, sondern es bilden sich dann durch Theilung des Protoplasma in 2—4 (oder 5) Partien im Innern der Zelle 2—4 neue, runde Organismen oder Sporen (Ascosporen) aus, welche, in Zuckerlösung gebracht, nach dem Platzen der Membran der Mutterzelle sich durch gewöhnliche Sprossung vermehren. Besonders bei *S. Pastorianus*, *S. ellipsoideus* u. s. w. ist diese Vermehrung durch Sporen leicht zu beobachten, aber auch, wenn auch langsamer, bei *S. cerevisiae*. Die Bildung der Ascosporen tritt bei verschiedenen *Saccharomyces*-Arten in verschiedenen Temperaturen auf.



Saccharomyces ellipsoideus. Sporenbildung. *S. ellipsoideus* u. s. w. ist diese Vermehrung durch Sporen leicht zu beobachten, aber auch, wenn auch langsamer, bei *S. cerevisiae*. Die Bildung der Ascosporen tritt bei verschiedenen *Saccharomyces*-Arten in verschiedenen Temperaturen auf.

In den Brauereien unterscheidet man 2 Arten Hefe, Oberhefe und Unterhefe, erstere bewirkt schnellere Zersetzung des Zuckers als letztere und wirkt besonders in etwas höherer Temperatur (15—20° C.) als letztere (3—6° C.). Wie der Name anzeigt, begiebt sich die Oberhefe besonders an die Oberfläche der gährenden Flüssigkeiten, während die Unterhefe mehr auf dem Boden der Gefäße bleibt; es rührt dies daher, dass die einzelnen Zellen der Oberhefe sich nach ihrer Entstehung aus den Mutterzellen nicht sofort von den letzteren trennen, sondern noch eine Zeit lang zusammenbleiben, und dass die entwickelte Kohlensäure, welche sich nicht augenblicklich losreißt, im Stande ist, diese Sprossverbande an die Oberfläche zu führen. Die Unterhefe zerfällt dagegen sehr bald in einzelne Zellen, welche nicht durch anhaftende Kohlensäure gehoben werden.

Die Oberhefe dient in Deutschland zur Herstellung der rasch zu verbrauchenden obergahrigens Biere, die Unterhefe zur Herstellung der Lagerbiere. In England, Belgien u. s. w. wird viel Oberhefe zur Bierbereitung benutzt. In der Spiritusbrennerei wird nur Oberhefe benutzt. Oberhefe wird in der Bäckerei benutzt, indem sie, dem zuckerhaltenden Mehlteige beigemischt, Entwicklung von Kohlensäure und blasiges Auftreiben, somit Lockerwerden des Teiges veranlasst.

In kälteren Flüssigkeiten cultivirt, scheint Oberhefe sich in Unterhefe und in wärmeren Flüssigkeiten letztere sich in Oberhefe zu verwandeln, doch möchte die Frage der Verschiedenheit von Ober- und Unterhefe noch nicht ganz bestimmt entschieden sein.

Die Hefe vermehrt sich (27) auf ihr vielfaches während der Gährung; zwar sind bei Culturen im Kleinen nur wenige Procente des zugleich gebildeten Alkohols an Hefe gewonnen worden, z. B. 1—3%, bei Culturen im Grossen (zur Herstellung von Presshefe), bei welchen durch reichlichen Zusatz von Malz, richtigen Säuregehalt der Gährmischung etc. für die besten Lebensbedingungen der Hefe gesorgt wird, sind jedoch Zahlen, wie 1 Th. ursprüngliche Hefe zu 9·3—15·7 Thle. geernteter Hefe (33a, pag. 502) gefunden worden (15), und nach LIEBIG (20, pag. 22) vermehrt sich in der Brauerei die Hefe während einer Gahrungsperiode auf das 18—20fache. Meist findet man die Zahlen 1:6 oder 1:7 angegeben. Nach MÄRCKER (33a, pag. 502) hängt die Quantität der gebildeten Hefe durchaus nicht mit der Menge des im Hefegute vergohrenen Zuckers zusammen.

Die Hefe enthält die allgemeinen Bestandtheile der Pflanzen, sie lässt beim Verbrennen Asche zurück, welche aus Phosphaten und Sulfaten, besonders des Kaliums und Magnesiums, weniger des Calciums besteht.

Die organische Substanz der Hefe ist mehrfach analysirt worden; auf aschefreie Hefe berechnet haben sich ziemlich wechselnde Zahlen ergeben, je nachdem die Hefe in wohl mit Nährstoffen versehenen Flüssigkeiten sich entwickelt hatte und in gutem Ernährungszustand sich befand, oder andererseits durch den Aufenthalt in ungeeigneten Flüssigkeiten geschwächt und ausgesogen war. Besonders der Stickstoffgehalt schwankt bedeutend (von 7—15%) — Als Beispiel mögen 2 Analysen von SCHLOSSBERGER (16) angeführt werden:

Obergahriges Hefe		Untergahriges Hefe	
C	49·9%	C	48·0%
H	6·6%	H	6·5%
N	12·1%	N	9·8%
O	31·4%	O	35·7%
	<hr/>		<hr/>
	100·0%		100·0%
Asche	2·5%	Asche	3·5%

In Weinhefe fand KULISCH (46) 3·5% Stickstoff.

Früher haben MITSCHERLICH, SCHLOSSBERGER, PASTEUR u. A., in neuerer Zeit besonders AD. MAYER (4, 17), ferner auch NÄGELI und LÖW (18) sich mit den näheren Bestandtheilen der Hefe beschäftigt und Cellulose oder wenigstens eine der gewöhnlichen Cellulose sehr nahe stehende Substanz (Pilzcellulose nach NÄGELI und LÖW), welche bei langem Kochen mit Wasser sich allmählich theilweise zu Schleim löst, darin gefunden. PASTEUR (13, pag. 412) hat meist 18·5% einer beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker übergehenden Cellulose, PAYEN gegen 30%, NÄGELI und LÖW in jungen Zellen wenig mehr als 20% Cellulose (und Pilzschleim), in älteren Zellen 37% gefunden. ERRERA (46) hat aus Hefe Glycogen isolirt. Die Proteinstoffe der Hefe sind zum geringeren Theil in Alkohol löslich und peptonartig, zum grösseren Theil in Alkohol unlöslich. Ausserdem sind Bernsteinsäure, Leucin, Glycerin, Cholesterin und verschiedene Fette gefunden worden, ferner kann man ein stickstoffhaltiges Ferment, das Invertin, welches Rohrzucker invertirt, ohne ihn in Gährung zu versetzen, isoliren, indem man mit Wasser oder Glycerin auszieht (31, 32).

Da Hefe chlorophyllfrei ist, assimilirte sie nicht wie die höheren Pflanzen Kohlenstoff aus der Kohlensäure der Luft, wohl aber zeigt sie in hohem Maasse die zweite Lebenserscheinung der Pflanzen, die Athmung, denn sie nimmt Sauerstoff mit grosser Energie auf, und aus lufthaltigen Gefässen, in welchen Hefe mit etwas zuckerhaltiger Nährlösung sich befindet, verschwindet in kurzer Zeit jede Spur Sauerstoff, z. B. (36) [s. Discussion zwischen BREFELD und TRAUBE (37)].

Wenn Hefebrei ohne Zucker längere Zeit sich selbst überlassen bleibt, erleidet er zuerst die sogen. Selbstgährung, indem er erweicht und sich verflüssigt, und nach und nach tritt ausgesprochene Fäulniss ein. In solcher erweichten Hefe haben BÉCHAMP, SCHÜTZENBERGER, AL. MÜLLER (19), NÄGELI und LÖW (18) u. A. Alkohol und Kohlensäure, ferner aber auch Essigsäure, lösliche Proteinstoffe, Leucin, Tyrosin, Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Milchsäure, Trimethylamin etc. nachgewiesen. Diese Stoffe sind z. Th. durch die Thätigkeit der Fäulnissorganismen (Schizomyceten, Spaltpilze) entstanden.

Ueber die näheren Vorgänge und die inneren Ursachen der Gährung ist viel geschrieben worden. Früher begnügte man sich mit der Thatsache, dass die Hefe durch ihre Gegenwart wirkt, höchstens wurde die Hefethätigkeit als durch »Contact« bewirkt oder aber als »katalytische Kraft« bezeichnet. Die Hefe zerlegt den Zucker nur bei unmittelbarer Berührung [höchstens, wie NÄGELI (2, pag. 48) meint, auf $\frac{1}{50}$ Millim. weit ausserhalb der Hefezelle], folglich stellt, wenn die Hefe in eine poröse Haut wie Pergamentpapier oder thierische Blase eingehüllt in die Zuckerlösung gebracht wird, sich nur innerhalb des Diaphragma Gährung ein.

LIEBIG hatte auf die Beobachtung, dass die Hefe bei Abwesenheit von Zucker sich selbst überlassen (s. o. Selbstgährung) Alkohol und Kohlensäure bildet, die Meinung gegründet, dass die Hefe diese ihr eigene Zersetzung auf den Zucker der gährenden Flüssigkeit überträgt, und in einer 1878 erschienenen Abhandlung (20, pag. 6) angedeutet, dass die Hefe den Stoff, welcher eigentlich die Gährung erregt (das specielle Ferment) erst bereiten möge. NÄGELI sieht in dem Eintreten der Gährung die Uebertragung von Bewegungszuständen der Moleküle in dem Plasma der Hefe auf das Gährmaterial (2, pag. 29), s. auch DUMAS (15).

BAEYER (21) erklärt die Umsetzungen des Zuckers in der Gährung durch abwechselndes Abspalten und Wiederanlagern von H und OH des Zuckers, so dass sich die Hydroxylgruppen an einigen Kohlenstoffatomen, der Wasserstoff

an anderen concentriren, und die ersteren Kohlenstoffatome zuletzt Kohlensäure [$C(OH)_4 = CO_2 + 2H_2O$], die letzteren Alkohol liefern. Solche Reactionen, welche man direkt als Hydroxylwanderungen auffassen kann, scheinen vielfach vorzukommen, und HOPPE-SEYLER (38), sowie M. TRAUBE (39) acceptiren diese Anschauung in besonderen Gahrungstheorien, indem z. B. HOPPE-SEYLER »Wanderung von Sauerstoffatomen nach dem einen Ende der Moleküle bei gleichzeitiger Reduction der andern Seite desselben« annimmt.

Nach PASTEUR (13) ist die Hefe im Stande, ihr lebhaftes Bedürfniss nach Sauerstoff nicht nur aus der Atmosphère zu decken, sondern auch dem Zucker etwas Sauerstoff zu entziehen und auf diese Weise den Bau des Zuckermolekules zu stören oder zum Zerfall zu bringen, so dass der Zucker sich zu Kohlensäure und Alkohol zersetzt.

Nach PASTEUR findet die Zerlegung des Zuckers mit dem Wachstum der Hefe ungefähr gleichlaufend statt, und nach P. ist das Leben der Hefe unzertrennlich von der Gahrungserregung, und letztere eine Function der normalen Lebensvegetation der Hefe.

Diesen zuletzt genannten Anschauungen P.'s trat BREFELD (9b) 1873 sehr energisch entgegen, indem er behauptete, dass die Gährung der Zuckerlösung und das Wachstum der darin befindlichen Hefe nicht gleichlaufende, sondern ganz verschiedene z. Th. sogar entgegengesetzte Prozesse sind.

Wachstum sollte nach BR. nur bei reichlichem Zutritt atmosphärischen Sauerstoffs stattfinden, dafür aber dann kein Zucker zerlegt werden, bei Abschluss von Sauerstoff dagegen sollte die Hefe in einen krankhaften Zustand gerathen und in diesem lebhaft Gährung erregen, dafür aber nicht wachsen.

Bei beschränktem Sauerstoffzutritt, wie er bei jeder gewöhnlichen Garmischung, z. B. in einer offenen Flasche oder einer Gahrkube, wobei die entwickelte Kohlensäure die Luft z. Th. abhält, stattfindet, sollen beide Prozesse, Wachstum und Gährung, zugleich sich vollziehen.

Diese Angaben BR.'s haben sich nur unvollkommen bestätigt. Es ist durch verschiedene Forscher, bes. AD. MAYER (4, 17), nachgewiesen, dass auch bei lebhaftestem Sauerstoffzutritt (z. B. beim Ausbreiten von etwas Hefe und Zuckerlösung auf in der Luft befindliches Filtrirpapier) sich Alkohol und Kohlensäure bilden, und ebenso ist u. A. von PASTEUR nachgewiesen, dass auch bei völligem Luftabschluss, falls nur überhaupt Gährung stattfindet, die Hefe Gewichtszuwachs zeigt.

NÄGELI (2, pag. 74) endlich glaubt wieder Parallelismus zwischen Hefenwachstum und Gährung annehmen zu können, indem nach ihm die Gahrthatigkeit einer Zelle unter allen Umständen ihr eigenes Wachstum befördert.

Die Lebensbedingungen der Hefe sind diejenigen anderer pflanzlicher Organismen, die Hefe verlangt

1. Feuchtigkeit,
2. bestimmte Temperaturen,
3. Unorganische und organische Nährstoffe.

ad 1. In völlig lufttrocknem Zustande kann die Hefe ihre Thätigkeit nicht ausüben, sie wird jedoch kaum geschädigt, kann vielmehr, vorsichtig an der Luft getrocknet, noch nach Monaten in Zuckerlösungen lebhaft Gährung veranlassen (10, No. 19, pag. 379).

Zu hohe Concentration der Zuckerlösung hindert die Thätigkeit der Hefe, so werden 20—25 proc. Lösungen nicht mehr ganz vollstandig vergohren, und in

Lösungen von mehr als 35% findet die Gährung nur sehr unvollständig oder gar nicht mehr statt.

ad 2. Bei sehr niedriger Temperatur tritt keine Gährung ein, letztere beginnt oberhalb 0° langsam, hat bei 25—30° ihr Optimum, verlangsamt sich dann und hört bei 40—45° auf, um bei Temperaturermässigung sich wieder zu beleben. Temperaturen von 50° aufwärts unterdrücken die Gährung dauernd, indem die Hefe der Gährmischung getödtet wird. Die Askosporen sind etwas widerstandsfähiger als die durch Sprossung erzeugte Hefe, so wurde letztere in 5 Minuten bei 56° getödtet, während dies bei den Askosporen bei 66° in derselben Zeit eintrat (10, pag. 440). (Pasteurisiren von Wein und Bier durch Erhitzen auf 50—60°. Aufkochen von zu conservirenden Flüssigkeiten.) Vorsichtig eingetrocknete Hefe kann ohne erheblichen Schaden auf gegen 100° erhitzt werden.

Niedrige Temperaturen, sogar Gefrieren, bringen keine dauernde Schädigung der Hefe hervor, falls das Aufthauen der gefrorenen Hefe langsam geschieht.

ad 3. In reiner Zuckerlösung bringt eine geringe Menge Hefe nur langsame, unvollständige Gährung hervor, indem sie sich nur auf Kosten absterbender Theilchen vermehren kann. Bei Gegenwart von Nährstoffen dagegen veranlasst sie energische Gährung.

Als Nährstoffe setzt PASTEUR Asche von verbrannter Hefe nebst citronen- oder weinsaurem Ammonium oder auch Abkochungen von einer anderen Quantität Hefe zu (13, pag. 342). AD. MAYER benutzt neben den zur Pflanzenernährung dienenden Salzen (besonders Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalium und Magnesium) als Stickstoffquelle Pepsin, während Eiweiss (s. a. 13, pag. 385), Casein etc. ohne Wirkung waren.

PASTEUR giebt z. B. (13, pag. 390) folgende Vorschrift zur Herstellung einer gährenden Flüssigkeit:

100 Cbcm. Wasser,
10 Grm. Zucker,
Asche von 1 Grm. Hefe,
0·1 Grm. weinsaures Ammonium.

AD. MAYER macht z. B. folgende Angaben:

20 Cbcm. 15proc. Zuckerlösung,
0·1 Grm. saures phosphorsaures Kalium,
0·05 „ kryst. schwefelsaures Magnesium,
0·05—0·15 Grm. Pepsin.

Bei Culturen im Grossen liefern die Proteinstoffe und Salze der benutzten Materialien wie Malz, Getreide etc. die nöthigen Nährstoffe, deren Lösung durch entstandene Milchsäure oder zugesetzte Phosphorsäure befördert wird.

Eine sehr kräftig gährende Flüssigkeit stelle ich mir zu Vorlesungszwecken her, indem ich 100 Grm. Malz mit 2 Liter Wasser bei 60° C. digerire, 200 Grm. Rohr- oder Traubenzucker und nach dem Abkühlen Presshefe zusetze.

Die Gegenwart vieler anderer Stoffe schädigt die Thätigkeit der Hefe oder tödtet letztere.

Zuerst möge angeführt werden, dass die Hefe eine neutrale oder schwach säuerliche Reaction der Flüssigkeit verlangt; in alkalischen Flüssigkeiten findet keine Gährung statt, und ebenso schädigt die Gegenwart grösserer Mengen starker Säuren die Gährung.

Von sonstigen Substanzen sind recht verschiedenartige (5, pag. 141 ff.) zu melden und zwar u. a. solche, welche allgemein als Pflanzengifte oder auch

als Conservierungsmittel pflanzlicher oder thierischer Substanzen wirken, so Blausäure (20, pag. 153), Quecksilberchlorid, sowie viele Metallsalze, ferner Borsäure und Borax, schweflige Säure, salpetrige Säure, Schwefelkohlenstoff, Senföl, Phenol, Salicylsäure, Benzoesäure, Zimmtsure etc. etc., während Strychnin wenig einwirkt und Chinolin ziemlich unwirksam ist (31).

Die bei Gährung von Melasse häufiger durch Gegenwart von freien organischen Säuren wie Buttersäure und salpetriger Säure auftretenden Störungen lassen sich durch Zusatz von Kreide beseitigen (44).

Ferner ist anzuführen, dass Alkohol in größerer Menge, so auch der bei der Gährung entstehende, die Hefe beeinträchtigt und bewirkt, dass in einer gegohrenen Flüssigkeit nicht mehr als 15—17 oder 20% Alkohol sich finden können (s. z. B. 40).

Nicht nur durch *Saccharomyces* sondern auch durch andere Pilze, besonders die den Schimmelarten angehörenden *Mucor Mucedo* und *M. racemosus*, wird Gährung von Zuckerlösungen bewirkt (22. 9., pag. 1392. 9b), doch wird die Thätigkeit der *Mucor*-Hefe schon durch geringere Mengen Alkohol (2—3%) aufgehoben, während dies bei *Saccharomyces*-Gährungen erst bei größeren Mengen (15—20%) der Fall ist (Ber. 9, pag. 1352) (22).



Mucor racemosus. (Ch. 133.)

Weiter ist eine der Gährung ähnliche Zersetzung von Früchten wie Äpfeln, Birnen, Kirschen, Citronen, von fleischigen Wurzeln oder auch von Stammtheilen zu erwähnen (41, 9b), welche eintritt, wenn obige Gegenstände bei Luftabschluss längere Zeit bewahrt werden, in Folge deren der Zucker verschwindet und sich Alkohol neben einer Reihe saurer oder esterartiger Produkte bildet. Da es in den meisten Fällen dieser Gährungen nicht gelungen ist, Hefe aufzufinden, so wird wohl angenommen, dass das Protoplasma der Früchte oder der anderen Gegenstände die Eigenschaft besitzt, bei Mangel an Luft den Zucker zu zerlegen. Andere glauben aber, dass von der Oberfläche der Früchte, auf welcher die Gahrungsorganismen bekanntlich nie fehlen, etwas Hefe oder dergl. in das Innere der Früchte gedrungen sei (18, pag. 43, 44).

Oben sind als Hauptprodukte der Gährung Alkohol und Kohlensäure angegeben; wie besonders PASTEUR gefunden, entzieht sich jedoch stets ein Theil des Zuckers dieser Reaction und geht in andere Produkte über, unter diesen sind zunächst Glycerin und Bernsteinsäure zu merken (13, pag. 330. 1. 27), welche in allen gegohrenen Flüssigkeiten vorhanden sind; die Bernsteinsäure ist in größerer Menge nachzuweisen, wenn die Gährung sich längere Zeit hingezogen hat, in geringerer Menge oder gar nicht, wenn die Gährung kurz und energisch gewesen ist (28).

Nach PASTEUR wirken alte und junge Hefe verschieden; alte Hefe scheint mehr Bernsteinsäure und Glycerin zu liefern als junge. Ferner bildet die neuwachsende Hefe die in ihr enthaltenen Stoffe wie Cellulose, Proteinsubstanzen, Fett etc. ebenfalls auf Kosten des Zuckers aus.

Weiter ist der abdestillirte Alkohol von kleinen Quantitäten anderer Stoffe begleitet. Einerseits sind es Aldehyd und Acetal (23, 24), andererseits höhere Fettalkohole wie Propyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol (optisch activer α -Methylbutylalkohol und inactiver β -Methylbutylalkohol), Hexylalkohol (letzterer besonders im Spiritus aus Rubenmelasse), deren Gemenge als Fuselöl bekannt

ist, etwas Furfurol und sonstige noch z. Th. unbekannte, in den besonderen Fuselölen der Weingährung, der Kornbrennerei vorhandene Stoffe.

PASTEUR giebt die Menge Zucker, welche in der Gährung zersetzt, aber nicht in Alkohol und Kohlensäure umgewandelt wird, auf ca. 6% der vergohrenen Menge an, und in der That erhält man aus 1 Grm. Dextrose nicht die nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$ berechnete Menge Alkohol, sondern weniger (1, 25, 26) (13, pag. 340). Nach PASTEUR (13, pag. 417) liefert Hefe, welche in relativ grossen Mengen mit wenig Zucker angesetzt wird, mehr Kohlensäure, als dem Zucker entspricht.

Ferner sind in gegohrenen Flüssigkeiten häufig Mannit, Milchsäure und auch wohl Essigsäure gefunden worden, doch werden diese Stoffe keine Produkte der Alkoholgährung sein, sondern sie sind wohl durch die Wirkung anderer, die Hefe verunreinigender oder während der Gährung hinzugekommener Fermente entstanden. Die Bildung der eben genannten Stoffe lässt sich also verhüten, sobald man für Anwendung völlig reiner Hefe und Fernhaltung von Verunreinigungen während der Gährung sorgt.

Zu letzterem Zwecke schliesst man die Gefässe, in welchen sich gährende Flüssigkeiten befinden, möglichst vom Zutritt etwa verunreinigter Luft ab, indem man sie mit Stöpseln versieht, durch welche ausserhalb nach unten gebogene in Wasser mündende Röhren oder Röhren, welche mit reiner Watte verschlossen sind, passiren (sogen. Gährspunde (29) s. a. die von PASTEUR (1b, 30) vorgeschlagenen grossen Gährbottiche mit Baumwollverschluss).

In der Gährung wird viel Wärme entwickelt, so dass die Temperatur der gährenden Flüssigkeit nicht unbedeutend wächst, z. B. von 23.7° auf 33.7° (25) in einer Gährmischung von 21400 Liter mit 2559 Kilo Rohrzucker, woraus DUBRUNFAUT (25a) 339450 Cal. berechnet; NÄGELI berechnet (2, pag. 61) für das Kilo Rohrzucker 146.6 Cal. Diese Wärme entsteht dadurch, dass die Wärmetönung der entstehenden Produkte (Alkohol, Kohlensäure) geringer ist als diejenige des Zuckers.

Industriell (33) wird Gährung vielfach angewandt, und von Alters her werden überall gegohrene Getränke oder Alkohol haltende Flüssigkeiten hergestellt, aus welchen man durch Destillation schwächeren, stärkeren oder auch wasserfreien Alkohol erhält (s. Alkohol, Handwörterbuch Bd. 1, pag. 69).

Man benutzt direct zuckerhaltendes Material wie Traubensaft (Wein, durch dessen Destillation Weingeist, Cognac gewonnen wird), Fruchtsäfte verschiedener Art (Kirschwein, Pflaumenschnaps), Honig (Meth), Rübenmelasse (Rübenspiritus), Rohzuckermelasse (Rum), oder aber man stellt sich vor der Einleitung der Gährung erst zuckerhaltende Flüssigkeiten mit Hülfe anderer Substanzen, welche verschiedene Kohlenhydrate (besonders Stärke) enthalten, her, indem man die betreffenden Rohmaterialien mit Substanzen zusammenbringt, welche die Stärke in Zucker umwandeln. Diese Umwandlung kann mit Hülfe von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure bewirkt werden, geschieht aber fast allgemein mittelst des Fermentes (s. Handwörterbuch Bd. 4, pag. 103), welches in gekeimter Gerste (Malz) enthalten ist und Diastase genannt wird. So wird Bier durch Gährung einer aus Malz allein erhaltenen, zuckerhaltigen Lösung hergestellt, und der Spiritus des Handels wird bereitet, indem Kartoffeln, Roggen und anderes Getreide, Mais, Reis mit Malz behandelt werden, so dass die Stärke sich unter Umwandlung in Zucker (genauer gesagt in Dextrin und Maltose) auflöst, worauf man Hefe zusetzt, nach beendeter Gährung den Alkohol abdestillirt und durch erneute

Destillation in reinem, möglichst wasserfreiem Zustande als starken (bis 96proc.) Spiritus gewinnt (33).

Bei den Gährungen in offenen Bottichen, wie sie vielfach ausgeführt werden, hindert die stürmisch sich entwickelnde Kohlensäure in etwas die Beruhung der Flüssigkeitsoberflächen mit Luft und ihren Verunreinigungen. Bei den Gährungen im grossen beträgt der thatsächlich erhaltene Alkohol meist kaum 85—90% der Quantität, welche nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_5O$ aus dem in der Gährung verschwundenen Zucker entstehen kann (Reinlichkeitsziffer MÄRCKER's 33a).

Ueber Brotgahrung und Alkohol im Brote s. u. a. A. GIRARD (47).

B. Milchsäure-Gährung.*)

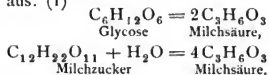
Unter obigem Namen versteht man das freiwillige Sauerwerden von Milch, Fruchtsäften, Rübensaft, von Sauerkraut und vielen anderen vegetabilischen Stoffen wie Gras, Maisblattern, Rubenschnitzeln u. s. w.

- * 1) SCHÜTZENBERGER, Gahrungerscheinungen, Uebersetzung Leipzig 1876, pag. 170. 2) FLÜGGE, Fermente und Mikroparasiten, pag. 222. 3a) A. GAUTIER, Etude sur les fermentations. Paris 1869. 3b) W. ZOFF, Die Spaltpilze. Separatabdruck a. d. Encyklop. d. Wissensch. 1883, pag. 51—52. Abbildgn. 3 Aufl. Breslau 1885. 4) PASTEUR, Ann. Ch. Phys. (III) 52, pag. 404. 5) HUEPPE, Untersuchgn. a. d. Kais. Gesundheitsamt. 2. Bd. 1884, pag. 309; Centralbl. f. Agric.-Chem. 1885, pag. 410. 5b) MARPMANN, Personl. Mithlgn., s. a. Arch. d. Pharm. 224, pag. 243 (1886). 6) PASTEUR, Etudes sur le vin 1873, pag. 56. 7) s. bes. HUEPPE, l. c., pag. 325, woselbst die betr. Citate. 8) Jahresber. d. Vers.-Stat. Tisis 1881, pag. 13; Centralbl. f. Agric.-Chemie 1885, pag. 408. 9) HUEPPE, l. c., Centralbl. f. Agric.-Chem., pag. 415. 10) Vorschrift z. Milchsäure-Herstellung s. BENSCH, Ann. Chem. Pharm. 61, pag. 174. 11) MALY, Ber. d. d. ch. Ges. 7, pag. 1568; s. übrigens Ann. Chem. Pharm. 173, pag. 270. 12) HILGER, Ann. Chem. Pharm. 160, pag. 336. 13) SCHÜTZENBERGER, l. c., pag. 183. 14) PASTEUR, Compt. rend. 52, pag. 344; FLÜGGE, l. c., pag. 119, wie Citate von COHN, v. TIEGHEM, TRECUL u. A.; FITZ, Ber. d. d. ch. Ges. 17, pag. 1192; PRAZMOWSKI, Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte u. Fermentwirkung einiger Bacterienarten. Inaug.-Dissert. Leipzig 1880. 15) FITZ, Ber. d. d. ch. Ges. 15, pag. 870. 16) PRAZMOWSKI, l. c., pag. 30. 17) FITZ, Ber. d. d. ch. Ges. 11, pag. 53; HUEPPE, Methoden der Bacterienforschung. Wiesbaden 1885, pag. 74, 75; PRAZMOWSKI, l. c., pag. 30. 18) NOLLNER, Ann. Chem. Pharm. 38, pag. 299. 19) NICKLES, Ann. Chem. Pharm. 61, pag. 343. 20) DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC, Compt. rend. 25, pag. 781. 21) LIMPRICHT u. v. USLAR, Ann. Chem. Pharm. 94, pag. 330. 22) FITZ, Ber. d. d. ch. Ges. 12, pag. 479. 23) PASTEUR, Compt. rend. 46, pag. 615. 24) BÉCHAMP, Compt. rend. 63, pag. 451; 70, pag. 914. 25) FITZ, Ber. d. d. ch. Ges. 11, pag. 1896; 12, pag. 479. 26) STRECKER, Ann. Chem. Pharm. 92, pag. 80. 27) FITZ, Ber. d. d. ch. Ges. 9, pag. 1348; 12, pag. 480. 28) FITZ, l. c. 9, pag. 1348. 29) FITZ, l. c. 15, pag. 875. 30) FITZ, l. c. 10, pag. 277. 31) BERTHELOT, Ann. Ch. Phys. (III) 50, pag. 322. 32) DES-SAIGNES, Ann. Ch. Ph. 70, pag. 102. 33) LIEBIG, Ann. Ch. Ph. 70, pag. 104. 34) FITZ, Ber. d. d. ch. Ges. 9, pag. 54, 1896. 35) PIRIA, Ann. Chem. Pharm. 68, pag. 343. 36) F. KÖNIG, Ber. d. d. ch. Ges. 14, pag. 211; 15, pag. 172. 37) PASTEUR, Etudes sur le vin, pag. 57. 38) SCHÜTZENBERGER, l. c., pag. 169. 39) DURIN, Compt. rend. 83, pag. 128; Chem. Centralbl. 1876, pag. 663. 40) v. TIEGHEM, Annales des sciences natur. (VI) 7, pag. 180 (1878). 41) SCHEIBLER, Zeitschr. d. Ver. f. d. Rubenzucker-Ind. d. d. R. 24, pag. 309. 42) BORSCHTSCHOW, Zeitschr. d. Ver. f. d. Rubenzucker-Ind. d. d. R. 26, pag. 738. 43) FELTZ, Centralbl. f. Agr. Ch. 1878, pag. 699; CIENKOWSKI, Zeitschr. d. Ver. f. d. Rubenzucker-Ind. d. d. R. 1878, pag. 1017. 44) BÉCHAMP, Compt. rend. 93, pag. 78. 45) MONOYER, Thèse sur les fermentations. Strassburg 1862, pag. 61. 46) TILLEY u. MACLOGAN, Phil. Magaz. (1846) 28, pag. 12. 47) KIRCHER, Ann. Chem. Pharm. 31, pag. 337. 48) BRÜNING, Ann. Ch. Ph. 104, pag. 194. 49) PERSONNE, Compt. rend. 36, pag. 197. 50) BUNGE, Ber. d. d. ch. Ges. 14, pag. 2074. 51) SCHEIBLER, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzucker-Ind. d. d. R. 24, pag. 309. 52) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (III) 50, pag. 322. 53) BOEHM, Ber. d. d.

Diese Gährung unterscheidet sich von der Essiggährung (s. u.) dadurch, dass sie, wenigstens wenn sie eingeleitet ist, ohne Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs stattfindet und keine Oxydationswirkung einschliesst, ferner, dass sie den Zucker direct und nicht erst wie bei der Essigbildung den vorher aus dem Zucker entstandenen Alkohol betrifft.

Die Milchsäuregährung zerlegt die Zuckerarten und andere Kohlenhydrate, wie Stärke, Inulin, Inosit, Gummi, Pflanzenschleim etc.

Früher drückte man die stattfindende Reaction einfach durch Gleichungen wie die folgenden aus: (1)



Doch möchte der durch diese Gleichungen bezeichnete Process nicht der einzig bestehende sein, denn es findet, wenn auch unbedeutend, meistens etwas Kohlensäureentwicklung statt (2). (Uebrigens ist noch nicht erwiesen, ob in dem letzteren Falle nur Milchsäureorganismen gegenwärtig gewesen sind).

Die Milchsäuregährung wird wie die weiter unten zu beschreibenden Gährungen nicht von einer Hefe, sondern von Spaltpilzen (Schizomyceten, Bacterien) verursacht.

Diese Organismen sind noch nicht alle genügend beschrieben worden. Der in der Milch häufig vorkommende, zu den Ascomyceten gehörige Pilz, *Oidium lactis*, ist nicht die Ursache der Säuerung der Milch.

PASTEUR (4) beschreibt als Milchsäureferment eine in kleinen, in der Mitte eingeschnürten, zu je 2—4 kettenartig aneinander hängenden Gliedern wachsende, dem *Mycoderma aceti* ziemlich ähnliche, jedoch etwas grössere Bacterie, und in der That sind diese Organismen stets in saurer Milch und in milchsauer werdenen Substanzen vorhanden, doch giebt es sicher ausserdem noch eine ganze Reihe anderer Spaltpilze, welche ebenfalls Säuerung zu veranlassen im Stande sind, wenn auch mit verschiedener Energie und unter verschiedenem Verhalten gegenüber den Eiweissstoffen, z. B. der Milch (5, 5b). So beschreibt auch PASTEUR einen zweiten Milchsäurepilz als Ursache des »Umschlagens« des Weins (6).

Freiwillig und ohne Ausnahme stellt sich Milchsäuregährung in der ohne besondere Vorsichtsmaassregeln bei mittlerer oder etwas erhöhter Temperatur bewahrten Milch ein, es wird die Milch sauer, und in Folge der Säuerung gerinnt das Casein.

Das Ferment kommt, wie die genauesten Untersuchungen gezeigt haben, von aussen in die Milch, denn es ist mehrfach gelungen, unter Anwendung grosser Vorsichtsmaassregeln, welche das Eindringen fremder Keime aus der Umgebung verhindern, Milch längere Zeit stüss zu halten (s. 5, pag. 325—326).

ch. Ges. 8, pag. 634, 752. 54) TAPPEINER, Ber. d. d. ch. Ges. 14, pag. 2375; 16, pag. 1734, 1740; Zeitschr. f. Biologie 1884, pag. 52; POPOFF, PFLÜGER's Arch. f. Physiol. 10, pag. 113, 129; HOPPE-SEYLER, Ber. d. d. ch. Ges. 16, pag. 122. 55) PASTEUR, Histoire du vinaigre. Paris 1868; pag. 11; Compt. rend. 54, pag. 265. 56) MAGNES-LAHENS, Journ. d. Pharm. 27, pag. 37. 57) FLÜGGE, l. c., pag. 85. 58) GRAWITZ, VIRCHOW's Arch. 70, pag. 557. 59) AD. MAYER, Gährungschemie, pag. 163; PASTEUR, Etudes sur le vin, pag. 19. 60) LIEBIG, Ann. Chem. Pharm. 153, pag. 144. 61) AD. MAYER u. W. v. KNIERIEM, Landwirthsch. Versuchsstat. 16, pag. 305. 62) LEWKOWITSCH, Ber. d. d. ch. Ges. 16, pag. 1568. 63) F. COHN, Beiträge zur Biologie d. Pflanzen, 1. Bd. 2. H., pag. 172—173. Abbild. Taf. III, Fig. 8—10. 64) SCHMIDT-MÜLHEIM, PFLÜGER's Archiv d. Physiol. 27, pag. 490; Ber. d. d. chem. Ges. 15, pag. 2631. 65) BOUTROUX, Comptes rendus 102, pag. 924.

Rüben in zerriebenen Zustand sowie Rübensaft werden leicht spontan sauer (s. Übrigens Dextrangahrung). Ueberlasst man wie in Stärkefabriken feuchte Stärke oder zerriebenes Getreide einige Zeit sich selbst, so bildet sich Milchsäure neben Buttersäure. Aus Kartoffeln, Getreide etc. mit Malz bei 60° hergestellte ssse Maischen sind bei 30–40° sehr der Milchsäuregährung unterworfen, und man muss, um letztere zu verhindern, die Flüssigkeiten möglichst rasch auf niedrige Temperaturen abkühlen.

Zerschnittener und in Fässern gekochter Weisskohl wird milchsauer und zu Sauerkraut, ebenso eingemachte Gurken, Rübenschnitzel, welche in Gruben bewahrt als Viehfutter dienen, und andere Vegetabilien, wie Mais etc., welche möglichst von der Luft abgeschlossen aufbewahrt werden (Ensilage, Sauerfutter).

Ob zum Eintritt der Milchsäuregährung Luftzutritt erforderlich ist, ist bis jetzt nicht zu entscheiden, doch ist dies nach den Versuchen u. a. von EUGLING (8) wahrscheinlich.

Bei sehr niedriger Temperatur findet keine Milchsäurebildung statt, so kann man bei 2–3° C. Milch wochenlang sss erhalten, bei 10–15°, besonders aber bei 20–30° entwickelt sich der Pilz sehr energisch, bei 35° scheint das Optimum zu sein, bei 50° ca. hört die Entwicklung auf, doch werden die Keime nicht getdtet, und sogar kurzes Aufkochen ist nicht genügend, um alle Milchsaureorganismen (Dauersporen) zu vernichten und die Milch bleibend zu conserviren, man muss entweder eine halbe Stunde lang auf 110° erhitzen, oder man muss (in geschlossenen Gefässen) 4–5 Tage hintereinander je 1 Stunde lang auf 65–70° erwärmen (9), damit so die etwa vorhandenen Dauersporen sich inzwischen entwickeln und die neu entstandenen, weniger widerstandsfähigen eigentlichen Bacterien der Temperatur erliegen. Milchsäurebildung findet nicht in alkalischen und nicht in erheblich sauren Medien statt, sodass der Vorgang bald sistirt wird, wenn man nicht die Säure neutralisirt. Bei Gegenwart von kohlensaurem Calcium, Zinkoxyd, Eisen, findet dagegen sehr reichlich Bildung von Milchsäure statt, welche dann als Lactat gewonnen wird.

Zu dem Zwecke der Einleitung einer Milchsäuregährung (10) benutzt man meist als Ferment alten Käse, als Material Rohr- oder Traubenzucker, welchen man in Wasser gelöst bei 30–35° mit dem Käse und einer grösseren Menge von Kreide einige Zeit in Berührung lässt. Es ist klar, dass in diesem Falle nothwendig eine Menge anderer Organismen aus dem Käse mit thätig sind, und ausser Milchsäure noch Buttersäure, Mannit, Alkohol, Wasserstoff etc. producirt werden, und man benutzt rationeller statt des faulen Käses nur saure Milch.

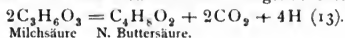
Die entstehende Milchsäure ist fast stets die inactive Aethylidenmilchsaure oder die gewöhnliche sogen. Gahrungsmilchsaure, $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$.

Zuweilen entsteht jedoch auch die optisch active sogen. Fleischmilchsäure, so nach MALY (11) einzeln beim Gähren von Traubenzucker mit Schweinmagenmucose. HILGER (12) giebt an, aus Inosit mit Käse neben Propionsäure und Buttersäure, Aethylenmilchsaure, welche beim Oxydiren in Malonsäure übergeht, gefunden zu haben.

C. Buttersäure-Gährung.

Wenn Milch, Zuckerlsungen, Pflanzenstoffe, Stärkekleister durch Zersetzung »sauer«, d. h. milchsauer geworden sind, und man sie noch einige Zeit sich selbst überlässt, gehen sie, wie der sich verstärkende Geruch anzeigt, mehr und

mehr unter Entwicklung von Wasserstoff in Buttersäure-Gährung über, und man hat wohl die stattfindende Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Milchsäure N. Buttersäure.

Als Ursache ist meist ein ziemlich grosser Stäbchen-Schizomycet (14), der *Bacillus butylicus* (*Vibrium butyrique* PASTEUR's, *Clostridium butyricum* PRAZMOWSKI's, *Bacillus amylobacter* v. TIEGHEM's) in den betreffenden Flüssigkeiten vorhanden.

Dieser *Bacillus* entwickelt sich kraftig nur unter Ausschluss der Luft (er ist *anaërobium* nach PASTEUR), während der sehr ähnliche *Bacillus subtilis*, welcher früher wohl auch für das Buttersäureferment gehalten wurde, sich bei Luftzutritt entwickelt.

Der *Bac. butylicus* ist (neben dem *Bac. subt.*) sehr verbreitet und findet sich z. B. im Heu, aus welchem man ihn sehr leicht durch Digestion mit kaltem oder warmem Wasser gewinnen kann. Er wächst am besten bei etwa 40°, bei 45–45·5° entwickelt er sich nicht mehr (15). Siedehitze tödtet ihn, die Dauersporen desselben können jedoch die Hitze des siedenden Wassers ertragen (5 Minuten, Sporen von *Bac. subtilis* sind noch resistenter), was man benutzen kann, um ihn von anderen beigemengten Organismen zu befreien, welche hierbei zu Grunde gehen (16).

Man kultivirt den *Bac. butylicus* in Lösungen, welche neben Dextrin, Zucker, aufgeschwemmter Stärke, milchsaurem Kalk etc. sehr geringe Mengen Nährsalze enthalten und sehr schwach sauer oder alkalisch sein können.

Bac. butylicus färbt sich unter Umständen mit Jod blau.

Nicht nur Milchsäure (welche aus Kohlenhydraten entstanden ist), sondern eine ganze Reihe anderer Stoffe, besonders Säuren werden von dem Buttersäurepilz unter Bildung von Buttersäure und Essigsäure zersetzt, so Glycerinsäure, Apfelsäure, Citronensäure und citronensaure Salze, z. B. der citronensaure Kalk, welchen man zum Zweck der Citronensäuregewinnung aus Citronensaft herstellt (49), Schleimsäure (17), Weinsäure u. s. w. — Ob stets derselbe *Bac. butyl.* vorhanden gewesen, ist nicht in allen Fällen genügend geprüft worden.

Aus gegohrenem weinsaurem Kalk erhielt NÖLLNER (18) ein der Propionsäure isomeres Gemenge oder eine lose Verbindung von Essigsäure und Buttersäure [s. auch NICKLES (19), DUMAS, MALAGUTI und LEBLANC (20), JAMPRICIT und v. USLAR (21)]. Nach FITZ (22) existirt die sogen. Butteressigsäure nicht, sondern ist ein Gemenge, es entsteht jedoch zuweilen wirkliche Propionsäure (s. unten).

Nach PASTEUR (23) zersetzt sich beim Gähren von Traubensäure vorzugsweise die Rechtsweinsäure unter Bildung von Buttersäure etc., während die Linksweinsäure unangegriffen bleibt und gewonnen werden kann.

Wenigstens bei den meisten der genannten Gähren entstehen neben Buttersäure nicht nur Essigsäure oder auch Ameisensäure, sondern auch höher in der Reihe stehende Säuren, wie Valeriansäure, Capronsäure u. s. w.

Andererseits tritt, wahrscheinlich unter dem Einfluss anderer Organismen (besonders z. B. des *Bacillus subtilis*), die Buttersäure in den Produkten zurück oder fehlt, um Essigsäure, Bernsteinsäure u. dergl. als Hauptprodukte entstehen zu lassen.

Eigenthümliche, den Buttersäuregähren zuzurechnende Erscheinungen hat BÉCHAMP beobachtet, als er gährungsfähige Substanzen mit Kreide gewissen Ursprungs, welche nach BÉCHAMP Organismen enthält (*Microzozyma cretae*) gemischt sich selbst überlassen hatte (24).

Analog der Buttersäuregährung könnte man auch eine Propionsäure-Gährung aufstellen, denn, so wie früher schon gelegentlich Propionsäure durch Gährthätigkeit erhalten worden ist, hat FITZ (25) mittelst verschiedener Organismen aus äpfelsaurem und milchsaurem Kalk grössere Mengen Propionsäure erhalten (s. a. STRECKER 26).

D. Verschiedene sonstige reducirende Gährungen, welche sich wahrscheinlich den Buttersäuregährungen anschliessen und durch ähnliche Organismen veranlasst werden, deren nähere Bestimmung wünschenswerth ist. Es entwickelt sich in ihnen Wasserstoff, welcher auf die ursprünglich gegenwärtigen oder auf die entstehenden Produkte Sauerstoff entziehend einwirkt. FITZ (27) schreibt diese Reductionen besonderen Gährungsorganismen zu.*)

Es sind besonders von FITZ seit einer Reihe von Jahren zahlreiche Gährungsversuche angestellt, in welchen verschiedene Stoffe wie Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcit sich zersetzen und zwar in Berührung mit besonderer aus Heuinfusum stammenden Fermentorganismen (Bacillen), welche der Verf. beschreibt (28), übrigens nicht so genau getrennt hat, wie nach dem Bekanntwerden der KOCH'schen Methoden jetzt wünschenswerth ist.

Es sind Ameisensäure, Essigsäure, Normal-Buttersäure, Capronsäure, Aethyl-, Propyl-, Butylalkohol, zuweilen Bernsteinsäure, Propionsäure, Normal-Valeriansäure [einmal Trimethylenglycol (29)] gefunden worden.

Wie stets bei Gährungen nöthig ist, hat FITZ (30) auch hier für passende Ernährung des Fermentorganismus gesorgt, z. B. auf 100 Grm. zu vergärende Substanz 0.1 Grm. phosphorsaures Kali, 0.02 schwefelsaure Magnesia, 1 Grm. schwefelsaures Ammon oder 1.6 Grm. phosphorsaures Ammon ($\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{NH}_4$) zugesetzt.

Früher schon hat BERTHELOT (31) zahlreiche Versuche über Gährung von Zuckerarten, Mannit, Dulcit, Sorbin, Glycerin angestellt, bei welchen er diese Stoffe mit stickstoffhaltigen Materien, wie Käse, Gelatine, Eiweiss, Eigelb, Pancreas und anderen animalischen Gewebstheilen, ferner Kreide oder anderen Carbonaten und Wasser längere Zeit sich selbst überliess und Alkohol, Milchsäure, Essigsäure u. s. w. erhielt, z. B. mit Mannit 13—33% Alkohol.

Auch gehört die von DESSAIGNES (32) und von LIEBIG (33) ausgeführte Gährung des äpfelsauren Kalkes, wobei neben Kohlensäure und Essigsäure Bernsteinsäure entsteht und nach FITZ (34) besondere Organismen thätig sind, zu den reducirenden Gährungen.

Ferner gehört hierher die Gährung von Asparagin (35), wobei ebenfalls Bernsteinsäure sich bildet, endlich die Gährung des weinsauren Ammons, welche F. KÖNIG (36) beschrieben hat. In Lösungen von mit Ammoniak neutralisirter Weinsäure, welchen die gewöhnlichen Nährsalze zugesetzt waren, stellt sich allmählich durch Entwicklung eines, dem *Bacterium Termo* ähnlichen Organismus gelinde Gasentwicklung ein, und neben Ameisensäure und Essigsäure entstehen unter gewissen Bedingungen ziemlich grosse Mengen Bernsteinsäure, z. B. aus 2 Kilo Weinsäure über 500 Grm. Bernsteinsäure. Letztere Säure entstand jedoch nicht bei der Gährung von weinsaurem Kalk, dagegen andere Produkte (s. o.).

*) Zu den letzteren gehören u. a. die als *Beggiatoa*-Arten bekannten Pilze, welche sich in Schwefelwässern finden und Sulfate unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefel reduciren. Ferner Organismen, welche Nitrate zu Nitriten und Ammoniak reduciren.

E. Schleimige Gährung (Mannit-Dextran-Cellulose-Gährung).

Häufig geht mit der Bildung von Milchsäure und Buttersäure Verdickung und Schleimigwerden der Flüssigkeiten Hand in Hand; so bei der Krankheit besonders des gerbstoffarmen Weissweines, welche als Zäh- oder Fettwerden bezeichnet wird, und ähnliche Consistenz, so dass die Flüssigkeit sich in Fäden ziehen lässt, nehmen zuweilen Rüben- und Fruchtsäfte an. Milch wird zuweilen schleimig und fadenziehend. PASTEUR (37) beschreibt zu Ketten vereinigte Mikrokokken als Ursache der genannten Weinkrankheit; SCHMIDT-MÜLHEIM (64) die Organismen, welche er in schleimiger Milch gefunden hat.

Nach SCHÜTZENBERGER (38) wird Bierhefe-, Stärke-, Reis-, Gerstenwasser mit Zucker versetzt leicht schleimig, und Rübenbrei bedeckt sich sogar zuweilen mit Gallertmassen, welche vielleicht aus anderen Pilzen bestehen (s. u.).

Diese Erscheinungen sind von der Milch- oder Buttersäuregährung zu trennen, doch sind sie noch nicht genügend studirt.

In den meisten Fällen sind 2 Processe zu unterscheiden, nämlich die Bildung der genannten Organismen und die Zersetzung des Kohlenhydrats unter Bildung von Mannit und Gummisubstanzen, so kann man z. B. neben Milchsäure aus krankem Wein und ebenfalls zuweilen als Nebenprodukt der Bereitung von Milchsäure Mannit gewinnen.

In Zuckersäften entwickeln sich häufig grosse Mengen einer gallertartigen Substanz, welche hauptsächlich aus Cellulose besteht oder organisirt ist. DURIN (39) hatte diesen Vorgang als Umwandlung von Zucker in sich gallertartig ausscheidende Cellulose aufgefasst, es scheint jedoch, dass, wenigstens in den meisten Fällen, Organismen dabei betheiligt sind, und zwar schnellwachsende Pilze. Diese sind unter verschiedenen Namen, besonders *Leuconostoc mesenterioïdes* v. TIEGHEM (40), oder auch der schleimigen an Froschlaich erinnernden Beschaffenheit halber als »Froschlaichsubstanz« [s. SCHEIBLER (41)] beschrieben. Es mögen jedoch verschiedene Arten unter letzterem Namen zusammengeworfen sein (42, 43). Uebrigens spricht schon PASTEUR von zwei verschiedenen Gummi-Fermenten. Zugleich wird der gegenwärtige Zucker invertirt und zu Mannit und Gummi umgewandelt. Nach BÉCHAMP (44) liefert nur der Rohrzucker Gummi, während Traubenzucker und Invertzucker nur Mannit liefern sollen. Nach PASTEUR (46) liefert eine Art der Gährung mehr Mannit, eine andere aber mehr Gummi.

Diese Gährung findet nur in neutralen Lösungen statt.

Das Gummi dieser Gährungsvorgänge ist von Verschiedenen (46—50, 52), am ausführlichsten von SCHEIBLER (51) studirt worden; SCHEIBLER hat es Dextran und BÉCHAMP später Viscose genannt. Es wird beim Kochen mit Säuren in Traubenzucker verwandelt.

F. Cellulose-Gährung.

Unter diesem Namen ist ein Vorgang bekannt, bei welchem nicht wie oben beschrieben Cellulose sich neu bildet, sondern bei welchem durch besondere Organismen die Cellulose angegriffen wird.

Bekannt ist, dass in Stümpfen unter Entwicklung von u. a. Sumpfgas (Methan) die dort lagernden Pflanzenstoffe angegriffen werden.

Aehnlich verändert sich ebenfalls Cellulose, wie sie in Kartoffeln, Rübenschnitzeln und anderen ähnlichen Substanzen sich findet, zuweilen beim Lagern, und ebenfalls gehört hierher die im Magen der Wiederkäuer und der Pferde stattfindende theilweise Auflösung der Cellulose des Futters unter Entwicklung von Kohlensäure und Sumpfgas (54), sowie von flüchtigen Fettsäuren.

In allen diesen Fällen sind Organismen (Bakterien) thätig, wie sie auch im Kloakenschlamm sich finden, und, wie die angestellten Versuche gezeigt haben, sind diese Organismen im Stande, Cellulose allmählich unter Bildung von Sumpfgas, Kohlensäure, Wasserstoff, verschiedener flüchtiger Säuren etc. anzugreifen.

G. Oxydationsgahrung. Essigsauregahrung.

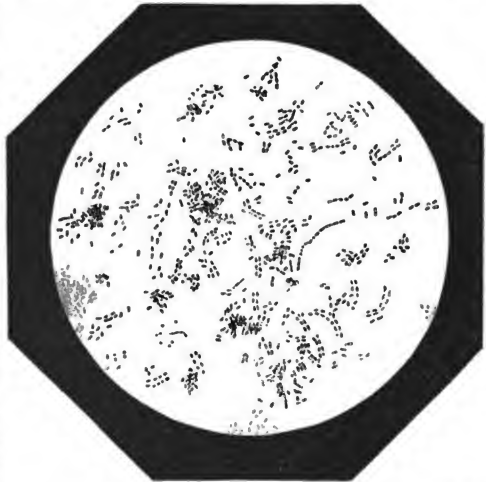
Mit weniger Recht als die früher beschriebenen Vorgänge werden zu den Gährungen Umsetzungen des Alkohols gerechnet, bei welchen das Molekül unter Aufnahme von Sauerstoff verändert und nur unter einzelnen Umständen zu Bruchstücken (in diesem Falle zu Kohlensäure und Wasser) zertheilt wird.

Die seit Jahrtausenden bekannte Bildung von Essig aus gegohrenen Geranken, welche an der Luft stehen, wird durch die Gegenwart von Pilzen veranlasst, welche im Stande sind, den Sauerstoff der Luft auf den Alkohol zu übertragen.

Schon seit Jahrhunderten hatte man beobachtet, dass auf und in sauer werdendem Bier, Wein etc. sich Bezüge, Niederschläge, gallertartige Absätze bilden, welche im Stande sind, in frische ähnliche Flüssigkeiten gebracht, die gleiche Säuerung in diesen zu veranlassen.

Diese als Pilzbildungen erkannten Begleiter der Essigbildung wurden und werden als Kahlm, Essigmutter, Essigpflanze bezeichnet.

Mit Uebergang früherer Untersuchungen (1) möge angeführt werden, dass PASTEUR (55) besonders darauf hingewiesen hat, dass die genannten Pilze meistens aus sehr kleinen, zu zweien od. mehreren rosenkranzförmig zusammenhängenden Kügelchen bestehen (*Mycoderma aceti*, PERSOON), welche sich an der Oberfläche der Flüssigkeit in Häutchen ausbreiten, untergetaucht aber absterben.

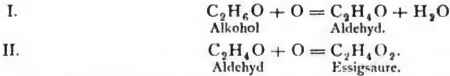


Mycoderma aceti.

(Ch. 135.)

COHN (63) beschreibt ähnliche Stäbchen, welche dem *Bacterium Termo* nahe stehen und in eine Zoogloea-Masse eingebettet die Kahlhaut bilden. ZOPF (3b) sowie HANSEN führen an, dass ausser den aus Fäden durch Zerfall entstehenden Stäbchen noch viele andere abnorme sogen. Involutionsformen vorkommen, und ZOPF giebt Abbildungen der letzteren.

Die Essigbildung kann man als in zwei Stadien vor sich gehend, ansehen:

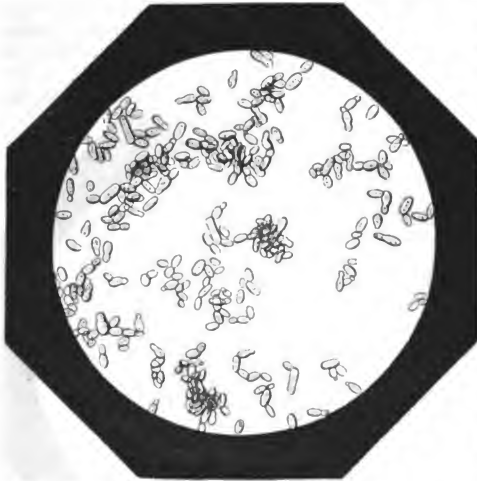


In der That entsteht, besonders wenn der Sauerstoffzutritt nicht genügend ist, Aldehyd in merkbarer Menge, und im fertigen Essig ist häufig Aldehyd nachzuweisen (56).

Wie bei jeder Oxydation, entsteht auch bei der Essigbildung eine nicht unbedeutende Quantität Wärme, und es ist diese selbstproducirte Temperaturerhöhung, welche den Luftzug durch die Fässer des Schnellessigprocesses veranlasst.

Ferner entstehen durch Wechselwirkung von Alkohol und Essigsäure Essigäther, welcher den Geschmack des entstehenden Productes beeinflusst.

Ausser diesem eigentlichen Essig- oder Kahmpilz findet sich besonders auf



(Ch. 136.)

Saccharomyces Mycoderma.

stärker alkoholischen Flüssigkeiten wie Wein eine Hefeart, *Saccharomyces Mycoderma* (57), welche als Weinblüthe, fleurs du vin (55, pag. 17), bekannt und vielleicht mit dem Soorpilz der Mundschleimhaut, *Saccharomyces albicans* (58), identisch ist. Er bildet auf der Oberfläche der betreffenden, besonders säuerlichen Flüssigkeiten, wie z. B. Wein, eine im Allgemeinen dickere gefaltete Decke als die schleierartigen Ueberzüge von *Mycoderma aceti* (58, 59).

Diese »Essighefe« oxydirt den Alkohol aber nicht wie der *Mycoderma aceti* nur zu Essigsäure, sondern vollständig zu Kohlensäure und Wasser, sodass sich nicht Säure einstellt, sondern das Essiggut (Wein, Bier etc.) schaal und geschmacksarm wird.

Ueber die bei der Essigbildung stattfindenden Vorgänge ist viel geschrieben worden; nachdem von DÖBEREINER u. A. das Thatsächliche der Bildung von Essigsäure und die stete Anwesenheit von *Mycoderma aceti* constatirt war, suchte LIEBIG (60) die Oxydation des Alkohols auf sogen. chemische Weise zu erklären, indem er den Vorgang mit der Oxydation des Alkohols unter Hülfe von Platinmohr verglich, der Ezsigpilz sollte nach Art des Platins als poröse Substanz Sauerstoff übertragend wirken und unter Umständen durch andere organische

Substanzen von grosser Oberfläche ersetzt werden können. PASTEUR (53) dagegen wies stets auf die absolute Nothwendigkeit der Gegenwart von *Mycoderma aceti* hin und fasste den Vorgang als physiologischen, an diese Pflanze gebundenen auf.

AD. MAYER und W. v. KNIERIEM (61) haben nachgewiesen, dass alles, was die Vegetation des genannten Pilzes stört, auch die Essigsbildung aufhebt, so erklärt sich die lange bekannte Beobachtung, dass die Säuerung nicht weiter als bis zu 10–13% Essigsäure geht, dadurch, dass Essigsäure von diesem Gehalte den Pilz schädigt, ebenso dass Temperaturerhöhung auf 50° die Essigsbildung aufhebt, weil sie zwar die mechanische Structur der Häute nicht verändert, aber das Leben der Pilze aufhebt. Im Gegensatz hierzu findet die Essigsäurebildung aus Alkohol mit Platinmohr und Luft bei viel höherer Temperntur und auch bei fast jeder Concentration des Alkohols statt.

So gehört die Bildung von Essigsäure aus Alkohol und Luft zu den physiologischen Lebenserscheinungen des *Mycoderma aceti*.

Zur Erzielung guter Ausbeuten von Essigsäure aus gegebenen Mengen Alkohol muss man neben Gestattung reichlichen Luftzutritts für gute Vegetationsbedingungen der Essigpilze sorgen.

Hierzu gehört erstens die Gegenwart von Nährstoffen, wie unorganische Salze, Kalk, Kali, Phosphorsäure etc., und ferner Stickstoff in Form von Ammoniak oder organischen Substanzen, welche in Flüssigkeiten, wie Bier, Wein, Malzwürze, welche man zu Essig werden lässt, stets vorhanden sind.

Zweitens gehört eine bestimmte Temperatur dazu, deren Optimum nach MAYER und v. KNIERIEM bei 20–30° liegt, sehr niedrige Temperatur ist nicht günstig, und bei 50° wird der Pilz getödtet.

Endlich gehört zu den Bedingungen des freudigen Lebens der *Mycoderma* die Gegenwart einer gewissen Menge Essigsäure, und man vermischt deshalb neu zu sauerndes »Essiggut« mit etwas Essig von einer vorhergehenden Operation, welcher zugleich das nöthige Ferment hinzubringt.

Auch reiner verdünnter Alkohol wird durch den Sauerstoff der Luft zu Essigsäure oxydirt, falls etwas Essigsäure (s. u.) und *Mycoderma aceti* vorhanden ist.

Man lässt die Oxydation und Essigsbildung in Kufen mit grosser Oberfläche (altes, langsames, sowie das neuere PASTEUR'sche Verfahren mit Spiritus-Mischung) (so bes. mit Wein, Bier etc.) oder aber auf die Weise vorgehen, dass die Mischung von Alkohol, Wasser und Essigsäure durch mit Hobelspahnen gefüllte Fässer, in welchen Luft circulirt, tropft, sodass die Flüssigkeit auf den mit *Mycoderma* imprägnirten Spahnen der Luft eine grosse Oberfläche darbietet (SCHUTZENBACH'S Schnellessigverfahren, s. Handwörterbuch, 3. Bd., pag. 623).

Als Oxydationsgahrung lässt sich die von BOUTROUX (65) beobachtete Bildung einer mit Glyconsaure isomeren oder identischen Zymoglyconsaure, $C_6H_{12}O_7$, aus Dextrose mit Hilfe von *Micrococcus oblongus* auffassen, sowie die Bildung von Oxyglyconsaure, $C_6H_{12}O_8$, aus der vorgenannten Säure.

Als Gahrungerscheinungen sind endlich wohl auch die interessanten Spaltungen optisch inactiver Substanzen in active durch die Thätigkeit von Pilzen, besonders von *Penicillium glaucum* anzusehen, z. B. die Spaltung der Traubensäure in Links- und Rechtsweinsaure (s. o.), von welchen die letztere schneller als die erstere zerstört wird, sodass Linksweinsaure schliesslich allein vorhanden ist (22), und die Spaltung der inactiven Mandelsäure, bei welcher je nach den vorhandenen Pilzorganismen Rechts- oder Links-Mandelsäure erhalten wird (62).

B. TOLLENS.

Galle*) ist das Secret der Leber, welches zum grossen Theil nicht direkt in den Darm abfliesst, sondern in der, den Wirbelthieren mit wenigen Aus-

- *) 1) PLATTNER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 51, pag. 105. 2) STRECKER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 65, pag. 1. 3) GORUP-BESANEZ, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 157, pag. 286. 4) HÜFNER, Journ. f. pr. Chem., N. F., Bd. 10, pag. 267. 5) HÜFNER, Journ. f. pr. Chem., N. F., Bd. 19, pag. 302. 6) HÜFNER, Journ. f. pr. Chem., N. F., Bd. 25, pag. 97. 7) EMICH, Monatsh. f. Chemie, Bd. 2, pag. 330. 8) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 2, pag. 330. 9) LIEBERKÜHN, CANSTAT's Jahresber. f. Pharmac. 1852, Bd. 1, pag. 52. 10) PARKE, Tübinger med.-chem. Unters. von HOPPE-SEYLER, pag. 160. 11) HÜFNER, Journ. f. pr. Chem., N. F., Bd. 19, pag. 307. 12) TAPPEINER, Ann. d. Chem. et Pharm., Bd. 194, pag. 213. 13) DEMARÇAY, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 27, pag. 289. 14) LATSCHINOFF, Ber. d. d. ch. Ges., Bd. 10, pag. 2059. 15) LATSCHINOFF, Ber. d. d. ch. Ges., Bd. 13, pag. 1914. 16) HOPPE-SEYLER, Journ. f. pr. Chem., Bd. 89, pag. 272. 17) TAPPEINER, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 6, pag. 1285. 18) BAUMSTARK, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 6, pag. 1186. 19) HÜFNER, Journ. f. pr. Chem., N. F., Bd. 19, pag. 308. 20) PETTENKOFER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 52, pag. 92. 21) BISCHOFF, Zeitschr. f. rat. Med., 3. Reihe, Bd. 21, pag. 126. 22) SCHENK, Anat. physiol. Unters., Wien 1872. 23) ADAMKIEWIcz, PFLÜGER's Archiv, Bd. 9, pag. 157, und Arch. exp. Pathol., Bd. 3, pag. 425. 24) BOGOMOLOFF, VIRCHOW-HIRSCH's Jahresber. f. 1869, Bd. 1, pag. 87. 25) DRECHSEL, Journ. f. pr. Chem., N. F., Bd. 24, pag. 44, und Bd. 27, pag. 424. 26) KÜLZ, Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1875, No. 31. 27) BERZELIUS, Thierchemie, pag. 255. 28) THEYER u. SCHLOSSER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 50, pag. 235. 29) STRECKER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 67, pag. 1. 30) FRERICHS u. STÄDELER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 132, pag. 350. 31) HOPPE-SEYLER, Chem. Centralbl. 1863, pag. 757. 32) BAUMSTARK, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 6, pag. 1377. 33) REDTENBACHER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 57, pag. 145. 34) SCHLIEPER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 58, pag. 375. 35) LATSCHINOFF, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 12, pag. 1518. 36) LATSCHINOFF, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 13, pag. 1052. 37) TAPPEINER, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch., II. Abth., 1878, Aprilheft. 38) LATSCHINOFF, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 15, pag. 713. 39) KUTSCHEROFF, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 12, pag. 2325. 40) LATSCHINOFF, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 13, pag. 1911. 41) HAMMARSTEN, Nova Acta Reg. Soc. Upsala, Ser. III. 42) EGGER, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 12, pag. 1068. 43) CLÈVE, Compt. rend., T. 91, pag. 1073; MALY's Jahresber. f. Thierchemie f. 1881, pag. 316; 1882, pag. 304. 44) HAMMARSTEN, MALY's Jahresber. f. Thierchemie f. 1878, pag. 263. 45) BAYER, Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 3, pag. 293. 46) GUNDELACH u. STRECKER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 62, pag. 205. 47) STRECKER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 70, pag. 179. 48) MARSON, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 72, pag. 317. 49) HEINTZ u. WISLICENUS, Chem. Centralbl. 1859, pag. 873. 50) OTTO, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 149, pag. 185. 51) STÄDELER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 132, pag. 323. 52) MALY, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss., Bd. 57, II. Athl., Februarheft; u. Journ. f. pr. Chem., Bd. 104, pag. 28. 53) MALY, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 175, pag. 76. 54) ETTI, MALY's Jahresber. f. Thierchemie f. 1871, pag. 233. 55) HOPPE-SEYLER, Handbuch d. physiol.-chem. Analyse, 5. Aufl., pag. 247. 56) MALY, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss., Bd. 57, II. Athl., Februarheft; u. Bd. 59, II. Athl., Aprilheft; Centralbl. f. d. med. Wiss. 1873, No. 21. 57) HEYNSIUS u. CAMPBELL, PFLÜGER's Arch., Bd. 4, pag. 497. 58) JAFFE, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868, No. 16. 59) STOKVIS, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1872, No. 50. 60) BOGOMOLOFF, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1869, pag. 529. 61) RITTER, Chem. Centralbl. 1870, pag. 277. 62) MALY, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss., Bd. 72, III. Athl., Octoberheft. 63) THUDICHEM, MALY's Jahresber. f. Thierchemie f. 1875, pag. 192. 64) EHRLICH, Centralbl. f. klin. Med. 1883, No. 45. 65) MALY, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 163, pag. 77. 65a) L. LIEBERMANN, PFLÜGER's Arch., Bd. 11, pag. 181. 66) JAFFE, VIRCHOW's Arch., Bd. 97, pag. 405. 67) JAFFE, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1871, No. 30. 68) VANLAIR u. MASIUS, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1871, No. 24. 69) BERGMANN, VOLKMANN's klin. Vorträge, No. 190. 70) DICK, Arch. f. Gynäcologie, Bd. 23. 71) HOPPE-SEYLER, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 7, pag. 1065. 72) TARCHANOFF, PFLÜGER's Arch., Bd. 9, pag. 53 u. 329. 73) STADELMANN, Arch. f. exper. Pathol., Bd. 16, pag. 221. 74) HESSE,

nahmen zukommenden, Gallenblase aufgespeichert wird. Daher versteht man unter »Galle« oft auch nur den Inhalt der Gallenblase, nennt auch wohl diese nebst ihrem Inhalt »die Galle«.

I. Aeussere Eigenschaften und chemisches Verhalten.

Der Inhalt der Gallenblase stellt beim Menschen und den grossen Hausäugethieren eine fast klare, etwas zähe Flüssigkeit dar, von durchschnittlich bräunlich-gelber Farbe, schwachem, nicht unangenehmen aromatischen Geruch, neutraler oder meistens schwach alkalischer Reaction. Am meisten wechselnd ist von allen diesen Eigenschaften die Farbe, nicht allein wechselnd für eine Thierart, sondern auch für die Individuen. Sehr häufig ist der gelbbraunen Farbe ein grünlicher Farbenton beigemischt so dass die Gesamtfärbung sich als »olivengrün« darstellt (Rind), beim Menschen ist die Galle oft auch goldgelb und andererseits tiefbraun, die Galle mancher Thiere ist fast rein grün (Kaninchen, Schaf). Die Galle ist ausgezeichnet durch einen nie fehlenden stark bitteren Geschmack, der so intensiv ist, dass die Galle als Paradigma der Bitterkeit gilt. Geformte Bestandtheile enthält die Galle nicht, mit Ausnahme einer kleinen Beimischung von Epithelien, mit denen die Wände der Gallenblase und Gallengänge ausgekleidet sind.

Die Galle ist mit Wasser klar mischbar und ertheilt diesem die Eigenschaft zu schäumen, gerinnt beim Kochen nicht, bildet aber ähnlich der Milch beim Eindampfen auf dem Wasserbad Häute an der Oberfläche, welche nichts anderes wie eingedickte Galle darstellen und sich in Wasser klar lösen. Versetzt man die Galle mit Alkohol, so entsteht ein zäher Niederschlag von Mucin, der durch Gallenfarbstoffe gefärbt ist, die stark gefärbte alkoholische Lösung lässt sich durch Knochenkohle entfärben und liefert, bis zur bleibenden Trübung mit Aether versetzt, allmählich einen aus sternförmig gruppirten Nadeln bestehenden Niederschlag: PLATTNER'S (1) »Krystallisirte Galle«, die bei der am meisten

- Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 192, pag. 175. 75) LINDENMEYER, Jahresber. f. Chem. 1863, pag. 543. 76) WISLICENUS u. MOLDENHAUER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 146, pag. 178. 77) PLANER, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 118, pag. 26. 78) LÖBISCH, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 5, pag. 513. 79) HOPPE-SEYLER, Jahresber. f. Chem. 1863, pag. 545. 80) E. SALKOWSKI, PFLÜGER'S Arch., Bd. 6, pag. 207. 81) H. SCHIFF, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 104, pag. 330. 82) E. SCHULZE, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 5, pag. 1075. 83) E. SCHULZE, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 6, pag. 251. 84) SCHULZE u. BARBIERI, Journ. f. pr. Chem., N. F., Bd. 25, pag. 159 u. 458. 85) HESSE, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 211, pag. 283. 86) HESSE, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 192, pag. 115. 87) PASCHKIS, Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 8, pag. 356. 88) BENECKE, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 122, pag. 249. 89) RODEWALD u. REINKE, Ann. d. Chem. u. Pharm. 207, pag. 229. 90) FRERICH'S, CANSTATT'S Jahresber. f. Pharmac. 1845, pag. 347. 91) GORUP-BESANEZ, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 110, pag. 86. 92) RANKE, MALY'S Jahresber. f. Thierchem. f. 1871, pag. 217. 93) JACOBSEN, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 6, pag. 1026. 94) BISCHOFF u. LOSSEN, Zeitschr. f. rat. Med., Bd. 21, pag. 125. 95) YOUNG, Journ. of anat. and physiol., Bd. 5, pag. 158. 96) KUNKEL, PFLÜGER'S Arch., Bd. 14, pag. 353. 97) PFLÜGER, PFLÜGER'S Arch., Bd. 2, pag. 173. 98) BOGOLJUBOW, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1869, No. 42. 99) CHARLES, PFLÜGER'S Arch., Bd. 26, pag. 201. 100) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 1, pag. 137. 101) BIDDER u. SCHMIDT, Verdauungssäfte und Stoffwechsel. 1852. 102) VOIT, Beiträge zur Biologie, Jubiläumsschrift 1882. 103) RÖHMANN, PFLÜGER'S Arch., Bd. 29, pag. 509. 104) KÜHNE, Lehrbuch d. physiol. Chem. 1866, pag. 97. 105) WISTINGHAUSEN, Dorpater Dissertation. 1851. 106) MALY u. EMICH, Monatshefte f. Chem. 1883, pag. 89. 107) EMICH, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss., Bd. 91, III. Abth., pag. 15.

untersuchten Rindergalle aus einem Gemisch von glycocholsaurem und taurocholsaurem Natron besteht. Auf Zusatz von Essigsäure fällt gleichfalls Mucin aus, gemischt mit etwas Gallensäure.

Mineralsäuren fallen die Gallensäure, vorwiegend Glycocholsäure in Form einer zähen harzartigen Masse, aus, welche unter gewissen Umständen (s. weiter unten) sehr bald krystallinische Form annimmt.

Salze der schweren Metalle bewirken starkgefärbte Niederschläge, die Gallensäure und Farbstoff enthalten.

Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff nehmen beim Schütteln Farbstoff auf.

II. Bestandtheile der Galle, Darstellung und Eigenschaften derselben.

Als Typus der Galle wird den Beschreibungen durchweg die Rindergalle zu Grunde gelegt, auf welche sich stillschweigend die meisten Angaben beziehen. Wo nichts Besonders bemerkt ist, gilt dieses auch für die folgenden Angaben.

Die typischen Bestandtheile der Galle sind: Gallensäure als Alkalisalz und zwar bei Rindergalle zwei Säuren, die Glycocholsäure und Taurocholsäure, Gallenfarbstoffe, Cholesterin, Mucin; in kleineren Mengen finden sich daneben Seifen, Fette, Lecithin, Harnstoff, anorganische Salze; häufig Spuren von Kupfer. Die Galle des Menschen und der Thiere ist im Wesentlichen ebenso zusammengesetzt, nur enthält die Galle oft spezifische Gallensäuren.

1. Die Gallensäuren.

Die Rindergalle enthält zwei Gallensäuren in Form von Alkalisalzen, die Glycocholsäure und die Taurocholsäure.

Glycocholsäure (Cholsäure GMEIN'S und STRECKER'S), $N_{26}H_{43}NO_6$.

Darstellung: 1. Man versetzt die wässrige Lösung der krystallisirten Galle (s. oben) mit verdünnter Schwefelsäure bis zur starken Trübung, bringt nach 12 Stunden die inzwischen erstarrte Flüssigkeit aufs Filter, wäscht, presst ab, krystallisirt aus heissem Wasser um [STRECKER (2)]. Statt von der krystallisirten Galle auszugehen, kann man auch den alkoholischen Auszug der Galle verdunsten, den in Wasser gelösten Rückstand durch Behandlung mit Kalkmilch entfärben und die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure fallen [GORUP-BESANEZ (3)]. 2. Man fällt Rindergalle mit neutralem Bleiacetat, wäscht den grünlichgelben, grobflockigen Niederschlag, löst ihn in Alkohol und zersetzt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung giebt mit Wasser bis zur Trübung versetzt, nach 12 Stunden Glycocholsäure gemischt mit Paraglycocholsäure, welche letztere beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser unloslich zurückbleibt [STRECKER (2)]. 3. Man überschichtet die Galle in einem Cylinder mit Aether (5 Cbcm. auf 100 Cbcm. Galle) und versetzt sie unter Umrühren mit starker, reiner Salzsäure (5 Cbcm. auf 100 Cbcm. Galle); die anfangs milchige Fällung wird bald krystallinisch. Ist die Krystallisation beendet, so gießt man den Aether ab und schüttelt den Rest mit viel Wasser durch und krystallisirt aus heissem Wasser um [HUFNER (4)]. Diese Art der Darstellung gelingt jedoch nicht mit jeder Rindergalle, häufig bleibt die Fällung amorph [HUFNER (5)]. Der Grund für das Misslingen liegt nicht in dem absolut zu geringen Gehalt an Glycocholsäure, auch in eingedampfter Galle bleibt die Krystallisation oft aus [HUFNER (6)], sondern in dem relativ hohen Gehalt an Taurocholsäure, welche lösend auf Glycocholsäure wirkt [EMICH (7)]. Statt des Aethers kann man zweckmäßig Benzol anwenden [EMICH (7)].

Die Glycocholsäure bildet eine lockere, seidenartig glänzende, schneeweisse Masse, welche aus äusserst feinen, auch mikroskopisch haarfein erscheinenden, unter einander verfilzten Nadeln besteht. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser (3·3:1000), leichter in heissem (8·3:1000), leicht in Alkohol, wenig in Aether. Die alkoholische Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser und setzt nach einigem Stehen krystallisirte Säure ab, sie ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = +29\cdot0^\circ$.

Die wässrige Lösung reagirt sauer, schmeckt bitter und süßlich und treibt aus kohlensauen Alkalien Kohlensäure aus unter Bildung von Alkalisalzen. Glycocholsaures Natron, $C_{26}H_{43}NaNO_6$, enthält man durch Absättigen von Glycocholsäure mit Natriumcarbonat, Verdampfen zur Trockne, Aufnehmen in absoluten Alkohol. Versetzt man die Lösung mit Aether, so scheidet es sich nach einiger Zeit in denselben Formen wie die krystallisirte Galle aus. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, wenig löslich in Alkohol (100 Thle. lösen 3·9 Thle.). Die wässrige Lösung ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = +25·7$ [HOPPE-SEYLER (8)]. Kalium und Ammoniumsalz sind dem Natriumsalz ähnlich. Die Lösungen der glycocholsauren Alkalien schäumen beim Schütteln und sind im Stande kleine Mengen von Neutralfett klar zu lösen. Die Salze der schweren Metalle sind unlösliche, jedoch meistens in Alkohol lösliche Niederschläge, die beim Zusatz unorganischer Metallsalze zu den Lösungen der glycocholsauren Alkalien ausfallen [STRECKER (2)].

Von den Zersetzungen der Glycocholsäure ist bei weitem die wichtigste die Spaltung derselben unter Wasseraufnahme in Cholsäure und Glycocol nach der Formel $C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O = C_{24}H_{39}NO_2 + C_2H_4O_5$.

Sie erfolgt durch die Einwirkung starker Alkalien, namentlich durch mehrstündiges Kochen mit heissgesättigtem Barytwasser, langsam auch durch Fäulnisbakterien, namentlich in der Galle selbst, wenn sie längere Zeit an der Luft stehend sich selbst überlassen bleibt. Auch Mineralsäuren bewirken diese Spaltung, die Cholsäure geht dabei jedoch in ihr Anhydrid, das Dyslysin, $C_{24}H_{36}O_3$ (s. weiter unten), über.

Sonstige Zersetzungsprodukte der Glycocholsäure werden weiter unten bei der Cholsäure abgehandelt werden, es sei hier nur ein Zersetzungsprodukt erwähnt, welches noch die Elemente des Glycocols im Molekül enthält, die von STRECKER beschriebene Glycocholsäure, $C_{26}H_{41}NO_2$. Sie entsteht durch Anhydridbildung, zu der die Gallensäuren sehr geneigt sind, beim Erhitzen von Glycocholsäure auf 100° , sowie im ersten Stadium der Einwirkung von Mineralsäuren.

Der rohen Glycocholsäure, in welcher Weise sie auch aus der Galle dargestellt sein mag, ist stets in geringer Menge eine isomere Säure, die Paraglycocholsäure [STRECKER (2)] beigemischt. Sie unterscheidet sich von der Glycocholsäure durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, geht aber sehr leicht, so durch Auflösen in Alkohol und Wasserzusatz, in Glycocholsäure über. Auch in den Salzen besteht sie nicht als solche fort.

Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NSO_7$ (DEMARÇAY'S und STRECKER'S Choleinsäure).

Darstellung aus Rindergalle schwierig und wohl noch nicht vollkommen geglückt. Rindergalle wird mit neutralem Bleiacetat ausgefällt, das nur Glycocholsäure ausfällt neben Spuren von Taurocholsäure; das Filtrat fällt man fractionirt mit kleinen Mengen basischem Bleiacetat. Die ersten Antheile enthalten Gemische beider Säuren, die letzten Antheile bestehen wesentlich aus taurocholsaurem Blei. Man löst den Niederschlag in heissem Alkohol, gießt die Lösung in Wasser, sammelt und trocknet den ausgeschiedenen Niederschlag, löst wieder in Alkohol, zersetzt durch Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat zuletzt im Vacuum [LIEBERKÜHN (9)]. Besser benutzt man als Ausgangsmaterial Hundegalle, welche keine Glycocholsäure enthält. Man behandelt dieselbe so, wie bei der Darstellung der »krystallisirten Galle« angegeben, löst das erhaltene taurocholsaure Natron in Wasser, fällt daraus die Säure durch Bleiessig und Ammoniak, zerlegt den in Alkohol suspendirten Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, verdunstet das Filtrat bei sehr gelinder Wärme auf ein kleines Volumen, fällt mit grossem Ueberschuss von Aether. Der syrupartige Niederschlag verwandelt sich beim Stehen grösstentheils in feine, seidenglänzende, an der Luft schnell zerfliessende Nadeln [PARKE (10)].

Die Taurocholsäure ist äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, reagirt stark sauer und zersetzt sich leicht beim Eindampfen auf dem Wasserbad in Taurin und Cholsäure, ist überhaupt weit zersetzlicher wie die Glycocholsäure. Noch leichter, wie durch Abdampfen erfolgt die Zersetzung durch Säuren, Alkalien, Fäulnisbakterien. Bei der Zersetzung durch Säuren geht die abgespaltene Cholsäure, wie bei der Spaltung der Glycocholsäure in das Anhydrid über. Sie ist rechtsdrehend wie die Glycocholsäure. Eine eigenthümliche Einwirkung, welche der Glycocholsäure ganz abgeht, zeigt die Taurocholsäure nach MALY und EMICH (106) auf Eiweiss und Pepton. — Lösungen von Eieralbumin werden durch Taurocholsäure vollständig gefällt, so dass im Filtrat durch die empfindlichsten Reagentien (Phosphorwolframsäure) keine Trübung entsteht oder nur Spuren. Der Niederschlag enthält Taurocholsäure. Pepton und Propepton werden nicht gefällt, jedoch entstehen beim Mischen auch sehr verdünnter Lösungen äusserst feine Niederschläge, die nur aus Taurocholsäure bestehen. Ganz ähnlich dem Eiweiss verhält sich nach EMICH (107) Leimlösung, während Leimpepton nicht gefällt wird.

Die Taurocholsäure, weniger die Glycocholsäure, besitzt antiseptische Eigenschaften, die jedoch nur den freien Säuren zukommen, auch nicht sehr stark sind (MALY und EMICH 106). Die Alkalisalze sind aus der Säure durch Neutralisiren, Ueberführung in Alkohol, Fällung durch Aether krystallisirt zu erhalten.

Taurocholsäure Natron, $C_{26}H_{44}NaSO_7$, kann auch direkt aus Hundegalle nach der oben beschriebenen Methode rein erhalten werden. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, die Lösungen sind rechtsdrehend, in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = +24.5^\circ$. Die wässrige Lösung schäumt beim Schütteln, löst kleine Mengen von Neutralfett klar, anscheinend auch Cholesterin; Zusatz von Mineralsäure oder Essigsäure zu derselben, bewirkt weder Fällung noch Trübung (Unterschied von Glycocholsäure), sind beide Säuren gleichzeitig in Lösung, so fällt bei hinreichendem Gehalt an Taurocholsäure auch die Glycocholsäure auf Säurezusatz nicht mehr aus [STRECKER (2), EMICH (7)].

3. Cholsäure (Cholalsäure mancher Autoren), $C_{24}H_{40}O_6$, kommt als solche in frischer Galle nicht vor, wohl aber in gefaulter, hervorgegangen aus der Spaltung der beiden Gallensäuren.

Die Darstellung geht entweder von der Glycocholsäure oder der krystallisirten Galle oder direct von der Galle selbst aus. Die Spaltung bewirkt man entweder durch Kalilauge oder durch heissgesättigtes Barytwasser. Es entstehen so eine ganze Reihe von Methoden, von denen nur einige näher angeführt werden sollen: 1. 60 Grm. Glycocholsäure werden 16 Stunden lang mit 200 Grm. Aetzbaryt und 6 Liter Wasser gekocht, der entstandene cholsaure Baryt durch Salzsäure zersetzt [HÜFNER (11)]. 2. 1 Thl. *Fel tauri inspissatum* in 10–20 Thln. Wasser gelöst und mit 5 Thln. heissgesättigtem Barytwasser 5–7 Tage gekocht, das Filtrat mit Salzsäure und etwas Aether versetzt, wodurch die Cholsäure allmählich krystallinisch ausgefällt wird [TAPPEINER (12)]. 3. Man kocht Rindergalle mehrere Tage mit verdünnter Kalilauge, fällt mit Schwefelsäure [DEMARGAY (13)].

In jedem Falle muss die erhaltene Rohsäure gereinigt werden. Hierzu empfiehlt LATSCHINOFF (14) Auflösen der Säuren in Barytwasser, Umkrystallisiren des cholsauren Baryt aus Wasser. Um den cholsauren Baryt von beigemischten Barytsalzen der festen Fettsäuren zu befreien, behandelt man mit kaltem Alkohol von 40%, der nur cholsauren Baryt löst [LATSCHINOFF (15)]. Aus dem Barymsalz wird in jedem Fall die Säure durch Salzsäure gefällt, die Krystallisation der anfangs meistens amorph ausgeschiedenen Säure wird durch Uberschichten mit Aether befördert.

Die Cholsäure krystallisirt aus der ätherischen Lösung der amorphen

Säure beim Verdunsten wasserfrei in vierseitigen Säulen mit Pyramiden-Endflächen, aus der heissen alkoholischen Lösung mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser in quadratischen Tetraedern oder Octaedern. Die Krystalle sind luftbeständig, farblos, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Die amorphe Säure ist wachstartig, etwas löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether, fast in jedem Verhältniss in Alkohol.

Die Cholsäure löst sich leicht in Alkalilauge, treibt beim Erwärmen mit kohlensuren Alkalien Kohlensäure aus, die Alkalisalze sind leicht löslich, werden aber, wie die Seifen, aus den concentrirten Lösungen durch Ueberschuss von Alkali oder kohlensaures Alkali ölarzig, beim Erkalten krystallinisch erstarrend abgetrennt. Das Baryumsalz, $(C_{24}H_{39}O_5)_2Ba$, bildet seidenglänzende Krusten, löst sich in 30 Thln. kaltem, 23 Thln. heissem Wasser, leichter in Alkohol. Die Säure, sowie die Alkalisalze sind rechtsdrehend. In alkalischen Lösungen beträgt $[\alpha]_D$ für die wasserfreie Säure 50° , für die wasserhaltige 35° , wenn sie als Natriumsalz untersucht wird nur 31.4° [HOPPE-SEYLER (8)].

Von Verbindungen der Cholsäure sind ausserdem bekannt:

Der Methyläther, $CH_3 \cdot C_{24}H_{39}O_5$, erhalten aus dem Silbersalz und Jodmethyl [HOPPE-SEYLER (16)], krystallisirt in vierseitigen Säulen.

Der Aethyläther, $C_2H_5 \cdot C_{24}H_{39}O_5$, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die kalt gehaltene alkoholische Lösung von Cholsäure und Fällen mit Wasser [TAPPEINER (17)]. Aus dem Aethyläther erhielt BAUMSTARK (18) durch alkoholisches Ammoniak das Cholamid, $C_{24}H_{39}O_4NH_2$. Dasselbe entsteht auch beim Erhitzen von cholsaurem Ammoniak [HÜFNER (19)].

Erkennung der Gallensäuren. — Hierzu dient vor Allem die PETTENKOFER'sche (20) Gallensäurereaction. Fügt man zu einer Cholsäure, Glycocholsäure oder Taurocholsäure oder deren Salze enthaltenden wässrigen Flüssigkeit im Reagensglas ein wenig Rohrzucker, dann tropfenweise unter Umschütteln concentrirte Schwefelsäure, bis sich die anfangs ausgefallene Gallensäure wieder löst, so tritt zuerst kirschrothe, dann prächtig purpurrothe Färbung auf, die sich tagelang hält, allmählich mehr blauroth wird. Für den Ablauf der Reaction ist am günstigsten, wenn man die Mischung, je nach Umständen, durch Abkühlen oder Erwärmen auf einer Temperatur von 70° hält. Zur Unterscheidung der Glycocholsäure und der Taurocholsäure dient das allgemeine Verhalten der Säuren und vor Allem der Schwefelgehalt der letzteren.

Aehnliche Reactionen zeigen auch Oelsäure, Amylalkohol ja selbst Eiweisskörper [BISCHOFF (21), SCHENK (22), ADAMKIEWICZ (23)], jedoch wird eine wirkliche typische und charakteristische Reaction mit diesen Körpern nicht erhalten. Zur Unterscheidung haben BOGOMOLOFF (24), SCHENK (22) u. A. die Spectraleigenschaften der Lösungen herangezogen, jedoch sind die Angaben über die Lage der Absorptionsstreifen nicht ganz übereinstimmend.

Modificationen der Probe sind zahlreich angegeben: NEUKOMM empfiehlt statt Zusatz concentrirter Schwefelsäure Abdampfen mit verdünnter, BOGOMOLOFF (24) Anstellung in alkoholischer Lösung, DRECHSEL (25) statt der concentrirten Schwefelsäure, die gleichzeitig anwesende organische Substanzen leicht verkohlt und dadurch die Reaction vereitelt, syrupöse Phosphorsäure und Erwärmen. Statt des Rohrzuckers kann man auch Fruchtzucker anwenden [KÜLZ (26)].

Zersetzungsprodukte der Cholsäure.

1. Die Cholsäure ist ausserordentlich geneigt zur Bildung von Anhydriden, die selbst in der Glycocholsäure sich vollziehen kann, ehe es zur Abspaltung von Glycocolle kommt (s. oben). Die Anhydridbildung erfolgt beim Kochen mit Säuren (Salzsäure) und führt schliesslich zu einer amorphen, harzigen, in der

Wärme erweichenden Substanz, dem Dyslysin, $C_{24}H_{36}O_3$, [BERZELIUS (27), THEYER und SCHLOSSER (28), SFRECKER (29)], so benannt nach seiner Unlöslichkeit in Wasser und Alkohol, Säuren, Alkalien, Schwerlöslichkeit in Aether. Beim Kochen mit Alkalien geht das Dyslysin wieder in Cholsäure über. Als erstes Anhydrid, $C_{24}H_{38}O_4$, ist namentlich von STRECKER die Choleoidinsäure angegeben, jedoch ist ihre chemische Individualität zweifelhaft; sie ist vielleicht ein Gemisch von Cholsäure und Dyslysin.

2. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Gallensäuren in der Kälte mit starker grüner Fluorescenz oder Dichroismus; erwärmt man, lässt 24 Stunden stehen, so scheiden sich beim Eingiessen in Wasser blaugrüne Flocken aus [FRERICHS und STÄDELER (30)].

3. Beim Erhitzen schmilzt die Cholsäure (bei 195°) und giebt Wasser ab, fortgesetztes Erhitzen bis 200 oder 300° [HOPPE-SEYLER (31)] führt zur Abgabe von $7\frac{3}{8}$ Wasser und Uebergang in Dyslysin. Bei der trocknen Destillation treten nicht unangenehm riechende Produkte auf, BAUMSTARK (32) erhielt mit dem Destillat Phenolreactionen.

4. Durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure erhielt REDTENBACHER (33) unter anderen Produkten (Choleoidansäure), die gummiartige Cholesterinsäure, $C_8H_{10}O_5$, die durch gleiche Behandlung auch aus dem Cholesterin entsteht. SCHLIPER (34) erhielt diese Säure gleichfalls.

5. Am meisten studirt ist namentlich in neuerer Zeit die Einwirkung von Oxydationsmitteln und zwar von Kaliumchromat + Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und Salpetersäure, von dem Gesichtspunkt aus, dadurch vielleicht einen Einblick in die noch ganz unbekannt Constitution der Gallensäuren zu gewinnen, jedoch stimmen die Angaben der verschiedenen Autoren sehr wenig überein.

Wir folgen zunächst den Angaben von LATSCHINOFF (35, 36), welcher sich wohl am eingehendsten mit diesem Gegenstand beschäftigt hat. Als Hauptprodukt der Einwirkung von Salpetersäure oder Kaliumpermanganat erhielt L. eine der Camphersäure isomere Säure, welche er daher Cholecamphersäure nennt, von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$. Die Säure scheidet sich beim Abkühlen der heissgesättigten wässrigen Lösung in so feinen Nadeln oder Härchen aus, dass die gesammte Lösung zuweilen gallertig erstarrt, aus der heissgesättigten alkoholischen Lösung in besser ausgebildeten Krystallen (flachen Nadeln), welche bisweilen messbar sind. Ein Theil der Säure bedarf zur Lösung 6797 Thle. Wasser von 18° , 554 Thle. Wasser von 100° , 2271 Thle. Aether; leichter löst sie sich in Alkohol und zwar in wasserhaltigem mehr, als in wasserfreiem: 1 Thl. braucht $39\cdot4$ Thle. siedenden Alkohol von $44\frac{1}{2}$, $13\cdot2$ Thle. von $61\frac{1}{2}$ und $8\cdot4$ Thle. $78\frac{1}{2}$ absoluter Alkohol löst wieder etwas weniger. Die Säure hat bitteren und sauren Geschmack, ihre wässrige Lösung ist rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +56^\circ 10'$. Die Säure ist zweibasisch.

Von den Salzen, die L. in grosser Zahl dargestellt hat, ist das Baryumsalz, $C_{10}H_{14}BaO_4$, am leichtesten krystallisirt zu erhalten (in Nadeln). Man erhält es am besten, wenn man die wässrige Lösung des Salzes allmählich mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt.

Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure oder durch sechsständiges Erhitzen mit Salzsäure bei 160° geht die Cholecamphersäure z. Th. in ihr Anhydrid die Cholansäure, $C_{20}H_{28}O_6$, über, welche TAPPEINER (37) direct aus der

Cholsäure durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten hat. Auch beim Versuch Cholecamphersäure zu ätherisieren bildet sich u. A. Cholansäureäther.

Leichter noch entsteht umgekehrt Cholecamphersäure aus der Cholansäure, es genügt hierzu Kochen der Cholansäure mit einem Gemisch gleicher Theile Wasser und Salpetersäure von 1:37 spec. Gew. Hiernach ist es klar, warum TAPPEINER mit Chromsäuremischung Cholansäure, LATSCHINOFF dagegen mit Salpetersäure Cholecamphersäure erhielt.

Bei der Oxydation von Cholsäure mit Chromsäuremischung oder Kaliumpermanganat fand LATSCHINOFF neben der Cholansäure TAPPEINER's stets in geringer Menge eine isomere Säure Isocholansäure (38). Sie unterscheidet sich von der Cholansäure durch Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften der Salze.

Die Isocholansäure stellt aus Wasser krystallisirt, feine perlmutterglänzende Schüppchen dar und schmilzt ohne Zersetzung bei 239°, Cholansäure unter Bräunung bei 285°.

	Wasser	Aether	Alkohol 94%	Alkohol absolut.
1 Thl. Cholansäure erfordert zur Lösung	10693	3726	3726	39
1 Thl. Isocholansäure „ „ „	4500	550	110	110

Das Baryumsalz der Isocholansäure ist nicht nur in heissem, sondern auch in kaltem Wasser schwer löslich und wird beim Durchleiten von CO₂ nicht gefällt, während cholansaurer Baryt damit einen reichlichen Niederschlag des sauren Salzes giebt. Die Isocholansäure giebt ein charakteristisches, schwerlösliches, saures Kaliumsalz. Die sauren Salze der Isocholansäure sind nach I. nach der Formel C₂₀H₂₇RO₆ zusammengesetzt, die neutralen nach der Formel C₄₀H₅₁R₅O₁₂.

Von der Cholansäure ist nach Folgendes nach den Angaben TAPPEINER's (37) nachzutragen. Von den nach TAPPEINER bei der Oxydation der Cholsäure entstehenden Fettsäuren trennt TAPPEINER die Cholansäure durch die Löslichkeit ihres Baryumsalzes in Wasser. Zur Reinigung des Baryumsalzes dient der Umstand, dass dasselbe in heissem Wasser weniger löslich ist, wie in kaltem und sich beim Erhitzen der gesättigten Lösung zum Sieden ausscheidet. Aus dem Baryumsalz erhält man durch Zersetzen mit Salzsäure die Cholansäure in amorphen Flocken, die allmählich krystallinisch werden. Sie giebt die PETTENKOFER'sche Reaction nicht.

Die sonstigen Angaben über die Oxydationsprodukte der Cholsäure mögen hier nur kurz berichtet werden. TAPPEINER (37) erhielt bei Oxydation mit Chromsäuremischung Cholesterinsäure, C₁₂H₁₆O₇, welcher amorphe Brenzcholesterinsäure, C₁₁H₁₆O₅, beigemischt ist. Die letztere Säure lässt sich auch direkt aus der ersteren durch Erhitzen zwischen 125° und 198° unter Abspaltung von CO₂ darstellen. Das Gemisch beider Säuren ist nach TAPPEINER identisch mit der Cholesterinsäure REDTENBACHER's, C₈H₁₆O₅ (s. oben). Ferner erhielt TAPPEINER bei der Oxydation höhere fette Säuren der Reihe C_nH_{2n}O₂, unter denen Stearinsäure und Laurinsäure erkannt werden konnten. KUTSCHEROFF (39) konnte diese Angabe nicht bestätigen, ebensowenig LATSCHINOFF (40), der als Quelle derselben Verunreinigung der angewendeten Cholsäure mit den genannten Säuren aufdeckte und zeigte, dass Beimengungen von Stearinsäure zur Cholsäure sehr leicht übersehen werden können, da die Stearinsäure in ihren Eigenschaften dabei vollständig verdeckt ist.

Sonst noch als Produkte der Oxydation beschriebene Säuren sind: Dehydrocholsäure, $C_{25}H_{36}O_5$, von HAMMARSTEN (41), Bilinsäure, $C_{16}H_{22}O_6$, von EGGER (42), Biliansäure von CLÈVE, $C_{25}H_{36}O_9$, Cholsäure desselben Autors, $C_{24}H_{36}O_7$, endlich dessen Choloidansäure, $C_{16}H_{24}O_7$ (43).

Ausser den beiden beschriebenen Gallensäuren, der Glycocholsäure und Taurocholsäure kennt man eine ziemlich grosse Zahl anderer Gallensäuren, welche für eine bestimmte Thierspecies charakteristisch sind.

Für die Menschengalle hat HAMMARSTEN (44) constatirt, dass das Baryumsalz der daraus darstellbaren Glycocholsäure abweichend von dem Baryumsalz der Rinder-Glycocholsäure in kaltem Wasser kaum löslich ist. BAYER (45) fand für die aus menschlicher Galle dargestellte Cholsäure die Zusammensetzung $C_{18}H_{28}O_4 + 2 H_2O$, er benennt dieselbe Anthrocholsäure. Ihre spezifische Drehung beträgt $[\alpha]_D = +50.3$.

Die aus der Schweinegalle dargestellte Cholsäure »Hyochocholsäure« hat die Zusammensetzung $C_{25}H_{40}O_4$; sie ist in der Galle mit Taurin und Glycocoll verbunden enthalten (GUNDELACH und STRECKER (46), STRECKER (47)). In der Gänsegalle befindet sich Chenotaurocholsäure, $C_{29}H_{49}NSO_6$, welche bei der Spaltung mit Säuren Chenolcholsäure, $C_{27}H_{44}O_4$, liefert [MARSON (48), HEINTZ und WISLICENUS (49), OTTO (50)].

2. Die Gallenfarbstoffe.

Wie die Rindergalle für die Gallensäuren, so haben für die Gallenfarbstoffe fast ausschliesslich die Gallensteine des Menschen und Rindes als Ausgangspunkt der Untersuchung gedient. Nur 2 dieser Farbstoffe sind gut charakterisirt: das Bilirubin und das Biliverdin, die sonst noch angenommenen: Bilifuscin, Biliprasin und Bilihumin können hier als ungenügend charakterisirt übergangen werden.

1. Bilirubin, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, (Syn. Biliphän, Cholepyrrhin, Bilifulvin).

Darstellung: dunkelgefärbte menschliche Gallensteine werden fein gepulvert und zur Entfernung von Cholesterin wiederholt mit Aether ausgekocht, alsdann mit Alkohol, das rückständige Pulver mit verdünnter Salzsäure extrahirt, welcher den in den Gallensteinen enthaltenen Bilirubinkalk zersetzt, mit Wasser gewaschen. Der so erhaltene Rückstand wird mit Chloroform ausgekocht, die erhaltene Lösung eingeeengt und mit Alkohol versetzt, wobei das Bilirubin als amorphes Pulver ausfällt. Zur Reinigung wird es nochmals in Chloroform gelöst und durch Alkohol gefällt. Durch Verdunstenlassen der Chloroformlösung erhält man es in krystallinischem Zustand, in der Regel in Form mikroskopischer rhombischer Tafeln [STÄDELER (51)]. — Statt der menschlichen Gallensteine empfiehlt MALY (52) Gallensteine vom Rind und Schwein, die bis 40% Bilirubin als Kalkverbindung enthalten.

Das amorphe, gefällte Bilirubin bildet ein orangefarbenes, ähnlich wie Schwefelantimon gefärbte Pulver; das krystallisirte Bilirubin ist dunkelziegelroth bis rothbraun. Es ist ganz unlöslich in Wasser, sehr wenig in Aether, etwas mehr in Alkohol, leicht in Chloroform, namentlich beim Erwärmen, weniger in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol. Alle diese Lösungen haben gelbe bis bräunlich-rothe Farbe. Aeusserst leicht löst sich Bilirubin in alkalischen Flüssigkeiten unter Bildung der Verbindungen mit dem betreffenden Alkalimetall, aus diesen Lösungen wird es durch Ansäuern wieder gefällt, jedoch nur anfangs unverändert.

Durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung von Bilirubin mit Chlorcalcium erhält man Bilirubinkalk, $(C_{10}H_{17}N_2O_3)_2Ca$, als rostfarbigen flockigen Nieder-

schlag, der über Schwefelsäure getrocknet, metallisch glänzend, dunkelgrün erscheint, zerrieben jedoch ein braunrothes Pulver darstellt. Die Verbindung ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, giebt namentlich an Chloroform kein Bilirubin ab. In dieser Verbindung ist das Bilirubin in den Gallensteinen enthalten. Ebenso wie durch Chlorcalcium kann man eine ammoniakalische Bilirubinlösung auch durch Chlorbaryum, Bleiacetat, Silbernitrat fällen.

Aus der alkalischen Lösung geht das Bilirubin beim Schütteln mit Chloroform nicht in dieses über, sondern erst nach dem Ansäuern; umgekehrt lässt sich sogar der Chloroformlösung das Bilirubin durch Schütteln mit verdünnten Alkalien entziehen. — Die alkalische Lösung zieht an der Luft Sauerstoff an unter Bildung von Biliverdin.

Ausser in den Gallensteinen kommt Bilirubin noch vor in der Galle vom Menschen, Hund, Schwein, ohne dass sich diese zur Darstellung eignen. Es fehlt anscheinend in der Rindergalle. Unabhängig von der Galle und der Leber kommt Bilirubin noch vor als Umwandlungsprodukt des Blutfarbstoffes in Geweben und Flüssigkeiten des Körpers, namentlich unter pathologischen Verhältnissen. Es ist hier meistens Hämatoidin genannt worden, jedoch ist nicht jeder so bezeichnete Farbstoff Bilirubin. Häufig stimmen diese Farbstoffe mit dem Eidotter-Farbstoff, dem Lutein überein. Zur Unterscheidung kann das Verhalten der Chloroformlösung beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge dienen; nur wenn der Farbstoff dabei in die Natronlauge übergeht, handelt es sich um Bilirubin.

2. Biliverdin nach STÄDELER (51), $C_{16}H_{20}N_2O_5$, nach MALY (53), $C_{16}H_{18}N_2O_4$, entsteht aus dem Bilirubin durch Aufnahme von Sauerstoff, nach STÄDELER gleichzeitig auch von Wasser, wenn man die alkalische Lösung stehen lässt.

Darstellung: 1. Man lässt die alkalische Lösung des Bilirubin längere Zeit in flachen Gefässen an der Luft stehen, fällt dann mit Salzsäure, mischt mit Wasser, löst in Alkohol und verdunstet die alkoholische Lösung, STÄDELER (51). 2. Man trägt in die alkalische Lösung kleine Mengen Bleisuperoxyd ein, wobei sie in einigen Minuten braungrün wird, übersättigt schwach mit Essigsäure. Das ausfallende Biliverdinblei zerlegt man mit schwefelsäurehaltigem Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt in Wasser gegossen Flocken von Biliverdin, MALY (52). 3. Um Biliverdin aus der Placenta des Hundes zu gewinnen, zerkleinert man dieselbe, wäscht mit Wasser aus, extrahirt mit einer Mischung von Chloroform und Alkohol, destillirt das Filtrat, zieht den Rückstand mit kaltem Alkohol aus, filtrirt und verdunstet bei mässiger Wärme zur Trockne [ETTI (54), HOPPE-SEYLER (55)].

Das Biliverdin ist ein amorphes, dunkelgrünes Pulver, das sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Aether löst. Beim Verdampfen seiner Lösung in Eisessig erhält man grügefärbte, unvollkommene rhombische Tafeln mit abgestumpften Ecken. Ausserordentlich leicht löst es sich auch in sehr verdünnten Alkalien und fällt durch Ansäuern wieder aus. Die ammoniakalische Lösung giebt Niederschläge mit Calcium, Baryum, Bleisalzen, welche Metallverbindungen des Biliverdins darstellen. Das Biliverdin hat somit ebenso wie das Bilirubin den Charakter einer schwachen Säure.

Erkennung der Gallenfarbstoffe: a) GMELIN'sche Probe. Verschiedene Oxydationsmittel bilden, auf Gallenfarbstoffe einwirkend, eine Reihe charakteristisch auf einanderfolgender Oxydationsprodukte, welche durch intensive Färbung ausgezeichnet sind. Als Oxydationsmittel dient in der Regel die von GMELIN angegebene salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure. Die Probe wird am besten so angestellt, dass man die Salpetersäure im Reagensglas vorsichtig mit der Gallenfarbstofflösung überschichtet: es bildet sich an der Berührungsfäche der Salpetersäure mit der Gallenfarbstofflösung eine gelbrothe Zone aus, darüber

eine rothe, dann violette, dann blaue, endlich grüne. Sowohl Bilirubin als Biliverdin zeigen die Reaction. Statt dessen kann man auch die Gallenfarbstofflösungen mit der Salpetersäure durchmischen: die ganze Flüssigkeit wird dann zuerst grün, dann blau, violett, roth, gelbroth. Die Reaction verläuft jedoch oft so schnell, dass man Mühe hat, die einzelnen Farben zu sehen.

Das Endprodukt ist der gelbroth gefärbte Körper, der von MALY (56) näher untersucht und Choletelin genannt ist. Um es in grösserer Menge zu gewinnen, wird Bilirubin in Alkohol suspendirt und mit den braunrothen Dämpfen behandelt, die man beim Erhitzen von weissem Arsenik mit Salpetersäure erhält. Die erhaltene gelbrothe Lösung wird in Wasser gegossen, wobei sich das Choletelin in eisenoxydfarbigem Flecken abscheidet, die trocken ein braunrothes Pulver bilden. Seine Formel ist vermuthlich $C_{16}H_{18}N_2O_6$. Es ist nicht krystallisirbar, löslich in Alkalien, durch Säuren daraus fällbar, löslich in Chloroform, Alkohol, Aether. Die Silberverbindung stellt braune Flocken dar. Die frisch bereitete saure Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen den Linien *b* und *F* (HEYNSIUS und CAMPBELL (57)), übereinstimmend mit dem Absorptionsstreifen des Hydrobilirubin.

Vielfach hat man sich bemüht, die Zwischenprodukte der Oxydation »Cholecyanin«, »Bilipurpurin« festzuhalten, ohne dass es jedoch gelungen ist, hinreichend charakterisirte Körper darzustellen; es muss in Bezug hierauf auf die Original-Arbeiten von JAFFE (58), HEYNSIUS und CAMPBELL (59), STOKVIS (59), BOGOMOLOFF (60), RITTER (60) verwiesen werden.

Dieselben Farbenerscheinungen und auch in derselben Reihenfolge erhält man nach MALY (62), wenn man zu einer Lösung von Bilirubin in Chloroform eine Lösung von Brom in Chloroform zusetzt. Die verschiedenen Phasen der Reaction lassen sich leicht festhalten, da sie von der Quantität des zugesetzten Broms abhängen, dennoch handelt es sich dabei nach MALY um ganz andere Substanzen. Eine bromhaltige Verbindung, wahrscheinlich $C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6$, konnte MALY als schwarzblaues in Wasser unlösliches, mit dunkelblauer Farbe in Alkohol und Aether lösliches Pulver isoliren. Nach THUDICHUM (63) soll sich ein Monobrombilirubin darstellen lassen.

b) Als ausschliesslich dem Bilirubin zukommend beschreibt EHRLICH (64) folgende Reaction: versetzt man eine Lösung von Bilirubin in Chloroform mit dem gleichem Volumen einer schwachen Lösung von Diazobenzolsulfonsäure (am besten ein Gemisch von 1 Grm. Sulfanilsäure, 15 Cbcm. Salzsäure, 0.1 Grm. Natriumnitrit auf 1 Liter) und soviel Alkohol, als zur Klärung der Flüssigkeit erforderlich, so entsteht eine rothe Färbung, welche auf tropfenweisen Zusatz von concentrirter Säure durch Violett in ein intensives reines Blau übergeht. Vorsichtiger Zusatz von Natronlauge bewirkt einen rothen Ring, welcher die untere grünblaue Schicht von der oberen reinblauen trennt.

Von Derivaten der Gallenfarbstoffe ist ausser dem Endprodukt der Einwirkung salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure nur noch ein Reductionsprodukt bekannt, das Hydrobilirubin MALY's (65).

Hydrobilirubin, $C_{32}H_{40}N_4O_7$.

Darstellung: Alkalische Bilirubinlösung wird mit Natriumamalgam stehen gelassen, vom Quecksilber abgegossen und die hellbraun gewordene Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Das in dunkelbraunrothen Flocken ausgeschiedene Hydrobilirubin wird abfiltrirt, ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und nochmals mit Säure gefällt, mit Wasser gewaschen.

Getrocknet bildet das Hydrobilirubin ein dunkelrothbraunes Pulver, das sich leicht in Al-

kohol, weniger in Aether löst. Die concentrirte Lösung ist braunroth, die verdünnte rosa gefärbt. In Chloroform löst es sich in gelbrother Farbe und geht beim Schütteln der Lösung mit Alkalien in diese über. Die verdünnten Lösungen in Alkalien sind gelb und werden auf Säurezusatz roth; die ammoniakalische Lösung giebt mit Zinksalzen einen braunrothen Niederschlag. Das Hydrobilirubin hat, wie die anderen Gallenfarbstoffe den Charakter einer schwachen Säure. Die rothgefärbten sauren Lösungen zeigen bei passender Verdünnung einen scharf begrenzten Absorptionsstreifen zwischen den Linien b und F ; die ammoniakalische Lösung zeigt denselben Streifen, aber nur schwach angedeutet, er wird jedoch sofort wieder intensiv, wenn man der Lösung einen Tropfen Chlorzinklösung zusetzt. Gleichzeitig nimmt dabei die Lösung eine lebhaft grüne Fluorescenz an. — Das Hydrobilirubin zeigt die GMELIN'sche Reaction nicht direkt, aber Andeutungen davon, wenn man eine ammoniakalische oder alkoholische Lösung zur Trockne dampft und alsdann einen Tropfen Schwefelsäure und ein Körnchen Salpeter zufügt [L. LIEBERMANN (65a)].

Das Hydrobilirubin ist identisch mit dem von JAFFE (66) schon früher im Harn entdeckten Urobilin und kommt nach JAFFE auch in der Galle vor, an Menge aber jedenfalls erheblich gegen die typischen Farbstoffe zurückstehend. Es bildet sich regelmässig im Darmkanal durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den mit der Galle in den Darm gelangten Gallenfarbstoff, ist daher auch ein constanter Bestandtheil der Faeces [JAFFE (67), VANLAIR und MASIU (68)]. Auch an anderen Körperstellen kann es sich durch Reduction bilden, die aus dem grossen Reichthum des Harns an Urobilin nach inneren Blutungen hervorgeht [BERGMANN (69), DICK (70)]. — Auch Biliverdin giebt bei der Reduction Hydrobilirubin.

Was die Abstammung der Gallenfarbstoffe betrifft, so hat man von jeher dabei an den Blutfarbstoff gedacht, umso mehr, als die gallensauren Salze die Eigenschaft haben, die Blutkörperchen aufzulösen, somit den Blutfarbstoff des Blutes reactionsfähig zu machen. Die Umwandlung des Blutfarbstoff in Gallenfarbstoff innerhalb oder ausserhalb des Organismus ist der Gegenstand zahlloser Versuche gewesen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Als besonders bemerkenswerth sind in dieser Richtung folgende Angaben zu bezeichnen: 1. Nach HOPPE-SEYLER (71) entsteht beim Behandeln von Blutfarbstoff mit Zinn und Salzsäure Hydrobilirubin, kenntlich an allen seinen Eigenschaften, es ist jedoch bisher nicht gelungen, dasselbe rein darzustellen. 2. TARHANOFF (72) und HOPPE-SEYLER beobachteten nach Einführung von Hämoglobinlösung in die Blutbahn eine beträchtliche Zunahme des durch die Galle ausgeschiedenen Gallenfarbstoffes; dasselbe STADELMANN (73). Der öfters eintretenden Umwandlung von Blutfarbstoff (nach Austritt von Blut in die Gewebe) in Bilirubin, sogenanntes Hämatoïdin ist schon oben gedacht. NENCKI und SIEBER (74) stellen für die Umwandlung von Hämatin in Bilirubin auf Grund der von ihnen für das Hämatin bevorzugten Formel $C_{32}H_{32}N_4O_4Fe$ folgende Gleichung auf: $C_{32}H_{32}N_4O_4Fe + 2H_2O - Fe = C_{32}H_{36}N_4O_6$.

3. Cholesterin, $C_{25}H_{42}O$ oder $C_{26}H_{44}O$.

Zur Darstellung des Cholesterins benutzt man am besten Gallensteine des Menschen, welche meistens fast ausschliesslich aus Cholesterin bestehen. Man schliesst dabei die farbstoffhaltigen Steine aus. Die zerkleinerten Steine werden mit siedendem Alkohol oder einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt, das aus der Lösung beim Erkalten resp. Verdunsten der Lösung abgeschiedene Cholesterin wird zur Entfernung von Fetten mit alkoholischer Kalilösung gekocht, das ausgeschiedene Cholesterin abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und nochmals aus heissem Alkohol oder Alkohol-Aether umkrystallisirt.

Aus der Lösung in Benzol, Chloroform oder wasserfreiem Aether krystallisirt

das Cholesterin wasserfrei in feinen, seidenglänzenden Nadeln, aus der heissen, alkoholischen Lösung dagegen wasserhaltig, $C_{25}H_{42}O + H_2O$, in grossen, rhombischen Tafeln, die, ursprünglich durchsichtig, an trockner Luft unter theilweisem Verlust des Krystallwassers undurchsichtig werden. Der spitze Kantenwinkel der rhombischen Tafeln ist entweder $76^\circ 30'$ oder $87^\circ 30'$. Dieselben Formen zeigt das Cholesterin auch, wenn es sich in Flüssigkeiten des Körpers in fester Form suspendirt befindet, was häufig in lange stagnirenden Transsudaten etc. vorkommt. Die Krystalle sind dann nur bei mikroskopischer Untersuchung gut erkennbar, sie sind oft so dünn, dass ihre Contouren bei heller Beleuchtung gar nicht wahrnehmbar sind, sondern nur bei engem Diaphragma und zeigen oft sehr charakteristische, mangelhafte Ausbildungen.

Das Cholesterin schmilzt bei 145° , destillirt im Vacuum theilweise unzersetzt bei 360° . Es ist völlig unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, ebenso leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol. Auch die Lösungen gallensaurer und fettsaurer Alkalien lösen kleine Mengen Cholesterin auf. Das Cholesterin ist linksdrehend, $[\alpha]_D$ in ätherischer Lösung = -31.12° , in Chloroformlösung mit der Concentration zunehmend = 37.02 bis 38.63° [HESSE (74)]. — Ausser in der Galle und den Gallensteinen findet sich das Cholesterin in kleinen Mengen sehr verbreitet in thierischen Geweben und Flüssigkeiten, etwas reichlicher im Gehirn und Rückenmark.

Derivate des Cholesterin sind in grosser Anzahl bekannt.

Natriumcholesterylrat, $C_{26}H_{43}O \cdot Na$, bildet sich beim Eintragen von Natrium in eine gesättigte Lösung von Cholesterin in Petroleum [LINDENMEYER (75)]. Seidenglänzende Nadeln, die bei 150° schmelzen langsam durch Wasser, rascher durch Alkohol zersetzt werden.

Cholesterinbromid, $C_{26}H_{44}OBr_2$, bildet sich beim Eintragen von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom in eine ebensolche Lösung von Cholesterin [WISLICENUS, MOLDENHAUER (76)].

Cholesterylchlorid, $C_{26}H_{43}Cl$, aus Cholesterin und Phosphorpentachlorid in langen Nadeln erhalten, die bei 97° schmelzen [PLANER (77)].

Cholesterylacetat, $C_{26}H_{43} \cdot C_2H_3O_2$, aus Cholesterin und Acetylchlorid in kleinen Nadeln erhalten, die bei 92° schmelzen [LÖBISCH (78)].

Essigsäures Cholesterin, $C_{26}H_{44}O, C_2H_4O_2$. Löst man Cholesterin in heissem Eisessig, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer bei 110° schmelzenden, strahligen Krystallmasse von essigsäurem Cholesterin [HOPPE-SEYLER (79)]. Dieses Verhalten kann zur Erkennung des Cholesterins verwertet werden.

Ausser dem Cholesterylacetat sind noch verschiedene andere Ester des Cholesterins bekannt, von denen eine besondere Wichtigkeit dem Benzoesäureester zukommt.

Cholesterylbenzoat, $C_{26}H_{43} \cdot C_7H_5O_2$, von BERTHELOT durch Erhitzen von Cholesterin mit Benzoesäure auf 200° dargestellt. Bildet kleine Tafeln oder Blättchen, schmilzt bei $150-151^\circ$ (E. SCHULZE), ist sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

Cholesterylamin, $C_{26}H_{43} \cdot NH_2$, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Cholesterinchlorid bei 100° erhalten [LÖBISCH (78)], bildet kleine Blättchen und schmilzt bei 104° . Die geschmolzene Masse zeigt bläulich-violette Fluorescenz. In analoger Weise ist auch Cholesterinamin und -toluidin dargestellt.

Die übrigen bekannten Derivate des Cholesterins — Heptochlorcholesterin, Dinitrocholesterin, Nitrocholesterylchlorid, Trinitrocholesterin, Trioxcholesterin,

Cholestensäure, Oxycholestensäure, Dioxycholestensäure — sind von geringerem Interesse, z. Th. auch noch sehr unvollständig untersucht und können daher übergangen werden.

Erkennung des Cholesterins. — Das Cholesterin zeigt eine Reihe von charakteristischen Farbenreactionen, welche allerdings voraussetzen, dass es bereits einigermaßen rein isolirt vorliegt. Die Löslichkeitsverhältnisse des Cholesterins machen die Isolirung meistens zu einer ziemlich leichten Aufgabe; von den Fetten, welche das Cholesterin in der Regel begleiten und auch die Löslichkeitsverhältnisse im Allgemeinen theilen, ist es durch Behandlung des Gemisches mit alkoholischer Kalilauge, welche das Cholesterin unangegriffen lässt, unschwer zu trennen.

1. Löst man eine Probe Cholesterin in Chloroform, fügt das gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure hinzu und schüttelt durch, so färbt sich die Chloroformlösung schnell blutroth, dann kirschroth und purpurfarbig. Giesst man die Chloroformlösung in eine Schaal aus, so färbt sie sich bald blau, grün, endlich gelb. Die Schwefelsäure unter dem Chloroform zeigt eine deutliche grüne Fluorescenz; verdünnt man sie mit Eisessig, so erscheint die Lösung rosa bis purpurroth mit grüner Fluorescenz. Ist die Quantität des Cholesterins sehr klein, so wird die Chloroformlösung nicht roth, sondern nur citronengelb [E. SALKOWSKI (80)].

2. Auf dem Tiegeldeckel mit starker Salpetersäure abgedampft giebt Cholesterin einen gelben Rückstand, der noch warm mit Ammoniak versetzt, roth wird [H. SCHIFF (81)].

3. Dampft man eine Probe Cholesterin mit starker eisenchloridhaltiger Salzsäure auf dem Tiegeldeckel ein, so färbt sich der Rückstand erst röthlich, dann mehr und mehr violett oder bläulich [H. SCHIFF (81)].

Von dem eigentlichen Cholesterin unterschieden sind in den letzten Jahren eine ganze Reihe dem Cholesterin nahestehender Substanzen, meistens pflanzlichen Ursprunges.

1. Das Isocholesterin, $C_{26}H_{44}O$, ist von E. SCHULZE (82) im Wollfett aufgefunden, in welchem es neben dem Cholesterin, zum Theil als Stearinsäure- und Oelsäureester enthalten ist. Zur Darstellung und Trennung der beiden Cholesterine wird der in Alkohol unlösliche Antheil des Wollfettes mit alkoholischer Kalilauge gekocht, der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Wasser und Aether geschüttelt, welcher das Cholesterin aufnimmt, die ätherische Lösung verdunstet und mit der 4fachen Menge Benzoesäure auf 200° erhitzt, die gebildeten Benzoesäureester werden mit Kaliumcarbonatlösung gewaschen und in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung wird verdunstet, mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht und aus Aether umkrystallisirt. Es werden so glänzende, dicke Tafeln von benzoesaurem Cholesterin und Nadeln von benzoesaurem Isocholesterin erhalten, die man durch Schlemmen trennt. Das benzoesaure Isocholesterin wird durch alkoholische Kalilauge verseift.

Das Isocholesterin scheidet sich aus der Lösung in Aether oder Aceton in feinen, durchsichtigen Nadeln aus, aus Alkohol in gallertigen Massen oder, wenn die Lösung sehr verdünnt ist, in Flocken. Das Isocholesterin schmilzt bei $138-138.5$, dreht die Polarisationssebene nach rechts $[\alpha]_D = +59.1^{\circ}$. Das Isocholesterin giebt die Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak, dagegen nicht die mit Chloroform und Schwefelsäure; wendet man nach HESSE (85) bei dieser Reaction statt der concentrirten Schwefelsäure eine etwas verdünnte an, so färbt sich das Chloroform bräunlich statt roth. — Von den Verbindungen sind

die wichtigsten die der Stearinsäure- und der Benzoesäureester. Ersterer, $C_{18}H_{33}O_2$, $C_{26}H_{43}$, bildet feine Nadeln vom Schmp. 72° , letzterer, $C_7H_5O_2$, $C_{26}H_{43}$, ein aus sehr feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver vom Schmp. $190-191^\circ$.

2. Phytosterin, $C_{26}H_{44}O + H_2O$, von HESSE (86) als verschieden vom Cholesterin erkannt, wurde von ihm aus Calabarbohnen, von PASCHKIS (87) aus Colchicumsamen dargestellt, aber schon früher von BENECKE (88) in den Samen von Erbsen, Bohnen, Mandeln, von HOPPE-SEYLER im Mais, von RITTHAUSEN im Weizenkleber gefunden und hat wahrscheinlich eine sehr grosse Verbreitung im Pflanzenreich.

Zur Darstellung werden Erbsen mit Ligroin extrahirt, der Verdampfungsrückstand abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Phytocholesterin krystallisirt aus Ligroin, Chloroform, Aether in wasserfreien Nadeln vom Schmp. $132-133$, aus Alkohol in wasserhaltigen Blättchen. Es ist im Gegensatz zu dem Cholesterin und Isocholesterin linksdrehend $[\alpha]_D = -34.2^\circ$ (HESSE), -32.7° (PASCHKIS).

3. Paracholesterin, $C_{26}H_{44}O + H_2O$, von REINKE und RODEWALD (89) aus der sogen. Lohblüthe (*Aethalium septicum*) durch Ausziehen mit Alkohol, Verdunsten, Ausziehen des Rückstandes mit Aether, Verdunsten der Lösung, Behandlung mit alkoholischer Kalilauge etc. erhalten.

Das Paracholesterin krystallisirt wie das Phytocholesterin aus Aether und Chloroform in seidenglänzenden Nadeln, aus Alkohol in wasserhaltigen Blättchen vom Schmp. $134-134.5^\circ$. Es ist, wie das Phytocholesterin, linksdrehend $[\alpha]_D = -28.88^\circ$. Beim Schütteln der Chloroformlösung mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Lösung, sowie die Schwefelsäure gelblich braun, die Schwefelsäure fluorescirt grün. Lässt man die Reactions-Mischung längere Zeit stehen, so wird das Chloroform blau, dann violett.

4. Caulosterin von SCHULZE und BARBIERI (83, 84) aus Lupinenkeimlingen erhalten, schmilzt bei 158° und giebt die Farbenreaction mit Chloroform und Schwefelsäure; es ist linksdrehend $[\alpha]_D = -36.4$.

Bezüglich der übrigen Bestandtheile der Galle wird auf die entsprechenden Artikel dieses Handwörterbuches verwiesen.

III. Quantitative Zusammensetzung der Galle.

Die frische Galle vom Menschen ist hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wenig untersucht, da die Gelegenheit hierzu sich bei gesunden plötzlich gestorbenen Personen nur selten bietet, die ausführlichsten Angaben haben FRERICHS (90) und GORUP-BESANEZ (91) gemacht. Sie fanden folgende Zusammensetzung:

1000 Theile Menschengalle enthalten:	FRERICHS.		GORUP-BESANEZ.			
	Mann von 18 Jahren	Mann von 22 Jahren	Mann von 40 Jahren	Weib von 29 Jahren	Mann von 68 Jahren	Knabe von 12 Jahren
Wasser	860.0	859.2	822.7	898.1	908.7	828.1
Feste Stoffe	140.0	140.8	177.3	101.9	91.3	171.9
Gallensaure Alkalien . . .	72.2	91.4	107.9	56.5	} 73.7	} 148.0
Fett	3.2	9.2	} 47.3	} 30.9		
Cholesterin	1.6	2.6				
Schleim mit Farbstoffen . .	26.6	29.8	22.1	14.5	17.6	23.9
Anorganische Salze . . .	6.5	7.7	10.8	6.3	—	—

Analysen menschlicher Galle aus Gallen fisteln liegen von RANKE (92) und JACOBSON (93) vor. Letzterer fand:

Wasser	977·6	977·2,
Feste Stoffe	22·4	22·8.

Für die trockne Galle ergab sich folgende Zusammensetzung in Procenten.

Cholesterin	2·49	} 3·14 in Aether löslich
Fett und ölsaures Natron	0·44	
Lecithin	0·21	
Glycocholsaures Natron	44·8	} in Alkohol löslich
Palmitinsaures und stearinsaures Natron	6·40	
In Alkohol und Aether Unlösliches	10·00.	

Zahlreicher sind die Analysen der Galle verschiedener Thiere: im Grossen und Ganzen ist die Zusammensetzung der menschlichen Galle ähnlich.

Von einer grossen Zahl von Thierspecies ist der Schwefelgehalt der Galle bestimmt, welcher, da die Galle frei ist von schwefelsauren Salzen, einen Rückschluss auf den Gehalt an Taurocholsäure gestattet. Am schwefelreichsten erscheint danach die Gänsegalle mit 6·34% Schwefel in der gereinigten, bei 110° getrockneten Galle, fast ebenso schwefelreich die Hundegalle = 6·21%. Die Rindergalle gab = 3·58%, die Galle des Menschen nach BISCHOFF und LOSSEN (94) im Mittel 1·46%, stets bezogen auf gereinigt getrocknete Galle, dagegen fand JACOBSON (93) dieselbe in einem Fall fast schwefelfrei.

Unter den anorganischen Bestandtheilen nimmt Chlornatrium die Hauptstelle ein.

In 100 Thln. der Asche menschlicher Galle fand JACOBSON:

Chlornatrium	65·16
Chlorkalium	3·39
Natriumcarbonat	11·11
Natriumphosphat	15·91
Calciumphosphat	4·4
Schwefelsaure Salze	0.

Spuren von Kupfer sind häufig in der Galle gefunden worden. Ein besonderes Gewicht ist vielfach auf den Eisengehalt der Galle gelegt worden, insofern man denselben in Verbindung bringt mit der supponirten Thätigkeit der Leber den eisenfreien Gallenfarbstoff aus eisenhaltigem Blutfarbstoff zu bilden.

In 100 Thln. Galle wurde Eisen gefunden:

Menschengalle	0·04—0·115 [YOUNG (95)], 0·06 (HOPPE-SEYLER).
Hundegalle	0·16 (YOUNG), 0·063—0·078 (HOPPE-SEYLER).
"	0·036—0·093 [KUNDEL (96)].
Rindergalle	0·03—0·06 [YOUNG (95)].

Je nach ihrer mehr oder minder alkalischen Reaction enthält die Galle wechselnde Mengen von Kohlensäure, von der ein kleinerer Antheil durch Evacuiren allein, der grössere erst nach Zusatz einer Mineralsäure zu erhalten ist [PFLÜGER (97)], BOGOLJUBOW (98), CHARLES (97)]. Sauerstoff fehlt so gut wie vollständig [HOPPE-SEYLER (100)].

Die Quantität der in 24 Stunden abgesonderten Galle ermittelte RANKE (92) in einem allerdings complicirten Falle zu 636 Grm. mit 20·62 Grm. fester Substanz oder 13·52 Grm. Galle mit 0·44 Grm. Trockenrückstand pro Kilo Körpergewicht. Fast genau dieselbe Zahl 0·43 Grm. pro Kilo Körpergewicht fanden BISCHOFF und VEIT für den Hund nach Versuchen mit Gallen fisteln.

In Bezug auf die zur Analyse der Galle angewendeten Methoden muss auf die citirten Originalabhandlungen verwiesen werden. Ebenso kann hier auf die

Abhängigkeit der Menge und Zusammensetzung der Galle von physiologischen und pathologischen Zuständen, bezw. experimentellen Eingriffen nicht eingegangen werden, es muss in dieser Beziehung auf die Hand- und Lehrbücher der physiologischen Chemie verwiesen werden, namentlich auf GORUP-BESANEZ, Lehrbuch der physiol. Chem., 3. Aufl., pag. 532, und HOPPE-SEYLER, Physiol. Chemie, pag. 301—310.

IV. Physiologische Bedeutung der Galle.

Dem Plane dieses Handwörterbuches entsprechend können hier nur die Grundzüge der hierüber herrschenden Anschauungen wiedergegeben werden.

Es ist schon lange, namentlich seit den vielfach mit demselben Erfolg wiederholten Versuchen von BIDDER und SCHMIDT (101) an Hunden und Katzen, bekannt, dass Thiere, bei welchen man der Galle künstlich einen Abfluss nach aussen hin verschafft hat, sodass nichts davon in den Darmkanal gelangen kann, eine Reihe abnormer Erscheinungen zeigen: 1. sie zeichnen sich aus durch grosse Gefrässigkeit, 2. sie kommen trotz vermehrter Nahrungsaufnahme herunter und sterben schliesslich an Entkräftung, 3. sie zeigen Verdauungsstörungen, die sich in Diarrhoen, starkem Fettgehalt der Entleerungen und massenhafter Entwicklung äusserst stinkender Gase ausdrücken. Die Deutung dieser Erscheinungen war indessen bis vor Kurzem controvers. Erst vor einigen Jahren ist der Zusammenhang dieser Erscheinungen durch die Untersuchungen von VORT (102) ziemlich gleichzeitig auch von ROHMANN (103) klargelegt worden. Danach hängen alle Erscheinungen ausschliesslich davon ab, dass bei Ausschluss der Galle die Verdauung des Fettes ausserordentlich beeinträchtigt ist, jedenfalls der grössere Theil des Fettes der Nahrung unverändert in den Darmentleerungen erscheint. Aus dem Umstand, dass ein so wichtiger Bestandtheil der Nahrung unvollständig zur Verwerthung gelangt, erklärt sich leicht, dass das Thier mit Gallenfistel mit der früheren Nahrung nicht auskommt und durch das Hungergefühl zu vermehrter Nahrungsaufnahme getrieben wird, ohne jedoch den Bedarf wirklich decken zu können, eben wegen der mangelhaften Verwerthung des aufgenommenen. Auch die abnormen Zersetzungserscheinungen im Darmkanal erklärt VORT ausschliesslich abhängig von der Reizung der Darmschleimhaut durch das nicht resorbirte Fett und die im Uebermaass aufgenommene Nahrung. In der That treten auch hier keine abnorme Erscheinungen ein, wenn man die Thiere nur mit Fleisch oder mit Fleisch und Brot füttert. Sie erhalten sich dauernd und sie brauchen von diesen Nahrungsmitteln nicht mehr, wie vor der Anlegung der Gallenfistel. Auch durch die Untersuchung der Darmentleerungen lässt sich nachweisen, dass die Verdauung dieser Nahrungsmittel durch den Fortfall der Galle nicht beeinträchtigt ist.

Die Rolle der Galle bei der Verdauung der Fette ist eine zweifache: 1. sie vermittelt vermöge ihrer alkalischen Reaction und ihres Gehaltes an leicht zersetzlichen Natriumsalzen der Gallensäuren die Bildung von Seifen aus freien Fettsäuren, befördert somit die Bildung von Emulsionen, welche für die Resorption des Fettes von grosser Bedeutung ist [W. KÜHNE (104)]. 2. die Adhäsion zwischen Galle und flüssigem Fett ist weit grösser wie die zwischen Wasser und Fett: Oel steigt in mit Galle benetzten engen Röhren höher, wie in ebensolchen mit Wasser benetzten [WISTINGHAUSEN (105)]. Die Durchtränkung der Innenfläche des Darmes mit Galle befördert somit die Resorption des Fettes.

Vielfach hat man auch angenommen, dass die Galle die Fäulnisszersetzung im Darmkanal beschränke, hauptsächlich auf Grund der erwähnten Beob-

achtungen, dass bei Gallenstielhunden, die gemischte Nahrung erhalten, abnorme Zersetzungen auftreten. Allein diese treten, wie oben erwähnt, nicht ein, wenn die Nahrung fettfrei ist; zudem ist die antifermentative Wirkung der Galle schwach und nur in sauren Lösungen bemerklich, fault doch die Galle selbst sehr leicht! Eine Einwirkung auf die Eiweisskörper besitzt die Galle nicht, die Einwirkung auf Stärkmehl ist minimal und daher bedeutungslos.

Nachtrag.

Während des Druckes sind noch mehrere wichtige, diesen Gegenstand betreffende Abhandlungen erschienen.

1. LATSHINOFF (Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 18, pag. 3039) fand der aus Rindergalle dargestellten Cholsäure in geringer Menge eine zweite Säure beigemischt, welche sich von der Cholsäure durch die Schwerlöslichkeit des Baryumsalzes und die Krystallisation der Säure in Nadeln oder quadratischen Tafeln von der Tetraeder bildenden Cholsäure unterscheidet. L. nennt diese neue Säure, deren Zusammensetzung sich zu $C_{23}H_{42}O_4$ ergab, vorläufig Choleinsäure. Bei der Oxydation mit Kaliumchromat und Schwefelsäure liefert diese Säure hauptsächlich Cholansäure, die Cholsäure dagegen Biliansäure, womit freilich die früheren Angaben L.'s nicht ganz in Einklang stehen.

2. WEYL (Verhandl. d. physiol. Ges. zu Berlin 1885/86. No. 1) weist darauf hin, dass die von ZWENGER aus dem Cholesterin erhaltenen Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{42}$ ebenso gut zu der Formel C_3H_8 stimmen, eine Zusammensetzung, die in den Terpenen wiederkehrt. Eine Anzahl von Reactionen gelten nach W. für beide Körpergruppen.

3. SCHOTTEN (Zeitschr. f. phys. Chem. X, pag. 175) ist durch seine Untersuchungen von Menschengalle zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Anthrocholsäure BAYER's nicht existirt, dass die aus Menschengalle durch Kochen mit Barytwasser erhaltene Säure vielmehr die gewöhnliche Cholsäure (Cholalsäure), $C_{24}H_{46}O_5$, ist, gemischt mit einer kohlenstoff- und wasserstoffreicheren, sauerstoffärmeren Säure, vermuthlich LATSCHINOFF's Choleinsäure, $C_{25}H_{49}O_4$. Ferner hat SCHOTTEN festgestellt, dass die Cholsäure eine einbasische, einwerthige Säure ist, keinen durch Acetyl vertretbaren Hydroxylwasserstoff enthält. Durch trockne Destillation erhielt derselbe ein Anhydrid von der Formel $C_{23}H_{33} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_{23}H_{33}$, in Form einer öligen Flüssigkeit. Dieses Anhydrid, das sich in Alkalien löst, durch Säure als bröcklige Masse wieder ausgefällt wird, giebt die PETTENKOFER'sche Reaction nicht und ist im Unterschied gegen die bekannten Anhydride auch durch noch so energische Behandlung mit Kalihydrat nicht wieder in Cholsäure überführbar.

E. SALKOWSKI.

Gallium.* Dies Metall wurde im Jahre 1875 von LECOCQ DE BOISBAUDRAN in der Zinkblende von Pierrefitte (Hautes-Pyrenées) entdeckt. Es ist seitdem

*) Die Abhandlungen des Entdeckers des Galliums, LECOCQ DE BOISBAUDRAN, finden sich in den Comptes rendus 1875, II, pag. 493 u. 1100; 1876, I, pag. 168, 1036 u. 1098; II, pag. 611, 636, 663, 824 u. 1044; 1878, I, pag. 756, 941 u. 1240; 1881, II, pag. 294, 329 u. 815; 1882, I, pag. 695, 1154 u. 1227. Aufsätze von LECOCQ DE BOISBAUDRAN in Gemeinschaft mit JUNGFLIEß s. Compt. rend. 1878, I, pag. 475 u. 577; vergl. feiner DUPRÉ, Compt. rend. 1878, I, pag. 720; BERTHELOT, Compt. rend. 1878, I, pag. 786; MENDELJEFF, Compt. rend. 1875, II, pag. 909; NELSON u. PETERSON, Compt. rend. 1880, II, pag. 232. Eine zusammenhängende Abhandlung über die Chemie des Galliums aus der Feder LECOCQ DE BOISBAUDRAN's bildet einen Theil von FRÉMY's Encyclopédie chimique, tome III. cahier 5, pag. 202 ff.; Paris, Dunod, 1884. Letzterer Aufsatz ist für die vorliegende Darstellung vorzugsweise benutzt worden.

noch in verschiedenen anderen Blenden aufgefunden worden; in sehr geringer Menge findet es sich bisweilen in dem Zink des Handels. Die beste Ausbeute an Gallium liefert die schwarze Blende von Bensberg am Rhein aus der Grube Lüdritz. LECOQC DE BOISBAUDRAN und JUNGFEISCH haben aus 4300 Kgrm. derselben etwa 62 Grm. unreines Gallium gleich 55 Grm. reines Metall erhalten.

Darstellung.

Die Blende wird mit Königswasser behandelt. Damit in der Lösung keine freie Salpetersäure vorhanden ist, verfährt man dabei so, dass immer ein Ueberschuss von Blende zurückbleibt. Die filtrirte Lösung wird durch Zink reducirt. Etwa vorhandenes Blei, Kupfer, Cadmium etc. wird ausgefällt und abfiltrirt. Dabei soll aber die Wasserstoff-Entwicklung, selbst in der Kälte, fortdauern, weil sonst Galliumoxyd sich niederschlagen kann. Die Lösung wird dann bei Gegenwart von Zink gekocht, bis dieselbe durch eine weissliche Ausscheidung getrübt wird. Der Niederschlag enthält alles Gallium, gemischt mit Thonerde, Chromoxyd und viel basischem Zinksalz. Man löst in Salzsäure, leitet Schwefelwasserstoff durch die Lösung, filtrirt, versetzt die Lösung mit Ammonium- oder Natriumacetat und etwas Essigsäure und leitet wiederum Schwefelwasserstoff hindurch. Das ausfallende Schwefelzink enthält das Gallium, während Thonerde und Chromoxyd in essigsaurer Lösung bleiben. Es ist vortheilhaft, das Schwefelzink fractionirt zu fällen bis zu dem Augenblick, dass die spectralanalytische Untersuchung der Lösung kein Gallium mehr zu erkennen giebt. Zeigte aber das letzte Schwefelzink noch die Hauptlinien des Galliums, so muss der Flüssigkeit ein Zinksalz zugesetzt und die Operation fortgesetzt werden.

Das galliumhaltige Schwefelzink wird nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst, die Lösung aufgeköcht und wie oben mit Zink behandelt, wobei die Bildung grosser Mengen basischer Zinksalze möglichst zu vermeiden ist. Man kann das Gallium von der grössten Menge Zink auch durch fractionirte Fällung mit Ammoniak oder Soda trennen, nachdem die Lösung durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit worden ist. Die ersten Fällungen enthalten am meisten Gallium. Auch durch Barium- oder Calciumcarbonat kann man das Galliumoxyd ausfällen, wobei das Zink in Lösung bleibt. Das rohe Oxyd wird wieder in salzsaure Lösung gebracht. Die mit etwas schwefligsaurem Natrium versetzte Lösung wird einige Zeit zum Sieden erhitzt. Man setzt alsdann Calciumcarbonat im Ueberschuss zu und filtrirt rasch unter möglichstem Luftabschluss. Dies wird ein paar Mal wiederholt, wodurch Eisen und Zink zum grössten Theil entfernt werden. Das mit Calciumcarbonat vermischte Galliumoxyd wird in Salzsäure gelöst. Man übersättigt die Lösung mit Ammoniak und erhält sie im Kochen, bis sie wieder saure Reaction zeigt, wobei das verdampfte Wasser wieder ersetzt wird. Der Niederschlag wird mit Schwefelsäure aufgenommen, und die Sulfate werden bis zum Auftreten weisser Dämpfe eingedampft. Die letzten Spuren Chlor werden dadurch beseitigt, was nöthig ist, damit bei der folgenden Elektrolyse die Platin-Elektroden nicht angegriffen werden. Die Sulfate werden warm mit chlorfreiem Aetzkali übersättigt, und man filtrirt das ausgeschiedene Eisenoxyd und Indiumoxyd (welch letzteres nur in der Wärme völlig ausfällt) ab. Die stark concentrirte alkalische Lösung wird der Elektrolyse unterworfen. Wenn man nur mit wenigen Centigramm Gallium zu thun hat, so genügen zwei bis drei BUNSEN-Elemente; aber die Operation dauert immer lange, und es bleibt Gallium in der alkalischen Lösung. Dies gewinnt man durch Uebersättigen derselben mit Schwefelsäure, darauf mit Ammoniak und anhaltendes Kochen. Zum guten Gelingen der Elektrolyse ist es erforderlich, dass die positive Elektrode 6 bis 10 Mal grösser sei als die negative. Das abgelagerte Gallium schabt man mit den Fingern von dem Platinblech unter warmem Wasser ab.

Nach einer Abänderung des Verfahrens wird zur Reduction der durch Auflösung der Blende erhaltenen Flüssigkeit nicht Zink, sondern Eisen genommen. Es scheidet sich dann nur wenig Blei, Cadmium etc. aus, und man erspart die erste Filtration. Man erhitzt gleich zum Sieden und so lange, bis die weisse Trübung eintritt. Man setzt alsdann kohlen-saures Calcium im geringen Ueberschuss zu und filtrirt rasch. Man wiederholt die Operation mit dem Niederschlag von Galliumoxyd und kohlen-saurem Kalk. Dabei wird die Oxydation des Eisenoxydsulzes durch Zusatz von Natriumsulfid verhindert. Man löst endlich den Niederschlag in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak und kocht anhaltend.

Chromoxyd und Thonerde scheidet man nach einer der folgenden Methoden ab.

Die salzsaure Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, nachdem Weinsäure und ein Mangansalz hinzugesetzt worden ist. Das Gemisch wird mit Schwefelammonium behandelt. Das ausfallende Schwefelmangan reißt das Gallium mit nieder, Thonerde und Chromoxyd bleiben in Lösung. Diese Behandlung wird wiederholt bis zur vollständigen Abscheidung des Galliums. Das sorgfältig ausgewaschene Mangansulfid wird in Salzsäure gelöst. Die Lösung lässt man kalt mit Calciumcarbonat digeriren, und verfährt mit dem Niederschlag von Calciumcarbonat und Galliumoxyd wie oben.

Nach dem zweiten Verfahren wird die stark salzsaure Lösung mit gelbem Blutlaugensalz versetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasser, welches $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ concentrirte Salzsäure enthält, ausgewaschen. Das unlösliche Ferrocyanid wird getrocknet und geglüht. Die Oxyde des Eisens und Galliums werden mit Kaliumbisulfat geschmolzen, und die Schmelze wird in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und andauernd gekocht. Aus der salzsauren Lösung des Niederschlages wird das Eisen der grössern Menge nach von dem Gallium durch Behandlung mit Natriumsulfid und Calciumcarbonat getrennt, wodurch das Eisenoxyd reducirt und in Folge dessen nicht mit ausgefällt wird. Der Rest des Eisens wird durch Lösen des Galliumoxyd's in Kalilauge beseitigt.

Von Thonerde und Chromoxyd kann man das Gallium auch durch Zersetzen der Lösung mit Ammoniumacetat und arseniger Säure trennen. Durch Schwefelwasserstoff wird dann galliumhaltiges Arsensulfid gefällt. Dies wird mit Königswasser, welches einen Ueberschuss an Salzsäure enthält, behandelt. Man concentrirt die Lösung bis zum Verschwinden der Salpetersäure, reducirt die Arsensäure mittelst schwefeliger Säure zu arseniger Säure und fällt die stark saure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Unter diesen Umständen reißt das Schwefelarsen kein Gallium mit nieder. Dieses erhält man einfach durch Verdampfung der Lösung als Chlorid.

Statt die Blende mit Königswasser zu behandeln, kann man sie in einem Kiesofen rösten. Das Calcinationsprodukt giebt beim Auslaugen viel Zinksulfat ab, und es bleibt ein basischer Rückstand, welcher alles Gallium enthält. Man löst denselben in Säure und behandelt die Lösung nach einem der obigen Verfahren.

Das so erhaltene Metall enthält häufig noch Spuren von Verunreinigungen, meistens Zink, Chrom und Indium. Dieselben werden zum grossen Theil beseitigt, indem man das Gallium einige Stunden lang zunächst unter einer Schicht von mit Salzsäure angesäuertem Wasser, sodann unter verdünnter Kalilauge auf 50 bis 60° erwärmt.

Zur raschen Prüfung einer Blende auf Gallium behandelt man dieselbe mit Königswasser, erhitzt die Lösung um die Salpetersäure zu verjagen und behandelt dieselbe in der Kälte mit galliumfreiinsiem k. Man filtrirt, während die Wasserstoff-Entwicklung noch stark im Gange ist. Die Lösung wird dann mit Zink gekocht, bis die weisse Trübung eintritt. ceNntZrDederschlag wird gewaschen und in Salzsäure gelöst. Die Lösung wird stariser k conirt und im Spectroskop geprüft. Von einer mittelreichen Blende genügen 10 Grm. bereits um die Hauptspectrallinie des Galliums deutlich erkennen zu lassen.

Eigenschaften.

Das Gallium ist ziemlich hart, krystallinisch und spröde, jedoch lässt es sich etwas aushämmern und zeigt, in dünne Blättchen gegossen, eine gewisse Biegsamkeit. Die Farbe ist grau mit grünlich blauem Reflex. Beim Schmelzen wird es silberweiss und zeigt dann einen röthlichen Reflex, der aber weniger deutlich ist als der des festen Metalls.

Das Gallium krystallisirt sehr leicht in Form von quadratischen Octaëdern, bei langsamem Festwerden in breiten Tafeln. Es schmilzt bei 30.15° und zeigt sehr leicht die Erscheinung der Ueberschmelzung, so dass das Metall auch bei Winterkälte den flüssigen Zustand bewahren kann; es wird aber sofort fest,

wenn es mit einer Spur Gallium in Berührung kommt, während andere Metalle diese Wirkung nicht ausüben. Bei Weissglut tritt noch keine Verflüchtigung ein.

Das Volumgewicht des festen Galliums ist 5.96 bei 24.5°, auf Wasser von 24.5° bezogen; das des flüssigen (überschmolzenen) Metalls ist 6.07° bei 24.7°. Gallium-Krystalle schwimmen an der Oberfläche des geschmolzenen Metalls.

Die spezifische Wärme des Galliums ist 0.0802 im flüssigen, 0.079 im festen Zustande. Dem entspricht die Atomwärme von 5.59 bzw. 5.52. Die Schmelzwärme ist nach BERTHELOT 19.11 Cal.

Bei starkem Erhitzen an der Luft bedeckt das Metall sich mit einem dünnen Oxydhäutchen. Chlor greift das Gallium schon bei gewöhnlicher Temperatur stark an; im Chlorstrom verbrennt das Metall mit fahler Flamme. Brom und Jod vereinigen sich ebenfalls leicht mit Gallium.

Salzsäure löst das reine geschmolzene Metall sehr langsam; nur wenn dies in Berührung mit einem Platindraht gebracht wird, findet lebhaftes Wasserstoff-Entwicklung statt. Festes Gallium wird viel leichter von Salzsäure angegriffen, als geschmolzenes. Salpetersäure wirkt in der Wärme lösend unter Entwicklung rother Dämpfe. Königswasser wirkt stärker ein. Aetzkalklauge löst das Metall langsam unter Wasserstoff-Entwicklung.

Flüssiges Gallium, schmelzendes oder überschmolzenes, löst Aluminium und legirt sich sehr leicht damit. Die Legirung mit wenig Aluminium ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Eine grössere Menge Aluminium erzeugt feste spröde Legirungen. Diese Legirungen sind an der Luft nicht leicht oxydirbar, zersetzen aber lebhaft das Wasser. Mit einer Heftigkeit wie metallisches Natrium wirken die flüssigen Legirungen. Das Gallium scheidet sich dabei in metallischem Zustande aus, und nur das elektropositivere Aluminium wird oxydirt.

Das Atomgewicht des Galliums ist im Mittel zu 69.865 bestimmt worden. Durch Lösen des Metalls in Königswasser, wiederholtes Abdampfen der Lösung in Gegenwart überschüssiger Salpetersäure und Glühen des Salzes wurde 69.698 gefunden; durch starkes Erhitzen des Gallium-Ammonium-Alauns 70.032. Auch die Analysen der Chloride führen zu der Zahl 69.9.

Die Galliumverbindungen, besonders das Chlorid, geben sehr charakteristische Spectrallinien. Das gewässerte Chlorid giebt in der Leuchtgasflamme nur ein schwaches Spectrum. Ein helles Spectrum erhält man mittelst des Inductionsfunken, der sich über der Oberfläche der Lösung entladet. Charakteristisch sind zwei schöne Linien im Violett zwischen G und H, deren Wellenlängen zu 417.0 und 403.1 Milliontel Millim. angegeben werden, und von denen die erstere besonders scharf ist.

Verbindungen mit Sauerstoff, sowie mit Schwefel.

Ein Galliumoxydul scheint sich bei gemässiger Reduction des Galliumoxyds und bei Zersetzung des Chlorürs durch Wasser zu bilden.

Galliumoxyd, Ga_2O_3 , ist weiss und bei Weissglut unschmelzbar. Durch Wasserstoff wird es erst in sehr hoher Temperatur zu Metall reducirt. Das Hydroxyd wird aus den Lösungen durch die Carbonate und Bicarbonate der Alkalien gefällt, von denen ein Ueberschuss merklich lösend wirkt. Leichter löst es sich in Ammoniak und Ammoniumcarbonat, so dass verdünnte Lösungen durch diese Reagentien nicht gefällt werden. Sehr leicht löst es sich in Aetzkalklauge. Die Gegenwart von Weinsäure verhindert die Fällung des Galliumhydroxyds. Nach starkem Glühen löst das Galliumoxyd sich nicht mehr in

Säuren oder Kalilauge; durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat oder festem Kalihydrat wird es leicht angegriffen.

Die spezifische Wärme des wasserfreien Galliumoxyds ist 0.1062, was der Molecularwärme 19.54 entspricht.

Schwefelwasserstoff fällt weder die essigsauren noch die alkalischen Lösungen des Galliums. Allein wenn die Sulfide fremder Metalle in einer Gallium enthaltenden essigsauren oder ammoniakalischen Lösung gefällt werden, so wird Gallium zugleich niedergeschlagen. Wenn eine concentrirte Lösung von Galliumchlorür in Ammoniak, welche mit weinsaurem Ammonium versetzt ist, mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, so entsteht ein flockiger, weisser Niederschlag, den LECOQ DE BOISBAUDRAN für ein Galliumsulfid hält.

Verbindungen mit den Halogenen.

Das Gallium bildet zwei Chlorverbindungen, GaCl_2 und Ga_2Cl_6 . Man erhält dieselben, indem man das Metall mit Chlor, für die letztere Verbindung mit überschüssigem Chlor, behandelt. Das Chlorür erhält man leicht, wenn man das Produkt der Einwirkung von Chlor einige Stunden mit überschüssigem Metall erhitzt.

Das Galliumchlorür, GaCl_2 , bildet weisse Krystalle, welche bei 164° schmelzen und etwa bei 535° ins Sieden gerathen. Das Chlorür bleibt ausserordentlich leicht im Zustand der Ueberschmelzung; in zugeschmolzenen Röhren hält es sich Jahre lang in flüssigem Zustande.

Dasselbe färbt sich oft grau und wird trübe, schmilzt dann aber wieder zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zuerst weisse Krystalle liefert, bis nach dem Festwerden allmählich die graue Farbe wieder zum Vorschein kommt.

Mit wenig Wasser in Berührung gebracht, bildet das Galliumchlorür eine dicke Flüssigkeit, aus welcher sich langsam Gasblasen entwickeln. Auf Zusatz von mehr Wasser wird die Gasentwicklung lebhafter, und es scheidet sich ein graubrauner Körper ab (Oxydul?), welches unter Wasser Gas entwickelt und sich unter Aufbrausen in verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure löst. Die Lösung in Salzsäure reducirt, ebenso wie der graue Körper selbst, Kaliumpermanganatlösung. Wenn derselbe in der Mutterlauge, in welcher er entstanden ist, der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, so löst er sich wieder völlig auf, und die Lösung wird durch Zusatz von Wasser nicht getrübt. Ammoniak fällt daraus anscheinend weisses Sesquioxid. Das Wasserstoffgas, welches bei der Einwirkung von Wasser auf das Galliumchlorür entwickelt wird, besitzt einen starken Geruch, der zugleich an den des Schwefelwasserstoffs und an den des aus unreinem Zink entwickelten Wasserstoffs erinnert.

Das Galliumchlorid, Ga_2Cl_6 , erhält man rein, wenn man das Einwirkungsprodukt von Chlor auf Gallium in einer Stickstoff-Atmosphäre wiederholt destillirt. Das gewässerte Chlorid bildet sich durch Auflösen von Gallium in Königswasser oder in Salzsäure bei Luftzutritt.

Das wasserfreie Chlorid bildet sowohl nach der Schmelzung, als auch durch Sublimation schöne Krystalle. Es schmilzt bei 75.5° und siedet bei 215 bis 220° . Auch das Chlorid zeigt die Erscheinung der Ueberschmelzung. Das Vol.-Gew. in flüssigem Zustande ist bei $80^\circ = 2.36$, bezogen auf Wasser von 80° .

Die Dampfdichte ist bei 273° zu 11.9 bestimmt worden, die Theorie verlangt für Ga_2Cl_6 12.2. Bei höheren Temperaturen tritt rasch Dissociation ein;

so wurde die Dampfdichte bei 357° zu 10.0, bei 447° zu 7.8 gefunden. Dagegen war die Dampfdichte in der Nähe des Siedepunktes grösser als die Theorie verlangt, bei $247^{\circ} = 13.4$.

Das geschmolzene Galliumchlorid absorbiert begierig Gase, z. B. Stickstoff und noch mehr Chlor, die bei der Krystallisation wieder entweichen. Mit Chlor nimmt das geschmolzene Chlorid eine dunkelgelbe Farbe an.

An der Luft zerfliesst das Galliumchlorid; in Wasser löst es sich mit starker Wärmeentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit. Durch Eindampfen bei gelinder Wärme giebt die Lösung eine amorphe Masse, die aus der Luft Wasser anzieht und dabei gallertartig wird. Dieselbe löst sich völlig in Wasser.

Zuweilen hat LECOQ DE BOISBAUDRAN eine sehr flüchtige Modification des Galliumchlorids erhalten, welche schon durch die Wärme der Hand von einer Stelle des Gefässes nach einer anderen sublimirt. Die Krystalle derselben haben ein ganz anderes Aussehen als die des gewöhnlichen Chlorids. Der Schmelzpunkt scheint der gleiche zu sein wie der des letzteren. Bei raschem Erhitzen gehen indessen diese Krystalle in die gewöhnliche Modification über.

Aus den neutralen oder schwach sauren Lösungen des Chlorids scheidet sich nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag ab, welcher ein Galliumoxychlorid zu sein scheint. Die Lösungen trüben sich stark beim Erhitzen, werden aber beim Erkalten wieder klar.

Beim Eindampfen einer Chloridlösung bildet sich ein basisches Salz; wenn man dann Wasser zusetzt, so scheidet sich dasselbe reichlich ab. Es löst sich nur schwierig in Salzsäure. Ein Oxychlorid, welches sich nach langer Zeit aus dem gewässerten gelatinösen Chlorid in oktaedrischen Krystallen abgeschieden hatte, zeigte die Zusammensetzung $Ga_6O_6Cl_6, 14H_2O$ oder $Ga_2Cl_6, 12H_2O + 2(Ga_2O_3, H_2O)$. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser und in Salpetersäure, langsam löslich in Salzsäure, leicht in Kalilauge.

Galliumbromür und -bromid entstehen in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Chlorverbindungen und sind diesen sehr ähnlich. Mit Jod vereinigt sich das Gallium unter Flammerscheinung. Das Jodür sowohl wie das Jodid bildet gelbliche Krystallmassen, die weniger leicht schmelzbar und flüchtig sind als die entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen.

Ferrocyanogallium wird durch gelbes Blutlaugensalz aus einer Galliumchloridlösung als weisser oder durch etwas Berlinerblau bläulich gefärbter Niederschlag gefällt.

Sauerstoffsalze.

Schwefelsaures Galliumoxydul entsteht durch Auflösen von Galliumoxydul in Schwefelsäure als farbloses Salz, welches Kaliumpermanganat reducirt.

Schwefelsaures Galliumoxyd ist farblos, äusserst löslich in Wasser, krystallisirt aber aus Wasser in harten Blättchen. Die verdünnte Lösung setzt nach längerer Zeit einen weissen pulverigen Niederschlag ab, sie wird beim Erhitzen sofort trübe, beim Erkalten wieder klar. Bei Gegenwart von Essigsäure tritt die Bildung eines basischen Salzes indessen nicht ein. Das saure Salz giebt beim Erhitzen Schwefelsäure aus und bildet ein weisses, wasserfreies Salz, das sich aber leicht in Wasser löst. Bei Rothgluth bleibt Galliumoxyd zurück. Das neutrale oder saure Sulfat löst sich in 60grädigem Alkohol.

Die spezifische Wärme des wasserfreien Sulfats ist 0.146, woraus für die Molecularwärme 61.9 folgt.

Das Sulfat bildet mit schwefelsaurem Ammoniak einen Alaun, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, welcher in Krystallform, Löslichkeit etc. völlig dem gewöhnlichen Ammoniakalaun gleicht.

Das Galliumnitrat bildet eine weisse zerfliessliche Masse.

Reactionen der Galliumsalze.

Schwefelwasserstoff fällt die Galliumsalzlösungen in der Regel nicht. Wenn indessen andere Metallsalze zugegen sind, so verhalten sich dieselben anders. Bei Gegenwart starker Mineralsäuren reissen die fremden Sulfide allerdings kein Gallium mit sich nieder, wohl aber bei Gegenwart von Essigsäure und in alkalischer Lösung. Von dieser empfindlichen Reaction macht man Gebrauch zur Gewinnung und Trennung des Galliums von anderen Metallen. Aus einer nur schwach salzsauren oder schwefelsauren Lösung fällt mit Schwefelzink auch Schwefelgallium.

Ammoniumsulfhydrat fällt mässig concentrirte alkalische Galliumlösungen nicht; aber wenn andere Metallsulfide gefällt werden, wird auch das Gallium mit ausgeschieden.

Kaliumhydrat fällt Galliumoxyd, das sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit Leichtigkeit wieder auflöst. Wenn aber die Oxyde von Cadmium, Eisen, Indium etc. zugleich gefällt werden, so halten diese merkliche Spuren Gallium zurück.

Ammoniak und Ammoniumcarbonat fällen Galliumoxyd, das sich im Ueberschuss der Reagentien merklich löst. Das gleiche ist der Fall für Natrium- und Kaliumcarbonat, bezw. bicarbonat.

Bariumcarbonat scheidet Galliumoxyd schon in der Kälte aus.

Ferrocyankalium fällt die Galliumsalze besonders in sehr stark salzsaurer Lösung. Sehr empfindliche Reaction.

Ferricyankalium fällt nicht.

Metallisches Zink fällt saure Lösungen nicht. Sobald aber die Lösung neutral wird, scheidet sich Galliumoxyd in weissen Flocken aus. Diese Reaction ist sehr empfindlich. Die aus saurer Lösung durch Zink reducirten Metalle reissen etwas Gallium mit sich nieder.

Eisen fällt nach längerem Kochen Galliumoxyd, sobald basische Ferrosalze entstehen.

Bestimmung und Trennung des Galliums.

Die quantitativen Verfahren sind noch unvollkommen. LECOQ DE BOISBAUDRAN giebt als die besten die folgenden an.

1. Metallisches Zink. Dies Reagens gestattet die Ausscheidung mehrerer Metalle, solange die Lösung noch sauer ist, nämlich Cu, Pb, Ag, Bi, Au, Se, Hg, Zn (theilweise), Sb, As, Sn, Pt, Pd, Tl (theilweise). Nach der Filtration erhitzt man die Lösung mit dem Zink zum Sieden. Dann wird Galliumoxyd gefällt zusammen mit Thonerde, Chromoxyd, dem Rest Indiumoxyd und etwas basischem Zinksalz. Durch Wiederholung der Operation erhält man das Galliumoxyd ziemlich frei von fremden Körpern.

2. Ammoniak. Die saure Lösung wird mit Ammoniak übersättigt. Man siedet, bis ein blaues Lakmuspapier durch die Lösung roth gefärbt wird, wobei das verdampfende Wasser wieder ersetzt werden muss. Dies Verfahren dient besonders zur Trennung von den Alkalien und alkalischen Erden.

3. Barium- und Calciumcarbonat fällen das Galliumoxyd schon in der Kälte nach etwa 24stündiger Berührung vollständig aus. Durch Bariumcarbonat

wird mehr Zinkoxyd mit niedergefallen, als durch Calciumcarbonat. Bei Anwendung des letzteren löst man den Niederschlag in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak und verföhrt nach 2.

4. Reduction mit Sulfiten und Fällung mit Calciumcarbonat in der Wärme. Die salzsaure Lösung wird mit Natriumsulfit versetzt und erhitzt. Man setzt alsdann Calciumcarbonat in geringem Ueberschuss zu und filtrirt rasch, möglichst unter Abschluss der Luft. Durch Wiederholung der Operation kann man grosse Mengen Eisen beseitigen, ebenso Zinkoxyd. Das Gemisch von Calciumcarbonat und Galliumoxyd wird nach 3. behandelt.

5. Ferrocyankalium. Die Fällung kann in sehr saurer Lösung ausgeführt werden; aber der Niederschlag wird eisenhaltig, so dass ein Trennungsverfahren zur Beseitigung des Eisens nothwendig ist. Da die Ferrocyanide des Zinks und Indiums in Salzsäure unlöslich sind, so kann das Verfahren nicht zur Trennung von diesen Metallen dienen; es ist aber sehr geeignet, um das Gallium in Gemischen mit Salzen des Chroms, Aluminiums, Berylliums, Ceriums, Didyms und der verwandten Metalle zu bestimmen.

Das Ferrocyanogallium, welches fast immer etwas Berlinerblau enthält, wird getrocknet und geglüht. Chloride dürfen dabei nicht zugegen sein, weil sich sonst Galliumchlorid verflüchtigt. Die Oxyde werden mit Kaliumbisulfat geschmolzen, und die wässrige Lösung der Schmelze wird nach 2. behandelt. Man erhält ein Gemisch von Galliumoxyd und Eisenoxyd, das sich leicht in Salzsäure löst.

6. Kaliumhydrat trennt in der Wärme das Gallium von vielen Metallen, Fe, Zn, Cr (grösstentheils), Ce, Di, La, Sm, Yt, Er, Ho, Tu, Th etc. Das Verfahren muss aber öfters wiederholt werden, da die Oxyde dieser Metalle Galliumoxyd mit niederreissen. Wenn viel Eisen vorhanden ist, so scheidet man dies zunächst nach 4. oder 10. ab. Die alkalische Galliumlösung enthält etwas Indiumoxyd. Man säuert die Lösung mit Salzsäure an, setzt essigsäures Ammoniak zu und leitet Schwefelwasserstoff durch. Das Schwefelindium enthält etwas Gallium. Man löst in Salzsäure und behandelt die Lösung wiederum mit Kalilauge.

7. Fällung von Schwefelmetallen aus saurer Lösung. Durch dies Verfahren kann man Spuren von Gallium aus Gemischen gut gewinnen. Man behandelt die salzsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, setzt dann essigsäures Ammoniak und ein Metallsalz zu und leitet wieder Schwefelwasserstoff ein. Dies wird wiederholt, bis die Niederschläge kein Gallium mehr enthalten. Galliumhaltiges Schwefelarsen wird in Königswasser gelöst; die Arsensäure wird durch schweflige Säure reducirt und die stark saure Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, welcher jetzt nur das Arsen ausfällt. Schwefelsilber wird mit Königswasser behandelt und das Chlorsilber abfiltrirt. Wenn man Schwefelzink anwendet, so löst man in Salzsäure, verjagt den Schwefelwasserstoff und fällt mit kleinen Mengen Ammoniak, so dass die Hauptmenge Zink in Lösung bleibt. Die kleine Menge der gefällten Oxyde wird in Salzsäure gelöst und je nach den Umständen nach 2., 3., 4., oder 10. weiter verarbeitet. Am meisten empfiehlt es sich, Schwefelarsen zu fällen.

8. Fällung von Schwefelmetallen aus alkalischer Lösung. Man setzt der alkalischen oder ammoniakalischen Lösung Weinsäure zu und fällt mit Schwefelammonium. Der Niederschlag muss sehr sorgfältig ausgewaschen werden, damit keine Spur weinsaures Salz zurückbleibt. Unter den aus alkalischer Lösung fällbaren Sulfiden ist Schwefelmangan besonders geeignet. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und nach 2. oder 3. behandelt. Wenn man bei dem

Verfahren 2. der siedenden salzsauren Lösung Ammoniak zusetzt, so wird mit dem Galliumoxyd nur eine geringe Menge Manganoxyd gefällt, welches durch Wiederholung der Operation gänzlich beseitigt wird.

9. Kupferhydroxyd fällt das Galliumoxyd bei Siedehitze sehr vollständig, auch bei Gegenwart vieler fremder Stoffe in der Lösung. Die Oxyde werden in Salzsäure gelöst, und die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Gallium erhält man durch Verdampfen des Filtrats.

10. Kupfer und Kupferoxydul. Die schwach saure Lösung wird mit fein zertheiltem Kupfer versetzt und zum Sieden erhitzt. Wenn das Eisenoxysalz reducirt ist, setzt man noch etwas Kupferoxydul zu, kocht auf und filtrirt rasch. Der Niederschlag wird mit Salzsäure behandelt oder in Königswasser gelöst. In letzterem Falle beseitigt man die Salpetersäure durch Verdampfen. Die Operation wird drei- oder viermal wiederholt. Aus der letzten salzsauren Lösung wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt. Spuren von Eisen in der Galliumlösung werden nach 6. entfernt. Das durch Reduction einer alkalischen Kupferlösung mittelst Traubenzucker erhaltene Kupferoxydul eignet sich sehr gut zu diesem Verfahren; es muss aber durch sorgfältiges Auswaschen von jeder Spur organischen Stoffes befreit werden.

Die Entdeckung des Galliums bietet ein grosses Interesse für die theoretische Chemie dar. In dem von MENDELEJEFF aufgestellten sogen. periodischen System der Elemente (vergl. Bd. II, pag. 110) zeigen sich mehrere Lücken. Für die noch unbekanntenen Elemente, welche diese Stellen einnehmen müssten, lassen sich, aus Analogieschlüssen sich ergebend, die allgemeinen Eigenschaften im voraus angeben. Bald nach Bekanntwerden der MENDELEJEFF'schen Theorie wurden die Chemiker dadurch überrascht, dass das neu entdeckte Gallium in der That einige wesentliche Eigenschaften besass, welche MENDELEJEFF als die eines solchen unbekanntenen Metalls, nämlich des von ihm zwischen Aluminium und Indium gesetzten Ekaaluminiums angegeben hatte. Das Vol.-Gew. stimmt vollkommen, das Atomgewicht nahezu mit den für das letztere vorhergesagten Grössen überein.

Aus den Regelmässigkeiten, welche sich in Bezug auf die Zunahme der Atomgewichte in den natürlichen Reihen ergeben, hatte MENDELEJEFF die Atomgewichtszahl 68, LECOCQ DE BOISBAUDRAN die Zahl 69·82 berechnet.

Letzterer hat auch auf einem anderen Wege, nämlich durch Vergleichung der Spectren ähnlicher Metalle, das Atomgewicht des Galliums berechnet, ehe es thatsächlich bestimmt wurde.

In der Reihe K, Rb, Cs wachsen die Atomgewichte in folgender Weise:

	Atom-Gew.	Differenzen	
K	39·10		
Rb	85·36	46·26	1·38
Cs	133·00	47·64	

Das Increment Rb/Cs ist also gleich demjenigen K/Rb, multiplicirt mit $1 + \frac{1·38}{46·26}$ oder $1 + 0·02983$.

Die drei Metalle K, Rb, Cs geben bezw. im Gelb, Orange und Roth Gruppen von Spectrallinien, von denen je die beiden ersten in Bezug auf ihre Wellenlängen (in Milliontel Millim.) verglichen werden. Man erhält so:

	Wellenlängen	Mittel	Differenzen
K . . .	583·1	582·1	42·9
	581·2		
Rb . . .	629·7	625·0	17·0
	620·3		
Cs . . .	697·5	684·9	59·9
	672·3		

Die Zunahme der Wellenlängen von Rubidium nach Cäsium ist gleich der von K/Rb multiplicirt mit $1 + \frac{17\cdot0}{42\cdot9}$ oder $1 + 0\cdot3963$.

In gleicher Weise hat man für die Atomgewichte der drei analogen Metalle Aluminium, Gallium, Indium:

	Atom-Gew.	Differenz
Al	27·50	86·00;
Ga	?	
In	113·50	

für die Wellenlängen der zwei violetten Spectrallinien des Aluminiums, der zwei violetten des Galliums und der zwei blauen des Indiums:

	Wellenlängen	Mittel	Differenzen
Al . . .	396·3	395·3	14·7
	394·4		
Ga . . .	417·0	410·0	5·9
	403·1		
In . . .	451·1	430·6	20·6
	410·1		

Die Zunahme der Wellenlänge von Ga/In ist also gleich der von Al/Ga multiplicirt mit $1 + \frac{5\cdot9}{14\cdot7}$ oder $1 + 0\cdot4014$.

Wenn man nun annimmt, dass in beiden Metallgruppen die Incremente der Wellenlängen (λ) sich verhalten, wie diejenigen der Atomgewichte (a), so hat man

$$\lambda K/Cs : a K/Cs = \lambda Al/In : a Al/In,$$

$$0\cdot3963 : 0\cdot02983 = 0\cdot4014 : x,$$

also $x = 0\cdot030214$.

Wenn nun die Atomgewichts-Differenz $Al/Ga = A$, diejenige $Ga/In = B$ gesetzt wird, so ist $B = A(1 + 0\cdot030214)$, und da $A \times (2 + 0\cdot030214) = 86$ ist, so erhält man für $A = 42\cdot36$, für $B = 43\cdot64$, woraus das Atomgewicht für Gallium $= 27\cdot50 + 42\cdot36 = 113\cdot50 - 43\cdot64 = 69\cdot86$ sich ergibt.

Experimentell wurde das Atomgewicht gefunden zu 69·87, welche Zahl mit der eben entwickelten noch besser übereinstimmt, als mit der aus der Classification der Elemente abgeleiteten.

Wenn auch das Gallium in Bezug auf Volum- und Atomgewicht den Platz des Ekaaluminiums im natürlichen System der Elemente einnimmt, so ist doch nicht zu verkennen, dass es in Bezug auf andere Eigenschaften nicht dahin passt. Das Aluminium schmilzt bei Röthgluth, das Indium bei etwa 176°; der Schmelzpunkt des Galliums liegt nicht dazwischen, sondern bei 30·15°. Das Aluminium ist sehr dehnbar, das Indium sehr weich, das Gallium dagegen hart und spröde. Bei fractionirten Fällungen scheidet das Galliumoxyd sich vor der Thonerde und dem Indiumoxyd aus. Indiumoxyd ist in Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniaksalzen nicht, Aluminiumoxyd sehr wenig löslich, Galliumoxyd aber in beträchtlicher Menge. Diese Verschiedenheiten warten noch auf die befriedigende Erklärung.

RUD. BIEDERMANN.

Gehirn.)* Das Gehirn besteht aus grauer und aus weisser Substanz. — Was die relativen Mengenverhältnisse beider betrifft, so sind von DANILEWSKY (1) berechnet für das grosse Hirn des Menschen 37·7—39·0% grauer, auf 62·3—61% weisser Substanz. Für das grosse Hirn des Hundes 50·0—56·7% grauer, auf 50·0—43·3% weisser Substanz. Die Reaction des Gehirns, mit Hülfe der von LIEBREICH angegebenen Reagensplatten (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 1) geprüft, ist für die graue Substanz während des Lebens sauer, für die weisse dagegen neutral oder schwach alkalisch. — Die saure Reaction der grauen Substanz beruht vermuthlich auf der sauren Reaction der in ihr enthaltenen Ganglienzellen, ihre Ursache ist wahrscheinlich freie Milchsäure [R. GSCHIEDLEN (2)].

Der Wassergehalt des menschlichen Gesamtgehirns, welcher, wie es den Anschein hat, individuellen Schwankungen unterworfen ist, beträgt 73—82%, im Durchschnitt 79·49% [REGIBUS (3)], wobei noch zu berücksichtigen ist, dass die verschiedenen Altersklassen sehr verschiedenen Wassergehalt aufweisen: Kinder (82—82·79%) einen höheren wie Erwachsene (73·58%). Auch die graue und die weisse Substanz des nämlichen Gehirns unterscheiden sich im Wassergehalt von einander.

Im Rindergehirn wurde gefunden an Wasser: graue Substanz 81·6%, weisse Substanz 68·3% [PETROWSKY (4)]. Die elementare Zusammensetzung des Gehirns entspricht nach VOLKMANN (5) durchschnittlich etwa folgenden Angaben:

Wasser 77·9%, Kohlenstoff 12·62%, Wasserstoff 1·93%, Stickstoff 1·37%, Sauerstoff 4·41%, Asche 1·41%. — Die letztere besteht nach BREED aus:

Phosphorsäure frei	9·15%
Phosphorsaures Kali	55·24%
„ „ Natron	22·93%
„ „ Eisenoxyd	1·23%
„ „ Calcium	1·62%
„ „ Magnesium	3·40%
Chornatrium	4·74%
Schwefelsaures Kali	1·64%
(?) Kieselsäure	0·42%

Wenn diese letztere Analyse auch auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen dürfte, so ist die in neuerer Zeit von E. GEORGE GEOGHEGAN (6) mitgetheilte auch nicht zuverlässiger, da dieser in durchaus unberechtigter Weise von

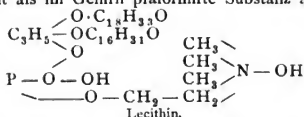
*) 1) DANILEWSKY, Med. Centralbl. No. 14; MALY, Jahresber. 1880, pag. 347. 2) GSCHIEDLEN, PFLÜGER's Archiv f. Ph. 8, pag. 171; MALY, Jahresber. 1873, pag. 242. 3) REGIBUS, MALY, Jahresber. 1884, pag. 346. 4) PETROWSKY, PFLÜGER's Archiv f. Ph. 7, pag. 367; MALY, Jahresber. 1873, pag. 244. 5) VOLKMANN, Berichte über die Verhandl. d. K. s. Gesellsch. d. Wiss. in Leipzig 1874, Heft III, IV, V; MALY, Jahresb. 1875, pag. 209. 6) GEOGHEGAN, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 330; MALY, Jahresber. 1877, pag. 305. 7) MÜLLER, Ann. d. Chem. und Pharm. 134, pag. 29 (1865). 8) PARCUS, Inaug.-Dissert. Leipzig; Journ. f. prakt. Chem. 24, pag. 310. 9) LIEBREICH, Ann. d. Chem. u. Pharm. 134, pag. 29. 10) BAEYER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, pag. 306. 11) LIEBREICH, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 2, pag. 12. 12) LIEBREICH, Ber. d. dtsh. chem. Gesellschaft 1869, pag. 167. 13) DIACONOW, HOPPE-SEYLER's med. chem. Untersuchungen, Heft 2, pag. 221; Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1868, pag. 2 und 97. 14) BLANKENHORN, Zeitschr. f. phys. Chem. III, pag. 260. 15) GEOGHEGAN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 330; MALY, Jahresber. 1877, pag. 305. 16) EWALD u. KÜHNE, Verh. d. naturh. med. Vereins zu Heidelberg 1, Heft 5; MALY, Jahresber. 1877, pag. 302. 17) THUDICHUM, Chem. News. 31, pag. 112; Chem. Centralbl. 1875, pag. 408; MALY, Jahresber. 1875, pag. 203. 18) BAEYER, Ann. Chem. 142, pag. 322.

den organischen phosphorhaltigen Substanzen das Protagon vollkommen vernachlässigte.

Von organischen Substanzen sind im Gehirn gefunden worden: Eiweissstoffe, elastinartige Substanz, phosphorhaltige Körper (Cerebrine), Neurokeratin, Xanthinkörper, Harnsäure, Kreatin, Leucin, Gährungsmilchsäure, flüchtige Fettsäuren, Inosit, Cholesterin, Fluor in Spuren, Ammoniak (?) und Harnstoff (?).

Als phosphorhaltige Substanz ist mit Sicherheit nachgewiesen und als chemisches Individuum zu betrachten das Protagon, ferner wurden als solche angegeben das Lecithin, eine Reihe von Substanzen, welche THUDICHUM als Myeline und Kephaline bezeichnet, ebenso eine Reihe von KÖHLER beschriebener Substanzen, deren genaue chemische Charakteristik noch fehlt. Endlich eine Substanz, welche von MIESCHER als Nuclein bezeichnet wird, deren chemische Charakteristik übrigens durchaus nicht fest steht, und welche neben Phosphor noch Eisen enthält. (Nuclein nach MIESCHER 6·9 § P., nach BUNGE 5·19 § P.)

Welche von diesen Substanzen im Gehirn präformirt vorhanden sind, ist physiologisch noch nicht klar gestellt; so können z. B. Xanthinkörper als Zersetzungsprodukte des Nucleins auftreten u. s. w. Dagegen kann das Protagon mit einiger Sicherheit als im Gehirn präformirte Substanz angesehen werden.



Lecithin, von GOBLEY im Eidotter aufgefunden, ist wahrscheinlich im Gehirn nicht frei vorhanden, sondern als Zersetzungsprodukt des Protagons aufzufassen. Die von STRECKER aufgestellte Formel für das Lecithin, $\text{C}_{42}\text{H}_{84}\text{NPO}_9$, zeigt dasselbe als eine Verbindung von Glycerin mit Phosphorsäure und Fettsäuren und dem Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd. Da Lecithin und Protagon mit Ausnahme von Zucker die gleichen Spaltungsprodukte liefern, so lässt sich daraus schliessen, dass das Protagon eine glycosidartige Verbindung des Lecithins, das Lecithin mit anderen Worten Protagon minus Zucker ist.

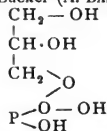
Das Lecithin ist eine schmierige, hygroscopische Masse, die in Alkohol und Aether etc. löslich ist. —

Cerebrin. Unter dem Namen Cerebrine und Cerebrinsäuren werden eine Reihe chemisch sehr mangelhaft charakterisirter Körper beschrieben, welche bald phosphorhaltig, bald phosphorfrei sein sollen. MÜLLER's Cerebrin (7) stellt sich nach den Untersuchungen von PARCUS (8) als ein Gemenge von fetten Säuren mit Cholesterin dar. PARCUS isolirte ein Cerebrin, welchem er die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{160}\text{N}_2\text{O}_{15}$ als wahrscheinlich zuschrieb, ausserdem unterscheidet er Homocerebrin und Enkephalin. Das Cerebrin von PARCUS ist in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig etc. löslich, unlöslich dagegen in kaltem wie in heissem Aether; es ist nicht hygroscopisch und quillt in heissem Wasser nur wenig auf. — Die von HOPPE-SEYLER gegen das PARCUS'sche Cerebrin gemachten Einwendungen sind von E. DRECHSEL widerlegt worden. —

Protagon. Im Jahre 1865 theilte LIEBREICH (9) mit, dass er aus der Gehirnsubstanz eine neue phosphorhaltige Substanz isolirt habe, die er Protagon benannte.

Darstellung. Einem Thiere wurde die Carotis geöffnet, und um das Blut vollständig zu entfernen, Kochsalzlösung durch die Gefässe des Gehirns geleitet.

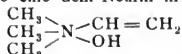
Das von den Häuten befreite Gehirn wurde zerrieben, mit Aether und Wasser bei 0° C. geschüttelt, die sich abscheidende Flüssigkeit abgezogen und das Verfahren mehrmals wiederholt. Die zurückbleibende Gehirns substanz wurde mit 85 proc. Alkohol bei 45° C. digerirt und heiss filtrirt. Beim Abkühlen auf 0° C. schied sich ein flockiger Niederschlag aus, welcher zur Entfernung von Cholesterin mit Aether gewaschen, darauf in Alkohol bei 45° C. gelöst wurde. Beim sehr langsamen Erkalten der Lösung schied sich das Protagon in deutlichen Krystallnadeln aus. Nach LIEBREICH ist das Protagon ein schneeweisses, sehr leichtes Pulver, welches, aus Alkohol krystallisirt, je nach der Schnelligkeit der Abscheidung in rhombischen Nadeln oder Blättchen auftritt. In kaltem Alkohol und Aether ist es schwer löslich, etwas leichter löslich in warmem Alkohol. In absolutem Alkohol löst es sich bei einer 55° C. übersteigenden Temperatur nicht ohne Zersetzung. Beim Behandeln mit Wasser quillt es stark auf und giebt, der Stärke ähnlich, eine kleisterartige Masse. In trockenem Zustande dagegen ist es nicht hygroskopisch. Die ausgeführten Analysen führten zu der Formel $C_{116}H_{241}N_4O_{92}P$. Es zersetzt sich schon unterhalb 100° C., ja wahrscheinlich schon bei 75—80° C. Beim Kochen mit Barythydrat zersetzt es sich in Glycerinphosphorsäure, ferner in eine von LIEBREICH Neurin genannte Base, $C_5H_{13}NO$, Stearinsäure resp. Oelsäure und Zucker (A. BAEYER)



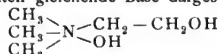
Glycerinphosphorsäure.

Diese Untersuchungen LIEBREICH's erklärten zunächst in befriedigender Weise die widersprechenden Angaben, welche die Literatur der Gehirnchemie bis dahin aufwies. Bei der leichten Zersetzlichkeit des Protagens war es natürlich, dass frühere Untersucher die von ihnen beschriebenen Substanzen als Zersetzungsprodukte des Protagens erhalten mussten.

BAEYER (10) fand zunächst, dass das Neurin LIEBREICH's entweder Trimethyl-Vinyl-Ammoniumhydroxyd, $N(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_3)\cdot\text{O}$, oder Trimethyloxäthyl-Ammoniumhydroxyd, $N(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH})\text{OH}$, wahrscheinlich ein Gemenge beider sei, später (18) entschied er sich für die letztere Formel. LIEBREICH aber (11) hält die erstere für richtig und erinnert, dass die Synthese des Neurins schon vorher von A. W. HOFMANN ausgeführt worden war, welcher durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenbromid und nachherige Behandlung des Reactionsproduktes mit Kalilauge eine dem Neurin in allen Punkten gleichende Base dargestellt hatte.

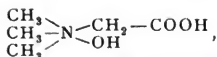


Trimethyl-Vinyl-Ammoniumhydroxyd



Trimethyl-oxäthyl-Ammoniumhydroxyd.

Später erhielt LIEBREICH (11) durch Oxydation des Neurins eine Oxyneurin genannte Base



welche er synthetisch (12) durch Erhitzen von Trimethylamin mit Monochlor-essigsäure gewann und deren Identität mit dem in den Zuckerrüben enthaltenen Betain er nachwies.

Inzwischen war die Existenz des Protagons in Zweifel gestellt worden. Der erste, welcher seinen Zweifel äusserte, war wohl HOPPE-SEYLER, allerdings ohne den experimentellen Nachweis zu führen. DIACONOW (13), der bei seinen Untersuchungen gleichfalls nicht vom Protagon ausging, hielt das letztere für einen phosphorfreien Körper, dessen Phosphorgehalt durch beigemengtes Lecithin bedingt würde. Diese Ansicht wird sofort hinfällig, wenn man berücksichtigt, dass Lecithin ein sehr hygroskopischer Körper ist, der schon in kleinen Quantitäten anderen Körpern beigemischt dieselben ebenfalls sehr hygroskopisch macht, während das reine Protagon keine Spur von hygroskopischen Eigenschaften zeigt. Durch die DIACONOW'schen Arbeiten wurde in der einschlägigen Literatur eine erhebliche Verwirrung veranlasst, welche nunmehr durch die Arbeiten von GAMAGE und BLANKENHORN endgültige Klärung erfahren hat.

GAMAGE und BLANKENHORN (14) haben neuerdings die Versuche von LIEBREICH wiederholt und die von ihm erhaltenen und veröffentlichten Resultate in allen Punkten bestätigt, nur führen sie ihre Analysen zu der Formel $C_{160}H_{308}N_3O_{35}P$ für das Protagon, eine Thatsache, welche bei einem so complicirt zusammengesetzten Körper in keiner Weise auffallend ist. Die einzig zutreffende Darstellung findet sich in HERMANN's Physiologie von DRECHSEL (Bd. V, pag. 579).

Nuclein, eine phosphorhaltige, eiweissähnliche Substanz ist zu durchschnittlich etwa 0.14% im Gehirn enthalten [E. GEORGE GEOGHEGAN (15)].

Neuro-Keratin hat mit den Nucleinen die Schwerverdaulichkeit durch Pepsin und Trypsin gemeinsam, unterscheidet sich aber durch seine Unlöslichkeit in verdünnten Alkalien [EWALD und KÜHNE (16)]. Dieser noch wenig bekannte, aber bemerkenswerthe Körper soll 1.6% Asche hinterlassen und ausser Stickstoff 2.93% (?) Schwefel enthalten.

Cholesterin scheint im Gehirn in freiem Zustande vorhanden zu sein.

Xanthin-Körper. Ob diese normal oder als Zersetzungsprodukte der Nucleine auftreten, ist bislang noch unaufgeklärt.

Die Myeline THUDICHUM's (17), sowie die von KÖHLER beschriebenen Substanzen sind chemisch wenig charakterisirte Körper, wahrscheinlich Gemenge verschiedenartiger Zersetzungsprodukte.

LIEBREICH.

Gerberei.)* Die thierische Haut wird im feuchten Zustande sehr leicht durch Fäulniss zerstört; man unterwirft dieselbe zum Zwecke der Conservirung

*) 1. Hand- und Lehrbücher: Dr. CH. HEINZERLING, Grundzüge der Lederbereitung, Braunschweig 1882, Vieweg & Sohn. — F. WIESER, Die Lohgerberei, Wien 1877, bei Hartleben. — F. WIESER, Die Weissgerberei, Sämschgerberei und Pergamentfabrikation, Wien 1877, bei Hartleben. — J. BUDAN, Handschuhleder-Assortirung, Prag 1882. — GINTL, Handbuch der Weissgerberei u. Weisslederfärberei, Weimar, bei Voigt. — S. GOLDSCHMIDT, Das Leder auf der Wiener Ausstellung 1873 im officiellen Ausstellungsbericht. — F. A. GÜNTHER, Die Fabrikation des loharen Leders in Deutschland, Weimar, bei Voigt. — Derselbe, Lehrbuch der Glacéleder-Fabrikation, Berlin 1873. — HARTIG, Ueber den Gerbstoff der Eiche, Stuttgart 1869, bei Cotta. — F. KNAPP, Natur und Wesen der Gerberei und des Leders, München 1858. — LIETZMANN, Erfahrungen auf dem Gebiete der Gerberei, Berlin 1862, bei Hickelhier.

2. Fachzeitschriften: Verhandl. der Generalversammlg. d. Ver. deutsch. Gerber, Berlin, Eduard Krause. — GÜNTHER's deutsche Gerberzeitung. — Der Gerber, Wien. — Gerberzeitung, Berlin, Organ des Ver. deutsch. Gerber. — Der Gerbercourier. — SCHÖNNANN's Journ. f. Lederindustrie. — Der Ledermarkt. — Halle aux cuirs.

3. Verzeichniss der auf Gerberei bezüglichen deutschen Patente. a) Für vorbereitende Operationen: P. R. No. 12876, 13420, 14508, 15736, 16871, 24008, 27971. b) Mineralgerberei: P. R. No. 444, 5298, 10518, 10665, 14769, 11031, 13122, 16306.

deshalb einer Behandlung, welche man gerben nennt. Das Produkt des Gerbverfahrens, das Leder, unterscheidet sich von der feuchten Haut durch seine grosse Haltbarkeit, und von der getrockneten, der Fäulniss ebenfalls gut widerstehenden Haut dadurch, dass sie nicht wie diese eine hornartige, spröde, durch Kochen in Wasser leicht in Leim überzuführende Masse bildet, sondern ein zähes, filzartig-faseriges und geschmeidiges Gefüge darstellt.

Die Geschichte der Gerberei reicht bis in die ältesten historischen Zeiten zurück. Die Fabel nennt SCHINGFANG, einen Beherrscher der Chinesen, PLINIUS dagegen einen gewissen TYCHIUS als den Erfinder dieses Gewerbes (1). Fest steht, dass die Orientalen und die Culturvölker des Alterthums nicht nur gewöhnliches, sondern auch schon gefärbtes, unserem Saffian und Corduan ähnliches Leder hatten, wie in ägyptischen Pyramiden gefundene Sandalen, Frauenschuhe und farbige Lederstücke beweisen.

Von den Aegyptern wird die Kunst der Lederbereitung den Griechen und Römern und von diesen wieder den Abendländern übermittelte sein. Frühzeitig nahm dieselbe in Spanien und Ungarn einen nennenswerthen Aufschwung (2). Ob die Sämisch- oder die Rothgerberei zuerst ausgeübt wurde, lässt sich mit Sicherheit kaum entscheiden.

Die Rohmaterialien zur Lederbereitung bestehen in den Häuten und Fellen, den Gerbmaterien und dem Wasser.

I. Häute und Felle. An den Häuten der Säugethiere lassen sich anatomisch vier Schichten unterscheiden: die Hornhaut oder Epidermis, das Malpighi'sche Netz (*retes Malpighii*), beide zusammen Oberhaut genannt, die Lederhaut (*corium*) und die Unterhaut (*panniculus adiposus*). Von diesen kommt für die Lederbereitung

c) Andere Gerbverfahren: P. R. No. 2052, 4389, 13920, 14623, 23251, 27270, 27273, 16771, 20250. d) Schnellgerberei: P. R. No. 9919 u. 17829. e) Lederzurichtung: P. R. No. 5758 u. 28480. f) Lederfärberei: P. R. No. 15280, 27033, 27352. g) Maschinen und Geräthschaften: P. R. No. 84, 244, 949, 1543, 2882, 3995, 5548, 6950, 5559, 6605, 7090, 7337, 7717, 7946, 8017, 9554, 8532, 10006, 12708, 12828, 13345, 13747, 14426, 14946, 15067, 15111, 15659, 15796, 16714, 17768, 17962, 19587, 20594, 20965, 21266, 23861, 23864, 24018, 24824, 25140, 27574, 27735, 27791, 27976, 28432, 28640, 29747.

4. Citate im Text: 1) J. H. M. v. POPPE, Gesch. d. Erfind. u. Entdeckg., Frkf. a. M. 1847, pag. 178. 2) Dr. CH. HEINZERLING, Grundz. d. Lederbereitung, pag. 1. 3) Ber. d. Wien. Acad. 30, 37, 39, 308; DINGL. Journ. 149, pag. 298; ebenda 205, pag. 148. 4) BEILSTEIN, Handb. d. org. Chem., 1. Aufl., pag. 1118 u. 1187. 5) WAGNER, FRESEN. Zeitschr. f. analyt. Chem. 5, pag. 1. 6) WATTS, Berl. Ber. 10, pag. 1764. 7) DINGLER'S Journ. 231, pag. 451. 8) KNAPP u. KESTER, DINGL. 227, pag. 86. 9) MÜNZ u. SCHÖN, Gerberztg. 1881, No. 32. 10a) FRESEN. Zeitschr. 1877, 16, pag. 33 u. 201; DINGL.'s Journ. 228, pag. 54. 10b) EITNER, Der Gerber, 1877, No. 178, u. DINGL. Journ. 224, pag. 524. 11) DINGLER'S Journ. 177, pag. 171. 12) FIELDS u. TOWNSEND, Gerberztg. 1865, No. 38; WAGNER'S Ber. 1865, pag. 682. 13) LE GOU-LARD, D. R. P. No. 2052 u. 27273. 14) Der Gerber, 1876, pag. 623. 15) KNAPP, DINGL. Journ. 181, pag. 311. 16) REIMER, DINGL. Journ. 205, pag. 253 u. 457. 17) MACKINDALE, DINGL. Journ. 139, pag. 320. 18) BRÜGGEMANN, DINGL. Journ. 168, pag. 397. 19) D. R. P. No. 8532. 20) BANDEL, DINGL. Journ. 197, pag. 462; u. 205, pag. 492. 21) PUTZ, D. R. P. No. 4389. 22) DINGLER'S Journ. 161, pag. 312. 23) DINGEER'S Journ. 185, pag. 246. 24) KNAPP, D. R. P. No. 444 u. 10518; WAGNER'S Ber. 1877, pag. 988; WAGNER'S Ber. 1878, pag. 1168; DINGL. Journ. 227, pag. 86 u. 185; ebenda 229, pag. 180. 25) HEINZERLING, D. R. P. No. 5298, 10665, 14769; WAGNER'S Ber. 1879, pag. 1121; Industrie-Bl. 1879, No. 39; Chemik. Ztg. 1879, pag. 719; DINGL. Journ. 233, pag. 86; u. 235, pag. 51; Dtsch. Ind.-Ztg. 1879, pag. 335 u. 405; Industrie-Bl. 1879, pag. 370; Hess. Gewerbebl. 1879, pag. 385; WAGNER'S Ber. 1855, pag. 363. 26) KNAPP, DINGL. Journ. 149, pag. 305 u. 378; ebenda 227, pag. 88. 27) D. R. P. No. 12876.

nur die Lederhaut, das Corium, in Frage, während die drei anderen Schichten durch vorbereitende Operationen entfernt werden. Die Haare und Borsten sitzen in Einstülpungen der Oberhaut, welche bis in die eigentliche Lederhaut hinabragen und auf dieser die sogen. Narbe erzeugen. Das Corium (Lederhaut) bildet die dickste der vier Schichten, und von seiner Beschaffenheit ist die Güte des zu erwartenden Leders abhängig; es ist jedoch seine Dicke nicht nur verschieden an den Fellen der Thiere verschiedener Arten, sondern die Haut des einzelnen Individuums zeigt gemeinlich am Nacken und Rücken grössere Stärke als an der Bauchseite. Die Lederhaut wird gebildet aus vielfach verästelten und verfilzten, der Oberhaut parallel laufenden Fibrillen oder Bindegewebsfasern, welche ihrerseits mit einer die Geschmeidigkeit der Haut bedingenden Flüssigkeit gefüllt sind, und zwischen denen die Intercellularsubstanz, ein für die Lederbereitung sehr wichtiger Stoff, welcher beim Trocknen der ungegerbten Haut das Zusammenkleben der Bindegewebsfasern veranlasst, eingebettet ist. Die Bindegewebssubstanz geht beim Kochen mit Wasser in Leim über, mit verdünnten Mineralsäuren sowie Essigsäure quillt sie unter Erhaltung ihrer Textur zunächst auf und löst sich bei länger fortgesetzter Behandlung, rascher in concentrirten Säuren auf. Aus der Lösung kann sie durch Neutralisation und durch Kochsalz ausgefällt werden, desgleichen geben Gerbsäure, Bleiessig, Ferro- und Ferridcyanalium und basisch essigsäures Eisen mit der gelösten Substanz Niederschläge; Kalkwasser bewirkt keine Lösung. Die empirische Formel des reinen Körpers, des Hautfibrins, ist $C_{15}H_{23}N_5O_6$.

Die Intercellularsubstanz oder das Coriin (3) kann der mit Wasser gewaschenen Haut durch gesättigtes Kalkwasser entzogen werden, aus welchem es durch Ansäuern mit verdünnter Essig- oder Salzsäure als flockiger Niederschlag ausfällt. Das nochmals in gleicher Weise gelöste und gefällte Coriin stellt grau-weiße, an der Luft nachdunkelnde, membranartige Blättchen dar, welche sich beim Schütteln mit Wasser in eine kleisterartige Masse verwandeln, löslich in Wasser, welches Spuren von Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden enthält, in Kalk- und Barytwasser, reinen Alkalien, sowie in 10proc. Kochsalzlösung, sind, unlöslich dagegen in schwächerer oder stärkerer Lösung des letzteren, sowie in Essigsäure.

In neutraler oder schwach saurer Lösung wirken Ferro- und Ferridcyanalium nicht fällend, stark gequelltes Coriin wird jedoch gefällt. Neutrale oder schwach alkalische Lösungen werden durch Eisenchlorid, Kupfersulfat, Kupferchlorid und Bleizucker nicht gefällt, wohingegen Bleiessig, überschüssige Gerbsäure und basisch-essigsäures Eisen fällend wirken.

Die empirische Formel ist nach REIMANN: $C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}$.

Verwendung der Häute und Felle: Es können zwar die Felle aller Säugethiere in Leder übergeführt werden, praktische Verwendung finden jedoch nur die von Ochsen, Kühen, Büffeln, Pferden, Eseln, Ziegen, Kälbern, Lämmern, Hirschen, Rehen, Schweinen und Wildschweinen, Meerschweinen, Seehunden, Robben, Hunden und Katzen. Zu Luxusleder werden gegerbt Nilpferd-, Krokodil-, Rhinoceros- und einige Fischhäute.

Der Gerber unterscheidet zwischen Häuten und Fellen, erstere sind die Felle der grösseren Thierspecies, wie Pferd, Ochse, Büffel etc., letztere die kleinen, leichten Felle von Kalb, Hammel, Ziege etc.; diese Unterscheidung ist jedoch eine ganz willkürliche. Es hängt die Dicke der Haut, wie schon erwähnt, nicht nur von der Thierspecies ab, sondern innerhalb der gleichen Species

zeigen die Häute von männlichen, weiblichen oder kastrierten Thieren, von schlecht oder gut genährten, von zahmen oder wilden, von alten oder jungen sehr wesentliche Qualitäts-Unterschiede, welche in erster Linie bestimmend für die Verwendbarkeit der Felle zu gewissen Ledersorten und sogar für die einzuschlagende Gerbmethode sind.

Die schweren Ochsen-, Büffel- und Stierhäute, desgl. Pferde-, Rinds- und Eselhäute dienen zur Herstellung von Sohl-, Riemen- und Sattlerleder, Kalbfelle geben das vorzüglichste Oberleder, Schaf- und Lammfelle finden zur Handschuh- und Galanteriewaarenfabrikation und in der Buchbinderei Anwendung. Ziegenfelle liefern Oberleder für Damenschuhe; Maroquin oder Corduan und Saffian wird aus ihnen dargestellt; Schweinhäute werden der Hauptsache nach zu Reitsätteln verarbeitet, Eselhäute fanden namentlich früher in der Pergamentfabrikation ausgedehnte Verwendung. Wildhäute geben Leder zu Handschuhen und Kleidungsstücken, Seehunds- und Robbenfelle werden zu Reisetaschen, Mützen, Schurzfellen etc. verarbeitet. Krokodilsleder ist in neuerer Zeit für Portefeuille-Arbeiten sehr begehrt.

Da es nur selten möglich ist, die Felle frisch, als sogen. grüne Häute, in die Gerberei zu liefern, die bei weitem meisten vielmehr zuvor einen überseischen Transport erfahren, so conservirt man dieselben durch Trocknen, durch Bestreuen mit Kochsalz oder schwefelsaurem Natron auf der Fleisch- oder Aasseite, ferner durch Bestreichen mit Carbolsäure, Salicylsäure, Glycerin und Carbolsäure, Holzessig, Arsenikpräparaten und anderen antiseptisch wirkenden Substanzen.

II. Die Gerbmaterialien. Die Fähigkeit, thierische Haut in Leder umzuwandeln, besitzen Körper der verschiedensten chemischen Beschaffenheit. Es dienen als Gerbmaterialien in erster Reihe vegetabilische Stoffe, ferner solche aus dem Mineralreiche und endlich drittens die Fette, Kohlenwasserstoffe, Seifen und Eigelb. KNAPP (Natur und Wesen des Leders. München 1858) stellt an ein Gerbmittel folgende Anforderungen: »Dasselbe soll reichlich löslich sein, aber einmal gelöst vom Wasser leicht abgegeben und nicht zu stark zurückgehalten werden. Es soll möglichst geneigt sein, der Flächenanziehung der Hautfaser zu folgen; es soll den Gesetzen der Diffusion möglichst entsprechen, d. h. eine von Wasser möglichst differente Lösung bilden; es soll endlich colloidal, aber doch amorph, niemals krystallinisch sein in dem Zustande, in welchem es von der Haut gebunden wird.«

1. Vegetabilische Gerbstoffe. Eine Reihe von pflanzlichen Extractivstoffen zeigt die gemeinsame Eigenschaft, mit Eisenchlorid blaue oder grüne Färbungen zu geben, adstringirend zu schmecken, Leim aus seiner Auflösung zu fällen, Sauerstoff unter Bräunung, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, zu absorbiren und endlich die Salze der Edelmetalle in Lösung zu reducirern (4). Viele dieser Stoffe, jedoch nicht alle, können die thierische Haut zu Leder gerben. WAGNER (5) unterscheidet aus diesem Grunde pathologische und physiologische Gerbstoffe und er versteht unter ersteren diejenigen, welche zwar Leimlösung fällen, thierische Haut jedoch nicht in Leder umwandeln. Sie liefern bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Gallussäure, bei der trocknen Destillation dagegen Pyrogallol. Nach WATTS (6) wird Eisenchlorid durch pathologische Gerbstoffe blau gefällt. Physiologische Gerbstoffe fällen Eisen grün, geben mit Mineralsäuren keine Gallussäure, liefern bei der trocknen Destillation kein Pyrogallol, sondern Brenzkatechin, und verwandeln thierische Haut in Leder.

Als Repräsentanten dieser beiden Gerbstoffklassen mögen dienen Galläpfelgerbsäure (pathologisch) und Eichenrindengerbsäure (physiologisch). Bezüglich des chemischen Verhaltens der Gerbstoffe verweisen wir auf den Artikel »Gerbsäure«. Die Unterscheidung in pathologische und physiologische Gerbmaterien ist eine nur wenig zutreffende, da auch solche der ersten Klasse angehörenden Materialien jetzt in der Gerberei ausgedehnte Anwendung finden. Praktiker behaupten zwar, dass das mit ihnen hergestellte Leder minder widerstandsfähig gegen Wasser sei als das mit Brenzkatechin liefernden Gerbstoffen erzeugte.

Als wichtigste vegetabilische Gerbmaterien sind zu nennen die Rinden von Eichen (*Quercus robur* und *Quercus pedunculata*) mit ca. 11–16% Gerbstoff, — Fichte (*Pinus silvestris*) 5–10%, — Hemlocktanne (*Abies canadensis*) ca. 10%, — Lärche (*Larix europaea*) 2%, — Wallnus (*Juglans regia*), — Ulme (*Ulmus campestris*) 3–4%, — Rosskastanie (*Aesculus hippocastanum*) ca. 2%, — Weide (*Salix*) je nach der Art 3–16%, — Buche (*Fagus silvatica*) ca. 2%, und andere mehr.

Gerbstoff führende Wurzeln haben: *Krameria triandra* (Ratanhiawurzel, aus Peru) bis zu 42% Gerbstoff, — Nelke (*Geum urbanum*) bis zu 41%, — Tormentillwurzel bis zu 46% und Sassafraswurzel bis zu 58%.

Geschätzte Gerbstoffe sind noch: das Holz von *Aspidosperma Quebracho* bis 20% Gerbstoff (7), die Blätter und Blattstiele verschiedener Sumacharten mit meistens 10–16%, die Schoten von *Caesalpinia coriaria*, *Dividivi* oder *Libidibi* genannt, mit über 30%, — Gallen von verschiedenen *Quercus*-Arten, erzeugt durch den Stich der Gallwespe, als Galläpfel und unnatürliche (pathologische) Knoppere im Handel, bis zu 70%, — die Fruchtbecher von *Valonia camata* oder *Quercus Aegilops*, natürliche Knoppere, Acker- oder Eckerdoppere oder *Valonia* genannt 30–33%, — endlich verschiedene Harze und eingetrocknete Pflanzensäfte, nämlich von *Acacia Catechu*, *Catechu* mit bis 55% Gerbstoff, — Kinogummi von *Pterocarpus*-Arten bis zu 75%, — Gambir oder Gamber aus *Unkaria gambir* mit 40%.

Es muss jedoch hier bemerkt werden, dass keineswegs die gleiche Gerbstoffmenge aus verschiedenen Materialien in gleicher Weise gerbend wirkt, was darauf zurückzuführen ist, dass ein Theil des Gerbstoffs schwer löslich in kaltem Wasser, ein anderer aber leicht löslich ist. Das Verhältniss beider Arten zu einander ist in den verschiedenen Gerbmaterien ein sehr wechselndes, je mehr aber der leicht löslichen Modification vorhanden ist, um so kräftiger gerbend ist das Material.

Um 1 Kilo Haut in Leder überzuführen, bedarf man ca. 4–10 Kgrm. Eichenrinde, 18 Kgrm. Erlen- oder Buchenrinde, 10 Kgrm. Eschen-, Espen-, Ahorn-, Akazien- oder Weidenrinde, 8 Kgrm. Fichten- oder Lärchenrinde, 1½ Kgrm. Galläpfel, 2 Kgrm. Knoppere, 3 Kgrm. Sumach. Nach Versuchen von KNAPP und KESTER (8) nimmt Haut beim Uebergang in Leder 46–69% Gerbstoff auf; nach MÜNTZ und SCHÖN (9) wären diese Zahlen auf 61–85% zu erhöhen.

Wie schon angegeben, ist der Gerbstoffgehalt der verschiedenen Gerbmaterien ein sehr schwankender, aber auch dieselbe Pflanzenart zeigt je nach Alter, Heimat, Standort und Jahreszeit sehr wechselnde Mengen Gerbstoff. Die für den Handel und die Gerbereipraxis sehr wichtige Bestimmung des Gerbstoffs geschieht in zuverlässig gezogenen und gehörig zerkleinerten Durchschnittsproben am besten nach der LÖWENTHAL'schen verbesserten Methode (10a). Dieselbe basirt auf der Oxydirbarkeit eines mit Indigcarmin-Lösung versetzten Gerbstoff-extraktes durch titrirte Chamäleonlösung, und fernere Titration der im Extrakt neben Gerbstoff enthaltenen Nichtgerbstoffe nach vorheriger Ausfällung des Gerb-

stoffs mit Leim oder besser Hautpulver. Die Differenz des Chamäleonverbrauchs in beiden Versuchen entspricht dem für Gerbstoffoxydation nöthigen übermangansaurem Kali und wird entweder auf Tannin als Vergleichsmaterial umgerechnet, oder, was vorzuziehen ist, auf ein bestimmtes Quantum notorisch guten Gerbstoffs von der gleichen Art, wie der zu titirende bezogen.*)

2. Mineralische Gerbstoffe. Das Ueberführen der thierischen Haut in ein lederartiges Produkt ist mit Hilfe mineralischer Stoffe schon im Alterthum geschehen. Es wurden zu diesem Zwecke benutzt: Alaun, schwefelsaure Thonerde, essigsäure Thonerde und Kochsalz. Die Neuzeit hat der Reihe dieser Körper noch Eisenoxydsalze, chromsaure- und Chromoxydsalze, sowie die fettsauren Salze von Eisenoxyd und Chromoxyd hinzugefügt. Die ersten genannten Körper finden in der Weissgerberei Verwendung, das mit ihnen hergestellte Produkt ist jedoch ein wesentlich anderes Leder, als lohbares. Die Chrom- und Eisensalze dagegen dienen als Gerbstoffe in der eigentlichen Mineralgerberei und liefern ein dem lohbaren Leder wenn nicht ebenbürtiges, so doch mindestens sehr nahestehendes Produkt.

3. Die Fette und fetten Kohlenwasserstoffe sowie das Eigelb sind die Gerbmittel der Sämisch- und Handschuhlederfabrikation. Talg, Thran von Walfisch, Robben, Haifisch, Schweineschmalz, Leberthran, Leinöl, Ricinus, Dégras, Hirn, Paraffin, Vaseline und Birkentheeröl sind die am häufigsten verwendeten Fette.

III. Das Wasser, welches einerseits als Lösungsmittel für die mineralischen und vegetabilischen Gerbmittel, andererseits zur mechanischen Bearbeitung (Weichen, Reinigen, Vorbereiten) der Felle dient, spielt in der Gerberei zwar eine sehr wichtige Rolle, es wird jedoch sein Einfluss je nach seiner Zusammensetzung auf die Beschaffenheit des damit hergestellten Leders sehr häufig überschätzt. Einzusehen ist, dass ein weiches Wasser als Lösungsmittel für die Gerbstoffe sehr geeignet ist, denn harte, viel Kalk- und Magnesiumsalze enthaltende Wässer geben unlösliche Tanninverbindungen, welche für den Gerbprocess verloren sind. Zum Einweichen und Schwellen der Haut sind dagegen Wässer vorzuziehen, welche nach EITNER'S Versuchen (10b) Bicarbonate, Gyps oder schwefelsaure Magnesia enthalten, da diese quellend und lösend auf die Inter-cellularsubstanzen wirken. Die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden wirken dagegen gar nicht schwellend, können vielmehr die schwellende Wirkung zum Theil aufheben.

In der Oberlederfabrikation, wo man ein dichteres, weniger geschwelltes Leder erzielen will, zieht man weiches Wasser dem harten vor. Die Temperatur des Wassers soll möglichst wenig schwanken, am geeignetsten ist eine solche von 8—10° C. Endlich ist es wichtig ein Wasser zu verwenden, welches frei von Fäulniskeimen ist, weil diese eine theilweise Veränderung oder gänzliche Zerstörung der Haut bewirken können.

Als vorbereitende Manipulationen, welche im Wesentlichen den verschiedenen Gerbmethoden gemeinsam sind, kommen zur Anwendung:

1. Das Einweichen und Reinigen der Felle auf der Fleischseite, 2. das Enthaaren und Schwellen, 3. das Schwellen und Entkalken.

*) Eine in neuester Zeit unter dem Titel: »Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Festsetzung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung, geführt am 10. Nov. 1883 zu Berlin. Cassel 1885. Verlag von Th. Fischer« erschienene Broschüre enthält die vom Verein deutscher Gerber adoptirte Methode. — Vergl. auch FRESEN. Ztschr. f. anal. Chem. 1886, pag 121.

1. Das Einweichen der Haut bezweckt bei frischen (grünen) Häuten die Entfernung von Blut und Schmutz, bei gesalzenen und getrockneten ein Aufweichen der eingetrockneten Hautfibrillen, sowie Auslaugung der Salzbrühen. Es geschieht am besten durch Einhängen der Häute in fließendes Wasser und öfteres Aufziehen, verbunden mit zeitweiligem Strecken und Walken. Für frische Häute genügen gewöhnlich 1—2 Stunden, für gesalzene 48—60 Stunden, getrocknete Häute erfordern mehrere Tage.

Nachdem die Häute gut durchweicht sind, legt man sie, die Haar- oder Narbenseite nach unten, auf die gewölbte Seite des sogen. Schabebaums, dessen Querschnitt ein Halbkreis ist, und bearbeitet sie mit der stumpfen Seite des Schabe- oder Bestossmessers. Hierdurch wird das Wasser abgestrichen, etwaige Verhärtungen der Fibrillen aufgelockert und Fleisch- und Fetttheile von der Haut entfernt. Letztere Operationen werden neuerdings auch mit Maschinen ausgeführt.

2. Das Schwellen und Enthaaren. Zweck dieser Operationen ist, die in voriger Operation geschmeidig gemachte und von dem Unterhautbindegewebe befreite Haut nunmehr soweit aufzulockern und zu schwellen, dass sich die Haare zusammen mit der Epidermis leicht entfernen lassen. Beide Manipulationen verlaufen neben einander, d. h. es wird, ehe noch der Schwellprocess ganz beendigt ist, das Enthaaren vorgenommen und dann erst die Schwellung zu Ende geführt.

Das Schwellen des Coriins und Auflockern der Faser wird erreicht:

a) Durch das sogen. Schwitzen der Haut, und zwar durch Selbsterwärmung oder durch künstliche Erwärmung, oder endlich durch das kalte Schwitzen; b) durch Behandlung der Häute mit saurer Lohbrühe; c) durch das Kalken; d) durch Behandlung der Haut mit chemischen Agentien, namentlich Schwefelverbindung, wie Rusma, Schwefelcalcium, Schwefelnatrium etc.

a) Das Schwitzverfahren wendet man vorwiegend bei schweren, für Sohlleder bestimmten Häuten an. Es werden zu diesem Behufe, wenn frische Häute vorliegen, dieselben nach vorherigem Bestreuen mit Kochsalz der Länge nach, mit der Fleischseite nach innen, zusammengelegt und dicht aufeinander geschichtet in Kästen (Schwitzkästen) oder Kammern sich selbst überlassen. Es tritt alsbald Fäulniss unter mässiger Erwärmung und Entwicklung von Ammoniak ein, wodurch die Hautfasern so gelockert werden, dass meistens schon nach 30—40 Stunden die Haare leicht durch Schaben oder Ausraufen von der Haut entfernt werden können. Dieser Moment darf nicht überschritten werden, was bei dem eben beschriebenen Verfahren namentlich in der warmen Jahreszeit leicht geschehen kann.

Leichter lässt sich das Schwitzen bei künstlicher Erwärmung reguliren. Hierbei werden die Häute nicht zusammengelegt, sondern in Kammern aufgehängt, in welchen mässig feuchte Lohe ohne Flamme nur schweelend verbrannt wird, oder in welchen durch einströmenden Wasserdampf constant eine Temperatur von 20—26° C. unterhalten wird. Beide Erwärmungsarten wirken fermentartig. Der Schwellprocess ist hier in ca. 24 Stunden beendigt.

Die verhältnissmässig grösste Sicherheit gegen eine Schädigung der Haut durch zu weit fortschreitende Fäulniss bietet das kalte Schwitzen (11). Das Verfahren wird namentlich in Amerika in folgender Weise durchgeführt: die Häute werden in unterirdischen Kammern, in welchen durchschnittlich eine Temperatur von 8—14° C. herrscht, frei aufgehangen. Der Kammer wird durch einen Ventilator Luft und aus einer Rohrleitung Wasser zugeführt, welches in Tropfen an der Decke der Kammer hindurchsickert und die Atmosphäre bei der Verdunstung mit Wasserdampf sättigt. In dieser feuchten, kühlen Luft sind nach 6—12 Tagen die Häute soweit geschwellt, dass sie enthaart werden können, die Schwellung beruht jedoch auch hier auf einem Fäulnissprocess.

Trotzdem beim Schwellprocess durch Schwitzen die Gefahr einer Schädigung der Haut durch zu langes Schwitzen sehr nahe liegt, ist diese Methode doch immer noch die für die

Enthaarung empfehlenswerthe, und zwar deshalb, weil der die Schwellung bedingende Fäulnisprocess von aussen nach innen sich allmählich fortpflanzt und schon unterbrochen werden kann, so lange der Kern der Haut noch unangegriffen ist. Werden chemische Mittel zur Enthaarung verwendet, so müssen, da dieselben oft auf der Fleischseite aufgestrichen werden, diese Agentien resp. ihre Lösungen erst die ganze Haut durchdringen, bevor eine Lockerung der Epidermis erreicht wird.

b) Schwellen mit saurer Lohbrühe. Was bei der eben besprochenen Methode durch das beim Fäulnisprocess auftretende Ammoniak erreicht wird, das leisten bei dieser Methode schwache, organische Säuren, wie Milchsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure etc.) Diese Säuren finden sich in dem, aus gebrauchter Loh durch wiederholtes Auslaugen mit Wasser hergestellten Extrakte. Zur Schwellung stellt man diesen Extrakt in verschiedener Concentration her, indem man z. B. 1 Thl. Extrakt mit 7, 6, 5, etc. Thln. Wasser verdünnt und so weiter, bis endlich zu unverdünnter Sauerbrühe. Eine solche Scala heisst in der Gerbersprache ein Gang, und diesen müssen die Häute behufs Schwellung von der verdünntesten Lösung an nach aufwärts durchmachen und zwar so, dass sie in jeder Brühe unter mehrmaligem Umziehen einen Tag verbleiben.

c) Das Kalken geschieht in offenen, in die Erde eingegrabenen Kästen oder Bassins, in welchen sich Kalkmilch verschiedener Concentration befindet. Man rechnet im Durchschnitt auf 100 Rindshäute ca. 2 Hectoliter Kalk und vertheilt diese auf 3 »Aescher« so, dass der erste 0,2, der zweite 0,3 und der dritte 0,5 Hectoliter bekommt. Die Häute machen diese 3 Aescher wieder aufsteigend durch und verbleiben dabei unter jeweiligem Umziehen in den beiden ersten je 2—8 Tage, im letzten so lange, aber auch nicht länger, bis sich die Haare leicht entfernen lassen, da sich andernfalls im Kalkwasser zu viel Coriun löst, wodurch die Häute an Gewicht einbüßen. Deutsche Gerber kalken nur Oberleder und leichtes Sohlleder, sogen. Vacheleder, nicht aber dickes Sohlleder. Bisweilen setzt man dem Aescher Soda zu, es bildet sich durch Umsetzung mit Kalkmilch Aetznatron, welches kräftiger als Aetzkalk wirkt.

d) Die Enthaarung mit chemischen Präparaten, von welchen namentlich Alkalien, alkalische Erden und deren Schwefelverbindungen, Gaskalk, Rhusma (1 Thl. Auripigment und ca. 3 Thle. Kalk) zu nennen sind. Diese Methode wurde früher fast nur bei den Fellen kleiner Thiere angewendet, weil diese weder das Schwitzen, noch das Kalken vertragen.

In neuerer Zeit hat jedoch das Schwefelnatrium entweder für sich oder gemischt mit Kalk zum Enthaaren sehr weit gehende Anwendung gefunden. In den fünfziger Jahren wurde einem Franzosen BONDET dieser Körper als Enthaarungsmittel patentirt, aber erst die im Jahre 1872 von W. EITNER mit demselben angestellten Versuche verschafften der Methode allgemeineren Eingang. Nach EITNER's Versuchen enthält eine wässrige Lösung des käuflichen Schwefelnatriums nach der Formel: $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NaHS}$ Aetznatron und Natriumhydrosulfid, welch letzteres für sich allein absolut nicht schwellend, sondern nur corrodirend auf die Haarsubstanz wirkt. Schwellend wirkt nur das Aetznatron oder der dem Schwefelnatrium zugesetzte Kalk. Für sehr empfindliche Felle, wie Lamm- oder Zickelfelle, empfiehlt sich deshalb eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung käuflichen Schwefelnatriums, da diese gar nicht schwellt. — Namentlich empfiehlt sich das Schwefelnatrium da als Enthaarungsmittel, wo die Gerbung später mit Gerbstoffextrakten durchgeführt wird, also bei Zeugleder, Vacheleder und Riemenleder, Ganzsohlleder aus Zahnhäuten, Wildsohlleder und Brandsohlleder. Gewöhnliches Sohlleder wird mit diesem Mittel wie folgt behandelt. Ein Brei aus 1 Thl. festem Schwefelnatrium, 10 Thln. Wasser und 18 Thln. gelöschtem Kalkbrei (gleich 3 Thln. gebranntem, ungelöschtem Kalk) wird auf die Haarseite der Felle gestrichen, »angeschwödet«. Nach 6—8 Stunden bilden die Haare eine leimartige, sülzige Masse, welche leicht abgerieben werden kann; die Häute werden 1—2 Stunden in lauwarmes Wasser gebracht und dann gut geputzt. — Kalbleder wird mit einem Brei von 50 Grm. Na_2S und Kalklösch 3 Stunden angeschwödet, gehaart und dann noch 2—3 Tage in einem Kalkächer zur Schwellung gebracht. Will man Schwefelnatrium nicht für sich verwenden, so empfiehlt es sich häufig als Zusatz zum Kalkächer, z. B. für Vache-, Blank-, Riemenleder und Kipse (leichte, aus Ost- und West-Indien eingeführte und durch Anstrich auf der Fleischseite conservirte Rindshäute).

Die Vorzüge des Schwefelnatriums bestehen darin, dass durch dasselbe die Häute weniger

angegriffen werden und dadurch als fertige Waare schöneres Aussehen zeigen, dabei aber die Dauer des Enthaarungsprocess sehr herabgemindert wird. Ein Nachtheil ist der, dass die Haare zerstört, also werthlos werden, und dass man schwerer mit dem Mittel arbeiten kann, weil es die Hände stark angreift. — Zu erwähnen ist noch, dass die nachfolgende Gerbmethode bisweilen kleine Abänderungen erfahren muss, wenn mit Schwefelnatrium enthaart ist.

Die auf die eine oder andere Art enthaarten Häute werden mit Wasser abgespült und alsdann mit dem Firm- oder Scheereisen auf der Aasseite geputzt, sowie endlich auf der Narbenseite mit dem Glättstein zur Erzielung einer schöneren Narbe geglättet. Für alle diese, in kleineren Gerbereien von der Hand besorgten Arbeiten hat man neuerdings auch Maschinen construiert.

3. Das Schwellen und Entkalken. Die soweit gereinigten und während des Enthaarens zum Theil schon etwas geschwellten Häute (jetzt Blössen genannt) werden nun fertig geschwellt und gleichzeitig diejenigen, welche den Kalkäther passirt, entkalkt. Aus den letzt-erwähnten Häuten lässt sich der Kalk durch einfaches Waschen nicht entfernen, weil er zum Theil als kohlenaurer Kalk, zum Theil als fettsaurer Kalk (Kalkseife) auf der Hautfaser sitzt. In der sogen. Schwellbeize, welche durch saure Gährung von Weizenkleie, Gerstenschrot oder alter Lohe (rothe Beize, s. bei Enthaarung) erhalten wird, führen die organischen Säuren, wie Essigsäure, Propion- und Buttersäure den Kalk in lösliche Form über, und bewirken gleichzeitig ein Auftreiben des Coriis, so dass die Haut fast um das Doppelte an Dicke gewinnt. Früher wurde zum Entkalken der Häute die sogen. Kothbeize aus Tauben-, Hühner- oder Hundekoth angewendet, ein Verfahren, welches jetzt mehr und mehr verlassen wird. TURNBULL hat zum Entkalken Zuckerlösung vorgeschlagen. Endlich ist zu erwähnen, dass auch wohl Salzsäure und Schwefelsäure in Concentration von 0·1% als Schwellmittel angewendet werden. — Wie schon früher erwähnt, ist der Schwellprocess gewöhnlich in 10—14 Tagen vollendet.

Der nun folgende Gerbprocess bezweckt, die Blössen in Leder überzuführen und je nach den hierzu verwendeten Gerbmaterialeen spricht man von Loh- oder Rothgerberei, Alaun- oder Weissgerberei, Fett- oder Sämschgerberei und der eigentlichen Mineralgerberei.

1. Die Loh- oder Rothgerberei wird nach zwei Methoden durchgeführt und zwar gerbt man die Häute entweder mit dem zerkleinerten gerbstoffhaltigen Material selbst oder man hängt sie in Gerbstoff-Lösungen ein.

a) Das erste Verfahren heisst die saure Gerbung oder das Einsetzen und Versetzen in Lohgruben; dasselbe wird fast nur noch für schweres Sohlleder und vorwiegend in Deutschland zur Anwendung gebracht. — In die Erde eingelassene Gruben, gemauert und mit Cement verputzt oder mit Eichenholz ausgekleidet und für 50—60 Sohlhäute gross genug, werden auf dem Boden mit einer 3—4 Centim. hohen Schicht alter Lohe und alsdann mit einer gleich dicken Schicht frischer auf geeigneten Maschinen (Rindenschneider, Glockenmühlen, Desintegratoren) zerkleinerter Rinde bestreut. Der Rinde wird jetzt auch bisweilen noch ein anderer Gerbstoff z. B. Knoppennmehl etc. zugesetzt, um den Gerbprocess zu beschleunigen. Darauf wird eine Haut mit der Narbenseite nach unten gelegt, dann wieder eine 3—4 Centim. dicke Lohschicht gestreut, wieder eine Haut eingesetzt und so fort, bis die Grube fast gefüllt ist. Die oberste Haut bekommt eine etwas dickere Decke frischer Lohe und über diese wird eine 15—20 Centim. dicke Lage gebrauchter Lohe als sogen. »Hut« ausgebreitet. Nachdem endlich die Grube noch mit Wasser oder auch Gerbstoff-extrakten vollgepumpt ist, wird sie mit einem Deckel verschlossen und ca. 8 Wochen sich selbst überlassen. Im Verlaufe dieser Zeit tritt in der Grube saure Gährung der Lohe ein, weshalb dieses Verfahren die saure Gerbung heisst. Nach Verlauf genannter Zeit sind die Häute noch nicht »gär«, sie werden aber, weil die Lohe erschöpft ist, doch aus der Grube genommen und in eine andere

so eingesetzt, dass die obersten Häute aus der ersten Grube jetzt zu unterst kommen und ferner wird diesmal die Fleischseite nach unten gekehrt. Die Grube wird ganz ebenso gefüllt wie das erste Mal, nur nimmt man etwas gröbere, gerbstoffreichere Lohc. Auf diesem zweiten »Satz« bleiben die Häute 4—5 Monate bzw. so lange, bis sie auf den »Kern«, d. h. bis in die innerste Schichte gelohnt sind. Jetzt werden die Häute in eine dritte Grube eingesetzt, in welcher sie 6—7 Monate bis zu vollständiger »Gare« verbleiben. Nur ausnahmsweise kommen sehr schwere Wildhäute in einen vierten Satz. Die Blößen sollen in dieser Zeit so verändert sein, dass sie etwa $\frac{1}{3}$ ihres Eigengewichtes an Gerbstoff aufgenommen haben, auf der Schnittfläche keine fleischigen, hornartigen Schichten mehr zeigen, sowie beim Kochen mit Wasser nicht aufblähen, sondern im Gegentheil einschrumpfen und mürbe werden.

Wie ersichtlich bedarf die Haut zu voller Durchgerbung nach dieser Methode einer sehr langen Zeit und es erfordert deshalb eine Gerberei alten Styls ein grosses Betriebskapital. In Folge dessen ist das Streben der Gerber darauf gerichtet, die Dauer des Gerbprocesses abzukürzen, was jedoch, wie Manche behaupten, nur auf Kosten der Güte des Fabrikates geschehen kann. —

b) Das Gerben in süsser Lohbrühe oder mit Extracten. — Die Ueberlegung, dass die Gerbung in den Gruben ja erst beginnt, wenn der Gerbstoff der Lohc durch das eingepumpte Wasser in Lösung gebracht ist, legt den Gedanken nahe, von vornherein Gerbstofflösungen herzustellen und in diesen die Häute weiter zu behandeln. Die ersten Versuche in dieser Richtung sind von SÉGUIN, einem Mitgliede des französischen Wohlfahrtsausschusses, zur Zeit der Revolution angestellt worden, jedoch mit schlechtem Erfolg. In neuerer Zeit hat man diese Versuche mit mehr Erfolg wieder aufgenommen, so dass die Schnellgerberei jetzt mehr und mehr zu alleiniger Aufnahme kommt.

Der erste Schritt dafür ist gethan, indem man schon der Grubengerbung ein sogen. Anfärben in Lohbrühe vorhergehen lässt, d. h. die Häute nacheinander mehrere Bäder »Farben« von immer concentrirterem Lohextrakt durchlaufen lässt, in welchen sie durch mechanische Vorrichtungen in stetiger Bewegung erhalten werden. Die Dauer dieses Anfärbens ist 4—6 Wochen. Es folgt alsdann die Grubengerbung, welche nun in erheblich kürzerer Zeit beendigt ist.

Die Herstellung der Gerbstoffextrakte (27) aus den zerkleinerten Materialien geschieht entweder mittelst kalten Wassers auf dem Wege der systematischen Auslaugung oder aber, da hierbei nur ein Theil des Gerbstoffs in Lösung geht (bei Lohc z. B. nur 66%), durch heisses Wasser bzw. Wasserdampf unter Beibehaltung des Princips der systematischen Auslaugung.

Das älteste Verfahren der Extraktgerberei ist das englische. Nach demselben werden Oberleder und überhaupt leichtere Häute nur in Gerbstoffbrühen, schwerere Häute dagegen zuletzt mit einem kleinen Zusatz festen Gerbmaterials zur Gare gebracht. — In einen um seine horizontal liegende Längsachse rotirenden, zur Hälfte in Lohbrühe eintauchenden Cylinder, dessen Mantel aus Latten besteht, werden 20—25 Stück Häute ca. 6 Stunden behufs Anfärbung in Bewegung erhalten. Nach dem Anfärben passiren die Häute 3 Systeme (Shifte) von Farben (Gefässe, in denen das Extrakt sich befindet), von denen jedes einzelne Shift aus 6—8 Farben gebildet ist. Die Concentration der Farben innerhalb eines Shifts differirt nur wenig, die der ersten steigen von ca. 0.1—0.25% Gerbstoff, die der zweiten etwa von 0.25—0.6%, die der dritten von 0.6—1%. Die Häute werden durch dieses ganze System von 3 Shiften mit zusammen 18—24 Farben von

unten nach oben, die Gerbstoffextrakte von oben nach unten geführt. Die Häute bleiben einen, höchstens zwei Tage in jeder Farbe, also ca. eine Woche in einem Shift. — Nachdem die genannten 3 Shifte durchlaufen sind, wird in 2 weiteren aus je 6 Farben bestehenden, eine intensivere Gerbung bewirkt, da hier concentrirtere Brühen gegeben werden und die Häute in jeder Farbe mindestens 2 Tage verweilen. Um endlich dem jetzt schon durchgegerbten Leder Fülle, Festigkeit und Gewicht zu geben, werden sie in sogen. Versteckfarben gebracht, das sind Gruben, in denen starke Brühen von ca. 30° BÉ. sich befinden. Die Häute werden auf die Brühe geworfen, mit einer dünnen Schichte Valonen, Myrobalanen, Dividivi etc. bestreut, dann darüber wieder eine Haut gelegt und so fort, bis die Grube gefüllt ist. Nach 2—3 wöchentlichem Stehen nimmt man das Leder heraus und bringt es je nach Bedürfniss noch in ein oder 2 weitere Versteckfarben. Bedingung für gutes Gelingen der Extraktgerberei ist, dass die Blößen gut geschwellt sind und dass man in sehr verdünnten Brühen angerbt, damit sich die oberste Hautschicht nicht sofort sehr reichlich mit Gerbstoff beladet und dann weiteres Eindringen von Brühe verhindert. — Nach dem englischen Verfahren ist in ca. 20 Wochen der Gerbprocess beendigt. In noch kürzerer Zeit erreicht die amerikanische Extraktgerberei die »Gare«, welche sich dadurch wesentlich von der eben besprochenen unterscheidet, dass man nur wenig geschwellte Häute verwendet und die erforderliche Schwellung erst zu gleicher Zeit mit der Anfärbung bewirkt, indem man zum Anfärben dünne, saure Lohbrühen verwendet, welche schwellend wirken. Die eigentliche Gerbung geschieht dann meistens unter Zusatz von Lohe in stärkeren, bisweilen auf 40° C. angewärmten Brühen.

Ausser diesen durchaus rationellen Arbeitsmethoden sind noch eine ganze Reihe Schnellgerbverfahren in Vorschlag gebracht. Im luftverdünnten Raume, hergestellt durch Auspumpen eichener, aussen mit Guttapercha bestrichener Kästen, gerbt die KNODERER'sche Gerberei in Strassburg mit gutem Erfolg. Die Häute werden in die Kästen eingebracht, letztere alsdann evacuirt, wodurch die Luft auch aus den Hautporen entweicht; alsdann wird Lohbrühe eingelassen, welche nun die Haut viel leichter durchdringen kann. Besser ist noch die Methode von KNOWLIS in Duisburg, nach welcher die Kästen erst evacuirt werden, wenn Häute und Brühe darin sind, denn es dringt hierbei in dem Maasse Gerbfüssigkeit in die Hautporen ein, wie Luft entweicht.

Nach einem gerade entgegengesetzten Princip wird bei der Methode von FIELDS und TOWNSEND (12) verfahren, indem die Häute in rotirenden Fässern mit Lohbrühe, in denen die Luft stark comprimirt ist, gegerbt werden.

SPILSBURY, sowie W. DRAKE ziehen zur Schnellgerbung den hydrostatischen Druck heran; letzterer z. B. näht zwei Häute zu einem Sack zusammen, hängt diesen auf und füllt ihn mit Extrakt. Diese Methode wird in der Saffiangerberei angewendet.

SNYDERS durchbohrt die Haut durch Nadelstiche und gerbt alsdann mit Extrakt — sogen. Punktirverfahren — welches durchaus zu verwerfen ist.

Der elektrische Strom ist von AUGUST DE MERITENS sowie von LE GOULARD (13) jedoch gänzlich erfolglos benutzt worden.

Endlich sei noch erwähnt, dass man versucht hat, die Blößen durch vorherige Behandlung mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borax, Soda, Ammoniaksalze, chromsaures Kali, Kupfervitriol etc. oder auch durch Zusatz dieser Körper

zu den Farben aufnahmefähiger für Gerbstoff zu machen. Ueber den Werth oder Unwerth der so hergestellten Leder lässt sich nichts Gewisses sagen.

Das Zurichten des lohgaren Leders. — Das nach der einen oder anderen der vorstehend beschriebenen Methoden hergestellte Leder bedarf nun einer ferneren Bearbeitung, welche ihm sowohl die für seine spätere Verwendung nöthige Qualität ertheilen, sowie es ansehnlicher und verkäuflicher machen soll. Die für die verschiedenen Ledersorten üblichen Zurichtarbeiten sind sehr verschieden.

Am einfachsten gestaltet sich die Behandlung des Sohlleders. Dasselbe wird zunächst unter Ausschluss direkten Sonnenlichts bei Lufttemperatur oder einer nicht über 35° C. hinausgehenden Temperatur ausgetrocknet. Zur Herstellung der erforderlichen Dichte wird das Leder alsdann auf einer ebenen Fläche mit schweren, kupfernen Hämmern geklopft, oder mit Holzschuhen getreten, oder mit einer ca. 150—200 Kilo schweren Walze gewalzt. Dass in grösseren Etablissements für diese Arbeiten Dampf- oder Wasserkraft nutzbar gemacht wird und Maschinen verwendet werden, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Das Zurichten des Oberleders und Schmalleaders für Sattlararbeiten erfordert eine grössere Sorgfalt. Es kommt hier darauf an, das Leder an allen Stellen in gleicher Stärke herzustellen, ihm die gehörige Geschmeidigkeit zu ertheilen, sowie der Narbe ein schönes Ansehen zu geben. Die Arbeit zerfällt hierbei in folgende Manipulationen:

1. Falzen, Dolliren oder Schlichten, 2. Krispeln, 3. Bimsen, 4. Pantoffeln, 5. Einfetten.

1. Falzen. Nachdem die Häute durch Abspülen mit Wasser in Fässern oder Walktrommeln von anhaftender Lohe und in den Poren sitzender Brühe gereinigt sind, spaltet man sie durch einen geraden Schnitt, vom Kopfende nach dem Schwanz geführt, in zwei gleiche Hälften; sie werden alsdann durch Pressen oder Schleudern in Centrifugen von anhaftendem Wasser befreit. Um nun den Fellen eine gleiche Stärke an allen Stellen zu ertheilen, werden sie geschichtet, gefalzt und dollirt. Man legt sie zu diesem Zwecke mit der Narbe nach unten auf einen Bock und nimmt mit einem zweischneidigen Messer, dem Dollir- oder Falzmesser, die Haut an zu dicken Stellen fort.

2. Das Krispeln bezweckt eine Verschönerung der Narbe, welche beim Trocknen der Häute flach und unansehnlich geworden ist. Um das Leder recht geschmeidig und seine Narbe hervortreten zu machen, wird dasselbe gekrispelt. Man spannt zu diesem Zweck die Haut auf einen Tisch, die Narbe nach oben, schlägt an der zu krispelnden Stelle das Leder nach oben auf und rollt nun die entstehende Falte mit dem Krispelholz hin und her. Dieses Instrument ist aus Holz gefertigt und hat etwa die Form und Grösse eines sehr flach gewölbten Tintenlöschers, wie sie seit neuerer Zeit in Gebrauch sind. Die gewölbte Fläche dieses Holzes ist parallel den kurzen Seiten gerieft.

3. Bimsen. Will man ein Leder mit möglichst glatter Oberfläche haben, so schleift man dasselbe mit Bimstein ab, man poncirt oder binst es.

4. Das Pantoffeln geschieht mit einem, dem Krispelholz gleich geformten Instrument, dessen gewölbte Fläche nicht cannelirt, sondern mit glattem Korkholz belegt ist; die Narbe wird hierbei sehr glatt und die Aussenseite des Leders sammetartig weich.

Ferner bearbeitet man das Leder wohl auch noch mit massiven Glaskugeln oder Cylindern (Blankstosskugel), um es glänzend zu machen, oder man verleiht ihm durch Pressung eine künstliche Narbe.

Bisweilen wird das Leder auf der Narbenseite geschwärzt, was am einfachsten durch Bestreichen desselben mit einer Lösung von essigsäurem Eisenoxyd geschieht.

5. Das Einfetten. Schliesslich wird das Oberleder, Schmalleder und Riemenleder noch in etwas feuchtem Zustande gefettet, und zwar durch Einreiben mit Thran, Glycerin oder Dégras, einem Lederfett, welches entweder bei der Sämsichgerberei als Nebenprodukt gewonnen oder in neuerer Zeit auch besonders fabricirt wird; seine Zusammensetzung ist eine sehr wechselnde, sein Werth hängt lediglich von dem Fettgehalt ab. Das Fett wird vom Leder vollständig aufgesogen, es ist deshalb das Fett geradezu als eine zweite, eine Sämsichgerbung, bezeichnet worden. — Das gefettete und eventuell geschwärzte Leder ist für den Verkauf fertig.

Juchtenleder ist ein Fabrikat, welches früher ausschliesslich in Russland

fabricirt wurde, jetzt aber auch in Deutschland gearbeitet wird. Es ist ein sehr feines, geschmeidiges, wasserdichtes Rindsleder, welches mit Weiden- oder Pappelrinde gegerbt ist, und welches den ihm eigenthümlichen Geruch der Einfettung mit Birkentheeröl verdankt. Man unterscheidet weisses, rothes und schwarzes Juchtenleder, von welchem ersteres das kostbarste ist; es wird für Militärzwecke, zu Riemenleder, für Cartouchen etc. verwendet. Die rothe Farbe des Juchters wurde früher ausschliesslich mit Sandelholz erzielt, jetzt dienen dazu auch Rosanilin-Farbstoffe, welche unter dem Namen »Lederroth oder Juchtenroth« als Specialitäten von der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfarbenfabrikation und von der Anilinfarbenfabrik von K. OEHLE in Offenbach a. M. in den Handel gebracht werden (14). Das rothe Juchtenleder ist ein in der Galanterie- und Portefeuillewaarenfabrikation viel gebrauchtes Material. Schwarzes Juchten wird durch Färben mit Sandelholz und Eisenbeize geschwärzt und findet Verwendung in chagrinirter Form als Oberleder für Schuhe, als gebläute Waare zu Pferdegeschirren.

Chagrineder ist ein lohbares Esels- oder Rossleder, welches auf seiner Narbenseite griesartige Erhöhungen zeigt. Dieselben werden erzeugt, indem man die Blössen vor der Gerbung mit den eckigen Samen von Melde (*Chenopodium album*) bestreut diese der Haut einpresst, und letztere alsdann trocknen lässt. Nach Entfernung der Samen werden die Blössen geschlichtet, so dass die hervorragenden Stellen bis zum Niveau der Grübchen fortgenommen werden. Beim nun folgenden Schwellen heben sich die erst vorhandenen Grübchen heraus, weil hier die Haut am dichtesten ist. Chagrineder kommt übrigens auch als alaungare Waare vor. — Die grüne Farbe dieses Leders wird durch Kupfersalze erzeugt.

Saffianleder oder Maroquin wurde bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts nur im Orient fabricirt. Um diese Zeit brachte ein Franzose GRANGER das Geheimniss nach Paris, von wo aus sich später die Saffiangerberei weiter verbreitete. Dieses Leder ist ein sehr sorgfältig, meistens mit Sumachbrühe, aber auch mit Alaun gegerbtes Ziegenleder, das in verschiedenen Farben, namentlich roth, ponceau und gelb, und mit geriefter Narbe auf den Markt kommt. Die mit Cochenilleabkochung erzielte rothe Farbe wird den Blössen vor der Gerbung gegeben. In neuerer Zeit dienen in der Saffianfärberei vielfach Anilinfarbstoffe. Es werden erzeugt: Roth mit Juchtenroth (s. Juchtenleder); Grün mit Methylgrün, Violett mit Methylviolett, Gelb mit Phosphin, Orange mit Philadelphiagelb oder Corallin etc.

Corduanleder ist ein stärkeres Saffianleder.

2. Die Alaun- oder Weissgerberei. Die Weissgerberei hat ihren Namen von der Farbe des fertigen, alaungaren Leders. Die zur Weissgerberei verwendeten Gerbmaterien sind: Alaun oder schwefelsaure- und essigsäure Thonerde, Kochsalz, Eigelb und stärkemehlhaltige Körper. Dieser Gerbmethode können alle Sorten Felle von den leichtesten bis zu den schwersten unterworfen werden, und das fertige Produkt zeigt alle das Leder charakterisirenden Eigenschaften wie das Lohleder, nur wird es durch Wasser leichter und zwar unter Ueberführung in Leim enterbt, während Lohleder bröckliches Leimtannat liefert.

Versuche von KNAPP und REIMER haben ergeben, dass vom Alaun nur die schwefelsäure Thonerde durch die Faser gebunden wird. Das damit erzielte Produkt ähnelt mehr der getrockneten Haut als wahren Leder.

Kochsalz für sich allein in Lösungen über 10% wirkt schon gerbend, namentlich aber bei Gegenwart verdünnter organischer Säuren, da es das Coriin aus-

fällt. Mischungen von Kochsalz und Alaun wirken kräftig gerbend, denn der schwach saure Alaun wirkt gleichzeitig schwellend und lösend auf das Coriin, welches vom Kochsalz alsdann ausgefüllt wird, ferner aber wird die schwefelsaure Thonerde des Alauns bei Gegenwart von Kochsalz viel begieriger von der Haut aufgenommen. Das erzielte Leder hat wirkliche Gare. Schwefelsaure und essigsäure Thonerde wirken für sich und mit Kochsalz ganz wie Alaun. An Stelle von Alaun kann Eisen und Chromalaun verwendet werden.

Eigelb oder Paraffin wirken in gleicher Weise, ersteres auch nur durch seinen Fettgehalt; sie machen die durch Alaun gegerbten Hautfibrillen schlüpfrig und glatt und verleihen dadurch dem Leder grosse Dehnbarkeit. Das im Eigelb enthaltene Albumin wirkt ferner fällend auf Thonerdesalze, und die entstandene Verbindung wird von der Hautfaser aufgenommen. Mehl wirkt durch seinen Albumingehalt gleichfalls in letzterem Sinne.

Bei der Weissgerberei wirken die Thonerdesalze, wie die Gerbsäure, umhüllend auf die Hautfaser, Kochsalz fällt das Coriin, hindert dieses also die Fibrillen zusammenzukleben, Fette und Eiweis endlich ertheilen der Haut die eigentliche Gare.

Je nach Gerbmethode und Beschaffenheit des erzielten Produktes spricht man von: 1. gemeiner Weissgerberei, 2. ungarischer Gerberei, 3. Rauch- und Pelzwaarengerberei, 4. Glacé- oder Kalbkidgerberei.

1. Die gemeine Weissgerberei für leichtere Waare wie Schaf- und Ziegenfelle gebräuchlich. Kommen ungeschorene Schaffelle (Fliesse) zur Verarbeitung, so bestreicht man dieselben nach zuvoriger gründlicher Reinigung, um die Wolle zu schonen, nur auf der Fleischseite mittelst eines Pinsels oder Wergbausches, des sogen. Schwödewedels, mit Kalkbrei, legt sie zu zweien mit der Fleischseite aufeinander und schichtet sie so zu einem Haufen. Es tritt in dem Haufen Erwärmung und dabei Schwellung der Häute ein, welcher Vorgang nach MARKINDALE (17) in Dampfkammern bei einer Temperatur von 30° C. wesentlich beschleunigt werden kann. Die locker gewordene Wolle wird alsdann von Hand ausgerauft. Geschorene Fliesse werden im Kalkäschel behandelt und dann auf dem Schabebaum mit dem stumpfen Schabemesser von der Epidermis befreit. Zur Entfernung des Kalkes werden sie nach dem Walken mit Wasser in eine saure Schwellbeize, auf 100 Felle aus 30 Liter Weizenkleie, 200—250 Liter lauwarmem Wasser und einer Handvoll Kochsalz bestehend, gebracht, in welcher die Gärung schon nach ca. 12 Stunden eintritt. Die genügend geschwellten Felle werden herausgenommen, abgepresst und in die Alaunbrühe, bestehend aus 6—8 Kilo Alaun, 1½—8 Kilo Kochsalz und 50 Liter Wasser auf 100 Felle, gebracht. Durch Bewegen und Treten in dieser Brühe erfolgt die Gare sehr rasch. Die mit Brühe getränkten Felle werden herausgenommen, einen Tag liegen gelassen, ohne zu waschen mit der Narbe nach innen auf Stangen gehängt und getrocknet. Die steif gewordenen Felle werden endlich durch mechanische Bearbeitung wie Recken, Dehnen und Stollen geschmeidig gemacht, nöthigenfalls geschlichtet und gebinst und so als Weissleder auf den Markt geführt.

2. Die ungarische Weissgerberei erstreckt sich hauptsächlich auf Pferde-, Kuh- und Ochsenhäute und liefert Riemen- und Sattlerleder. Die meistens frisch zur Verarbeitung kommenden, sogen. grünen Häute, werden nach dem Reinigen durch Abscheeren enthaart, dann in eine erwärmte Brühe von 3 Kilo Alaun, 1½ Kilo Salz und 30 Liter Wasser für eine Haut gebracht, darin tüchtig getreten und umgezogen, schliesslich herausgenommen, quadratisch zusammengelegt und in einem Kübel 8—10 Tage lang unter gebrauchter Alaunbrühe stehen gelassen. Die Häute werden hierauf durchgewalkt, ungewaschen zum Trocknen aufgehängt und endlich noch etwas feucht durch Treten aufgelockert. Die darauf völlig auszutrocknenden Häute werden mit etwa 1—1½ Kilo Ochsen- und Hammeltalg auf Fleisch- und Narbenseite gefettet und dann über einem Kohlenbecken hin und her bewegt oder in einem warmen Raume liegen gelassen, bis das Fett eingezogen ist. Die gefetteten Häute sind alsdann zum Verkauf fertig.

3. Die Rauch- oder Pelzwaarengerberei unterscheidet sich von den übrigen Gerb-

verfahren wesentlich dadurch, dass hier an eine Blosslegung des Coriums auf der Narbenseite nicht gedacht wird, vielmehr die Epidermis als Trägerin des Pelzes erhalten bleiben soll. Die Gare wird den Pelzen nach zuvoriger sehr sorgfältiger, gründlicher Reinigung lediglich von der Fleischseite aus gegeben, indem man letztere, z. B. nach BRÜGGEMANN (18), mit einer Mischung von 2 Thln. Roggenmehl und 3 Thln. Weizenkleie bestreut, die Felle aufrollt, in einem Bottich mit concentrirter Kochsalzlösung übergiesst und 24 Stunden stehen lässt. Nach dieser Zeit werden sie herausgenommen, die Wollseite nach innen geschlagen, lose in ein Fass gepackt und in diesem unter täglichem Umsetzen 10—14 Tage bis zur Gare belassen. Die getrockneten und etwas zugerechneten Pelze sind alsdann für den Verkauf fertig.

4. In der Glacéleder-Gerbererei verwendet man nur die Felle ganz junger, kurz nach der Geburt geschlachteter Schaf- und Ziegenlämmer. Da es auf grosse Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit des Leders bei möglichster Festigkeit ankommt, da ferner eine reine, tadellos weisse Farbe erzielt werden muss, so ist die grösste Sorgfalt in allen Stadien dieses Verfahrens geboten, namentlich muss man sich vor Rostflecken (19) und Verunreinigung aus den Gefässen hüten. Die Fellchen werden im Kalkächer sehr vorsichtig gekalkt, dann in einer sauren Schwellbeize von gährender Weizenkleie gründlich entkalkt, die Epidermis entfernt und nun die Gare in der sogen. Nahrung gegeben. Die Nahrung für 100 Felle besteht meistens aus 50 Eidottern, 5 Kilo Weizenmehl und soviel Alaunbrühe, dass das Ganze syrupartig wird. Die Alaunbrühe hat auf 60 Thle. Wasser 10 Thle. Alaun und 4 Thle. Kochsalz. BAUDET (20) setzt noch pro Liter 2—3 Grm. weisse Carbonsäure zu. Die Felle werden in der lauwarmeren Nahrung getreten, bis letztere vollständig aufgesogen ist, dann werden sie stark gereckt, bleiben 24 Stunden aufgerollt liegen und werden alsdann getrocknet. Die endliche Appretürung ist eine sehr schwierige und erfordert grosse Vorsicht.

Da die Gare diesem Leder schon durch blosses Befeuchten mit kaltem Wasser wieder entzogen wird und da überdies zwei als Nahrungsmittel so wichtige Körper wie Eidotter und Mehl, welche doch nur wie Fett und Albumin wirken, hierbei verbraucht werden, schlägt KNAPP vor, statt jener Nahrung eine solche aus unlöslicher Thonerdesoife in die Haut einzuwalken. Das hiernit erhaltene Leder ist widerstandsfähiger gegen Wasser. Die Soife bereitet man durch Aufschlännen feinen, weissen Porzellanthons in mässig concentrirter Seifenlösung; hierzu wird eine mit alkalischem Wasser durch Schütteln erhaltene Oelemulsion gesetzt und endlich Alaun und Kochsalz zugefügt.

Fett- oder Crownleder wird in neuerer Zeit viel als Riemen- aber auch Handschuhleder verwendet, seine Herstellung steht zwischen der von Alaun- und Sämschleder. Die Häute gerbt man in einer Alaun-Kochsalzlösung leicht an, wäscht die Gare zum Theil wieder mit Wasser aus und gerbt nun entweder in einer Nahrung aus Mehl, Hirn und Klauenfett, oder bestreicht die Fleischseite mit einem ähnlich zusammengesetzten Gerbebrei, der in der Walktrommel in die Haut eingewalkt wird. Das erhaltene Leder ist von rein weisser Farbe.

Die sogen. animalische Gerbung, (21) Dr. PUTZ in Passau patentirt, basirt darauf, dass alaungarem Leder ein unlöslicher Niederschlag eingewalkt wird, der erzeugt ist durch Ausfällen einer alkalischen Lösung von Horn, Haaren, Blut u. a. albuminhaltigen Körpern mittelst Alaunsalzen.

3. Die Sämschgerberei, wendet man vorwiegend für Wildhäute, schwache Kuhhäute, Schaf- und Ziegenfelle an. Es kommen hier keine adstringirend wirkende Gerbmaterialien, sondern nur Fett zur Verwendung, welches den Häuten eingewalkt wird und so die Hautfibrillen umschliesst. Man nimmt an, dass die Fette durch langsame Oxydation in der Haut in Fettsäuren und Glycerin gespalten werden, von welchen letzteres die Hautfasern geschmeidig erhält, während die Fettsäuren wahrscheinlich schwellend auf das Corium wirken.

Die vorbereitenden Operationen sind denen zur Weissgerberei gleich, nur dass man hier beim Enthaaren die Narbe mit abstösst, um dem Fett das Eindringen in die Haut zu erleichtern. — Die abgestossene Felle werden 24 Stunden

in Kalkwasser gelegt und nach dem Abwaschen in einer sauern Kleienbeize während zwei Tagen entkalkt. Die ausgewundenen, tüchtig gewalkten Felle werden alsdann auf der Fleischseite mit der flachen Hand mit Thran oder Baumöl gut eingerieben, zu vieren in eine Kugel zusammengerollt, und je 140—150 solcher Kugeln in der Walkmühle 3—4 Stunden gewalkt. Sie werden herausgenommen, frisch gefettet und wieder gewalkt u. s. f. bis kein Fett mehr aufgenommen wird. Hirschfelle gebrauchen in der Regel 12 Walken, leichtere Felle weniger. 1 Dtz. Hammelfelle nimmt bei jeder Walke etwa 0·5 Kilo Oel auf. Da bei gelinder Wärme das Fett noch begieriger aufgenommen wird, schichtet man die Häute schliesslich in Haufen, wo sie sich durch beginnende Gährung erwärmen oder man bringt sie in geheizte Kammern. Das überschüssige Fett wird den Fellen durch Behandlung mit lauwarmer Pottaschelösung entzogen. Die hierbei als Nebenprodukt erhaltene Fetteulsion, Dégras genannt, findet zum Fetten des lohgaren Leders Verwendung. — Durch Stollen, Schlichten, Trocknen, Glätten und Bimsen werden die Häute endlich zugerichtet und sind alsdann sammetweich, geschmeidig und von hellgelber Farbe. Sämischgares Leder widersteht dem Wasser sogar beim Kochen und kann ohne Schaden gewaschen werden — Waschleder. — Erforderlichen Falles unterwirft man das Leder einer Bleiche (22), sowie oft noch einer Färbung (23).

4. Die eigentliche Mineralgerberei: Die Erfahrung, dass mit Alaun ein lederartiges Product erzielt werden kann, musste den Gedanken nahe legen, andere, den Aluminiumsalzen verwandte chemische Körper der Gerberei dienstbar zu machen. Schon 1794 nahm ASHTON ein englisches Patent zur Herstellung eisengaren Leders, 1842 BORDIER auf basisch schwefelsaures Eisenoxyd als Gerbmittel, MOLAC & DANIEL FRIEDEL 1855 ein Patent auf Eisensalze gemischt mit Metalloxyden. Diese sämtlichen, hier nicht näher zu beschreibenden Verfahren lieferten ein Product, welches schon durch blosses Eintauchen in Wasser wieder entgerbt wurde.

Es gelang erst KNAPP, der sich seit 1861 mit Mineralgerberei beschäftigte, durch sein 1877 patentirtes Verfahren (24) ein dem lohgaren Leder sehr ähnliches Product zu erzielen, ein Verfahren, nach welchem eine unlösliche Eisenseife dem Leder durch Walken incorporirt wird. In der Technik hat sich dieses Verfahren bislang noch nicht einzubürgern vermocht, und es ist sehr zu bedauern, dass die in einem Petersburger Etablissement im Grossen angestellten Versuche im Jahre 1883 durch den Tod des Besitzers jener Fabrik sehr zur Unzeit unterbrochen wurden.

Von besserem Erfolge waren die Versuche begleitet, welche an Stelle von Eisensalz mit Chromverbindungen angestellt wurden. Die hierhergehörigen Patente von CH. HEINZERLING (25) haben folgendes Verfahren angegeben: Die Blössen werden je nach der Schwere 4—14 Tage in eine Lösung gelegt, welche ursprünglich 0·25% Chromsäure, oder 0·5% saure chromsaure Salze, oder 0·5% Chromoxydsalze und daneben je 1% Aluminiumsalze und 1% Kochsalz enthält. Allmählich wird die Concentration auf 6·5% chromsaure Salze, 12% Alaun und 10% Kochsalz erhöht. Man kann statt dessen auch einen entsprechenden Farbgang wie bei der Extraktgerberei (s. d.) einrichten.

Aus dieser Gerbbrühe kommen die Häute in eine 4—8proc. Lösung von Chlorbarium, essigsauerm Blei oder Seife, wodurch auf der Hautfaser unlösliche Salze, bezw. Seifen niedergeschlagen werden. Die alsdann zu waschenden und zu reckenden Häute kommen, noch etwas feucht, in eine 36° warme Benzin-

lösung von Fetten, Stearin, Harzen, Leinölfirnis oder Kohlenwasserstoffen, in welchen sie 36 Stunden verbleiben. Das Leder, und zwar auch Sohlleder, wird, nachdem es aus diesem Bade kommt, nochmals in der gleichen Weise geschmiert wie lohgares Leder und im Uebrigen ebenso wie letzteres zugerichtet. Das chromgare Leder ist sehr widerstandsfähig gegen Wasser und ammoniakalische Flüssigkeiten, es schimmelt im Gegensatz zu lohgarem gar nicht und seine Herstellungskosten sind bedeutend geringer, da sich die schwersten Häute in 14 Tagen in gares Leder überführen lassen, während für lohgares Leder nach der alten Methode die gleiche Zahl Monate erforderlich ist. Die HEINZERLING'sche Methode wird praktisch und im Grossen in Belgien und England durchgeführt. In Deutschland hat nur die Fabrik von GÜTSCHOW in Eberbach in Baden das Verfahren adoptirt.

Theoretische Anschauungen über die Natur des Leders: Bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts wurde die Gerberei als ein nur empirisches Gewerbe betrieben. Die in diese Zeit fallende Entstehung einer wissenschaftlichen Chemie, wirkte auch fördernd in der Gerberei. Der schon früher genannte SÉGUIN ist der erste, welcher eine Erklärung des Gerbprocesses versuchte, seine Ansicht, dass Leder eine Verbindung von Leimsubstanz mit Gerbstoff sei, wurde jedoch später widerlegt. BERZELIUS und DUMAS nannten Leder eine chemische Verbindung von Gerbsäure und Hautfaser. — Prof. KNAPP in Braunschweig (26) brachte erst in den 60 er Jahren unseres Jahrhunderts rechtes Licht in die Vorgänge des Gerbprocesses. Er widerlegte SÉGUIN's Ansicht, in dem er nachwies; dass 1. Leim und Tannin kein Leder geben, 2. dass viele andere Stoffe ausser Tannin mit Haut Leder geben, 3. dass die histologische Form der Haut beim Uebergang in Leder nicht verändert wird, und die Eigenschaften der auf der Haut fixirten Gerbstoffe die gleichen bleiben wie im freien Zustande, was bei chemischen Verbindungen beides nicht der Fall zu sein pflegt, 4. dass die Quantität des mit der Haut verbundenen Gerbstoffes nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen bemessen ist, 5. dass die Gerbstoffe dem Leder theilweise durch Wasser entzogen werden können.

KNAPP definiert das Leder als: Haut, bei welcher durch irgend ein Mittel das Zusammenkleben der Fasern beim Trocknen verhindert worden ist. Nach ihm ist die Gerberei nur ein Specialfall der Färberei, d. h. die Gerbstoffe werden durch Flächenanziehung auf der Hautfaser niedergeschlagen und umhüllen diese; es findet demnach wohl beim Kalken und Schwellen, nicht aber beim Gerben ein chemischer Vorgang statt, das Gerben selbst ist rein physikalischer Natur.

Kunstleder. Es sind im Laufe der Zeit eine Reihe von Vorschlägen gemacht und Verfahren patentirt, um sowohl Lederabfälle in zerkleinertem Zustande durch geeignete Bindemittel wie Guttapercha, Oelkautschuk etc. wieder in zusammenhängende Massen, welche als Leder verwendbar sind, zu verwandeln, als auch ferner Stoffe wie Horn, Filz, Haare etc. in lederartige Verbindungen überzuführen (die einschlägigen Patente sind oben pag. 326 citirt).

Pergament ist ein hartes, hornartiges, unbiegsames, transparentes, aus Esels-, Schaf-, Kalb- oder Schweinhäuten hergestelltes Material. Es wird erhalten, indem man den gekalkten und enthaarten in einen Rahmen nach Art der Stickrahmen eingespannten Häuten von der Fleischseite aus einen Brei von Kreidepulver durch Aufreiben von Bimstein incorporirt. — Pergament ist nicht als Leder, sondern nur als conservirte Haut zu betrachten, denn die Fibrillen

sind hier thatsächlich durch Coriin verkitet. Für Schreibpergament wird noch ein Ueberzug von Bleiweiss und Leim aufgetragen.

Transparentleder ist ein in neuerer Zeit grosse Beachtung findendes Produkt, welches zuerst von CHENON auf der Pariser Weltausstellung 1878 ausgestellt wurde. Es ist transparent wie Haut und von röthlicher Farbe und eignet sich besonders gut zu Riemen. — Hergestellt wird es durch Imprägniren von getrockneter Blösse mit wässriger, etwas Alaun oder Borax enthaltender Glycerinlösung. Es ist gleich dem Pergament nicht als Leder, sondern als Haut zu betrachten, welche jedoch durch das Glycerin geschmeidig erhalten ist.

E. HERBST. C. ENGLER.

Gerbsäuren oder Gerbstoffe*) werden eigenthümlich zusammenziehend schmeckende Substanzen genannt, welche in vielen Pflanzen vorkommen und

- *) 1) DEYEUX, Journ. Phys. 42, pag. 401. 2) SEQUIN, Ann. chim. 20, pag. 15. 3) BERZELIUS, Ann. chim. 94, pag. 318; GMELIN-KRAUT's Handb., Bd. 4, pag. 877. 4) CAVALLIUS, BERZ. Jahresber. 1841, pag. 274. 5) EISSFELD, Pharm. 92, pag. 109. 6) ULOTH, Ann. Pharm. 111, pag. 215. 7) R. WAGNER, Zeitschr. anal. Chem. 1866, pag. 1. 8) HLASIWETZ, Ann. Chem. 143, pag. 291; Wien. Acad. Ber. 55, pag. 575. 8a) SCHIFF, Ann. 178, pag. 171; Berl. Ber. 1872, pag. 437. 642, 661, 731, 1055. 9) GMELIN-KRAUT's Handb. 10) GAUHE, Ztschr. anal. Ch. 1864, pag. 122. 11) HALLWACHS, DINGL. pol. Journ. 180, pag. 53. 12) WAGNER, ibid. 183, pag. 227. 13) BÜCHNER, ibid. 184, pag. 250, 330. 14) BRAUN, Ztschr. anal. Ch. 1868, pag. 130. 15) CECH, ibid. 1868, pag. 737. 16) POUCHET, Monit. scient. 1876, pag. 1130. 17) KATHREINER, DINGL. Journ. 227, pag. 481; 228, pag. 53. 17a) SCHÜTZE, Zeitschr. f. Forstwesen 10, pag. 6. 18) HAMMER, Journ. pr. Chem. 81, pag. 59; DINGL. Journ. 159, pag. 300; SALZER, Ztschr. anal. Chem. 1868, pag. 70. 19) FLECK, WAGNER's Jahresber. 1861, pag. 625. 20) WOLFF, Krit. Blätter f. Forstwissenschaft 41, pag. 167. 21) PAVESI u. ROTONDI, Berl. Ber. 1874, pag. 590. 21a) SACKUR, Gerberzeitung 31, pag. 32; HAGER, GAWALOWSKI, EDER, DINGL. pol. Journ. 229, pag. 83; LIMPIN, Journ. Chem. M. 1875, pag. 989. 22) CARPENÉ-BARBIERI, DINGL. pol. Journ. 216, pag. 452. 23) E. SCHMIDT, Bull. soc. chim. 21, pag. 257. 23a) RISLER-BENNOT, Zeitschr. anal. Chem. 1863, pag. 287. 24) PERSOZ, Zeitschr. anal. Chem. 1864, pag. 129. 25) MERRICK, WAGNER's Jahresber. 1873, pag. 856. 26) GEDGE, Chem. News. 33, pag. 76. 27) ALLEN, DINGL. pol. Journ. 229, pag. 85. 28) MACAGNO, Berl. Ber. 7, pag. 360. 29) PRIBRAM, WAGNER's Jahresber. 1866, pag. 608; dagegen GINTL, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 144. 30) GERLAND, Zeitschr. anal. Ch. 1863, pag. 419. 31) HANDKE, Journ. pr. Ch. 82, pag. 345. 31a) MITTENZWEY, Journ. pr. Ch. 91, pag. 81. 32) TERREH, Compt. rend. 78, pag. 990. 33) JEAN, Berl. Ber. 1876, pag. 730. 34) WILDENSTEIN, Zeitschr. anal. Chem. 1863, pag. 137. 35) FEHLING, Pharm. Centr. 1853, pag. 872. 36) MÜLLER, DINGL. pol. Journ. 151, pag. 69. 37) LIPOWITZ, WAGNER's Jahresber. 1861, pag. 624. 38) FR. SCHULZE, DINGL. pol. Journ. 182, pag. 155. 39) SALZER, Zeitschr. anal. Ch. 1868, pag. 70. 40) R. WAGNER, Zeitschr. anal. Ch. 1866, pag. 8. 41) NEUBAUER, Zeitschr. anal. Chem. 1871, pag. 18. 42) BELL-STEPHENS, Monit. soc. 1876, pag. 1130. 43) SERRET, DINGL. pol. Journ. 229, pag. 400. 44) MÜNTZ u. RAMSPACHER, Berl. Ber. 1874, pag. 1540. 45) FRAAS, WAGNER's Jahresber. 1861, pag. 624. 46) LÖWENTHAL, Zeitschr. anal. Ch. 16, pag. 33. 47) MONIER, Compt. rend. 156, pag. 577. 48) LÖWENTHAL, DINGL. Journ. 159, pag. 143. 49) LÖWE, Zeitschr. anal. Ch. 4, pag. 366. 50) GRASSI, Berl. Ber. 1875, pag. 257. 51) PERROT, Bull. soc. chim. 41, pag. 22. 52) MUSSET, Pharm. Central-Halle 1884, pag. 179. 53) JACKSON, Ch. News. 50, pag. 179. 54) CASALI, Chem.-Zig. 1884, pag. 1767. 55) PROSTER, Chem. Ind. 1884, pag. 167. 56) SIMONDI, DINGL. pol. Journ. 244, pag. 391. 57) SIMONDI, DINGL. pol. Journ. 246, pag. 41. 58) Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung (Cassel 1885, R. Fischer). 59) ULBRICHT, Berl. Ber. 1885, pag. 1116. 60) BERZELIUS, Lehrbuch, 3. Aufl., Bd. 6, pag. 213. 61) STRECKER, Ann. Ch. 81, pag. 248; 90, pag. 328. 62) ROCHLEDER u. CAVALIER, Journ. pr. Ch. 74, pag. 28, 399. 63) HLASIWETZ, Ann. Chem. 143, pag. 293. 64) SCHIFF, Ann. Chem. 170, pag. 43. 65) ETTI, Berl. Ber. 17, pag. 1820. 66) LÉCONNET,

sich durch die Eigenschaft Leimlösung zu fällen und thierische Haut zu gerben, d. h. in Leder zu verwandeln, auszeichnen.

- Ann. Chem. 18, pag. 179. 67) MOHR, Ann. Chem. 61, pag. 352. 68) SANDROCK, Arch. Pharm. [2] 72, pag. 265. 69) BERAL, Journ. chem. méd. 75, pag. 225. 70) BRANDES, N. Br. Arch. 21, pag. 329. 71) LÖWE, Zeitschr. anal. Chem. 11, pag. 380. 72) GORUP-BESANEZ, Ann. Chem. 110, pag. 86. 73) WACKENRODER, GMELIN-KRAUT'S Handb., Bd. 7, I. Athl., pag. 885. 74) SCHIFF, Ann. Chem. 170, pag. 43. 75) BERZELIUS, Ann. Chem. 53, pag. 369. 76) BÜCHNER, Ann. Chem. 45, pag. 14. 77) ROCHLEDER u. KAWALIER, Wien. Acad. Ber. 22, pag. 558; Journ. pr. Chem. 68, pag. 405. 78) MULDER, Rep. Pharm. (3) 1, pag. 311; 2, pag. 38; BÜCHNER, Ann. Chem. 53, pag. 175. 349; SCHIFF, Ann. Chem. 175, pag. 165. 79) BÜCHNER, Ann. Chem. 53, pag. 175. 349-80) HARFF, N. Br. Arch. 5, pag. 294. 81) CAP, Viertelj. Pharm. 8, pag. 589. 82) HELM, Viertelj. Pharm. 11, pag. 99. 83) GERLAND, Zeitschr. anal. Chem. 2, pag. 409. 84) TAMM, Chem. News. 24, pag. 207, 221. 85) WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 2, pag. 72; Repert. Pharm. 95, pag. 289; 96, pag. 215. 86) STENHOUSE, Journ. pr. Chem. 99, pag. 294. 87) ECKERT, Viertelj. Pharm. 13, pag. 494. 88) GRABOWSKI, Wien. Acad. Ber. 56, pag. 387. 89) ETTI, Wien. Acad. Ber. 81, pag. 495; Ch. Centr.-Bl. 1880, pag. 204. 90) OSER, LÖWE, Zeitschr. anal. Chem. 1881, pag. 208. 91) BÖTTINGER, Berl. Ber. 1881, pag. 1598. 92) ETTI, Berl. Ber. 1881, pag. 1826. 93) BÖTTINGER, Berl. Ber. 1881, pag. 2390; 1883, pag. 2710. 94) WÖHLER u. MERKLEIN, Ann. Chem. 55, pag. 129. 95) WÖHLER, Ann. Chem. 67, pag. 361. 96) ETTI, Monatsh. f. Ch. 1, pag. 266. 97) STROHMER, *ibid.* 2, pag. 539. 98) LÖWE, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 603. 99) REMBOLD, Ann. Chem. 143, pag. 288. 100) GRIESSMAVER, Ann. Chem. 160, pag. 55. 101) ERNST u. ZWENGER, Ann. Chem. 159, pag. 32. 102) LÖWE, Zeitschr. anal. Chem. 14, pag. 44. 103) COBENZL, Monatsh. f. Chem. 1, pag. 671. 104) BARTH u. GOLDSCHMIED, Berl. Ber. 12, pag. 1239. 105) SCHIFF, Ann. Chem. 170, pag. 79. 106) L. MÜLLER, Pharm. Viertelj. 10, pag. 519. 107) SCHWARZ, Wien. Acad. Ber. 6, pag. 446; Journ. pr. Chem. 55, pag. 398. 108) ZEYER, Pharm. Viertelj. 10, pag. 511. 109) CZYRNIAŃSKI, Ann. Pharm. 71, pag. 21. 110) ROCHLEDER, Wien. Acad. Ber. 9, pag. 286; Ann. Chem. 84, pag. 354. 111) WITTSTEIN, Repert. 106, pag. 317. 112) WACKENRODER, N. Br. Arch. 75, pag. 26. 113) GÄDEKE, N. Br. Arch. 82, pag. 141. 114) NIEMANN, Dissertat. üb. eine Base in den Cocablättern. Göttingen 1860. 115) POSSELT, Ann. Chem. 69, pag. 62. 116) ENZ, Pharm. Viertelj. 8, pag. 175. 117) BUIQUET, Ann. chim. phys. 61, pag. 280. 118) SCHWARZ, Wien. Acad. Ber. 8, pag. 26; Ann. Chem. 83, pag. 57. 119) v. ORTH, Wien. Acad. Ber. 13, pag. 509; Journ. pr. Chem. 64, pag. 10. 120) JESSEN, Wien. Acad. Ber. 14, pag. 249. 121) LUCK, Jahrb. pr. Pharm. 22, pag. 159. 122) PFAFF, SCHWEIGG. Journ. 62, pag. 31. 123) ARATA, Gazz. ch. ital. 1877, pag. 520. 124) ROCHLEDER, Ann. Chem. 59, pag. 300; 63, pag. 193; 66, pag. 35; 82, pag. 194; Wien. Acad. Ber. 24, pag. 34; Journ. pr. Chem. 72, pag. 392. 125) PAVEN, Compt. rend. 22, pag. 724; 23, pag. 8, 244. 126) ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Wien. Acad. Ber. 5, pag. 6; Ann. Chem. 76, pag. 338. 127) ROCHLEDER, Ann. Chem. 63, pag. 193; 66, pag. 38. 128) HLASIWETZ, Wien. Acad. Ber. 6, pag. 271. 129) R. WAGNER, Journ. pr. Chem. 51, pag. 82. 130) DELFFS, N. Jahrb. Pharm. 14, pag. 166. 131) HLASIWETZ, Ann. Chem. 107, pag. 247. 132) GERHARDT, Traité de chim. 3, pag. 889. 133) LAURENT, Compt. rend. 35, pag. 161. 134) WAGNER, Journ. pr. Chem. 57, pag. 441. 135) STRECKER, Ann. Chem. 90, pag. 372. 136) CHEVREUL, Journ. Chim. méd. 6, pag. 158. 137) R. WAGNER, Journ. pr. Chem. 51, pag. 82. 138) BERZELIUS, Lehrbuch, 3. Aufl., Bd. 6, pag. 246. 139) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. ch. phys. 15, pag. 337. 140) SCHWARZ, Wien. Acad. Ber. 7, pag. 249; Journ. pr. Chem. 56, pag. 76. 141) REICHHARDT, Ueber die chem. Bestandtheile der Chinarinden. Braunschweig 1855. 142) ROCHLEDER, Wien. Acad. Ber. 30, pag. 169. 143) GUIRAUD-BOISSENOT, N. Journ. Pharm. 25, pag. 199. 144) REICHEL, Ueber Chinarinden. Leipzig 1856. 145) HESSE, Ann. Chem. 109, pag. 341. 146) HLASIWETZ, Wien. Acad. Ber. 6, pag. 266. 147) PELLETIER u. CAVENTOU, Journ. Pharm. 7, pag. 111. 148) HLASIWETZ, Wien. Acad. Ber. 6, pag. 273; Ann. Chem. 79, pag. 138. 149) HESSE, Ann. Chem. 109, pag. 342. 150) KAWALIER, Wien. Acad. Ber. 11, pag. 354. 151) ROCHLEDER u. KAWALIER, Wien. Acad. Ber. 29, pag. 22. 152) WITTSTEIN, Pharm. Viertelj. 3, pag. 14. 153) STÄHELIN u. HOPSTETTER, Ann. Chem. 51, pag. 63. 154) KAWALIER, Wien. Acad. Ber. 11,

Diese Gerbstoffe sind meist amorph und ihre Lösungen reagiren nur schwach sauer. Genauer bekannt ist nur die Galläpfelgerbsäure, auch Tannin, oder »Gerbsäure« im engeren Sinne genannt, welche zuerst von DEYEUX (1) und PEGUIN (2) beschrieben, von BERZELIUS (3) aber näher untersucht und fast rein dargestellt wurde. Anfangs glaubte man, dass nur diese einzige Art Gerbsäure existire und abweichende Eigenschaften, welche die aus verschiedenen Pflanzen gewonnenen ähnlichen Stoffe zeigten, auf die Anwesenheit von fremden Beimischungen zurückzuführen wären.

Später unterschied man jedoch eisenbläuernde und eisengrünende Gerbstoffe, je nach der Farbe, welche die Gerbstofflösungen mit Eisenoxydsalzlösungen zeigten, indess ist diese Eintheilung nicht aufrecht zu erhalten gewesen, weil z. B. manche Gerbsäuren mit Eisenoxydsulfatlösung eine grüne, mit Acetatlösung eine blauschwarze Farbe liefern und die grügefärbte Flüssigkeit durch schwach alkalisches Wasser blauschwarz wird [CAVALLIUS (4)].

Nach EISSFELD (5) und ULOTH (6) enthalten manche Pflanzen, z. B. *Tormentilla* und *Bistorta* eisengrünende und eisenbläuernde Gerbsäuren, welche durch fractionirte Fällung mit Bleizucker getrennt werden können.

Eisengrünende Gerbsäuren wie diejenigen des Kino, der *Tormentilla*- und *Bistorta*-Wurzeln liefern bei der trocknen Destillation Brenzkatechin, während eisenbläuernde Gerbsäuren Pyrogallol geben.

R. WAGNER (7) bezeichnete diejenigen Gerbsäuren, welche die Salze des Eisenoxyd's mit Mineralsäuren blauschwarz fällen und thierische Haut in das der Fäulniss widerstehende Leder verwandeln als »physiologische« Gerbstoffe, während

- pag. 344. 155) WOLFF, Pharm. Viertelj. 3, pag. 1. 156) LUDWIG u. KROMAYER, N. Br. Arch. 99, pag. 1, 285. 156) PELLETIER, Ann. chim. phys. 4, pag. 172. 158) MASSONFOUR, Bull. Pharm. 1, pag. 161. 159) RICHARD u. BARRUEL, Journ. Pharm. 6, pag. 264. 160) PFAFF, SCHWEIGG. Journ. 62, pag. 31. 161) WILLIGK, Wien. Acad. Ber. 5, pag. 192; Journ. pr. Ch. 51, pag. 404-162) NEES v. ESENBECK, Repert. 33, pag. 169; 43, pag. 340. 163) BERZELIUS, Lehrb., 3. Aufl., Bd. 6, pag. 250. 164) DELFFS, Jahrb. pr. Pharm. 12, pag. 164. 165) STENHOUSE, Ann. Chem. 45, pag. 18. 166) STRECKER, Ann. Chem. 90, pag. 375. 167) NEUBAUER, Ann. Chem. 96, pag. 337-168) LÖWE, Journ. pr. Chem. 105, pag. 32, 75. 169) BERZELIUS, Lehrb., 3. Aufl., Bd. 6, pag. 258. 170) GERDING, N. Br. Arch. 65, pag. 283. 171) HENNIG, N. Br. Arch. 73, pag. 129; 77, pag. 260; 85, pag. 150. 172) EISSFELDT, Ann. Chem. 92, pag. 101. 173) GERDING, N. Br. Arch. 65, pag. 290. 174) WILLIGK, Wien. Acad. Ber. 9, pag. 302; Ann. Chem. 84, pag. 363-175) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Wien. Acad. Ber. 9, pag. 307; Ann. Chem. 84, pag. 366. 176) WITTSTEIN, Pharm. Viertelj. 3, pag. 353; 6, pag. 521. 177) WITTSTEIN, ibid. 3, pag. 358. 178) BINSWANGER, Repert. 104, pag. 58. 179) SCHWARZ, Wien. Acad. Ber. 9, pag. 298; Ann. Chem. 84, pag. 361. 180) KIHITTEL, Pharm. Viertelj. 7, pag. 348. 181) WILLIGK, Wien. Acad. Ber. 8, pag. 18; Ann. Chem. 82, pag. 339. 182) FERREIN, Pharm. Viertelj. 8, pag. 1. 183) BLEY jun., N. Br. Arch. 94, pag. 129. 184) STENHOUSE, Lond. R. Soc. Proc. 11, pag. 401. 185) BOLLEY u. BÄHR, Journ. pr. Chem. 103, pag. 485. 186) WAGNER, Journ. pr. Chem. 99, pag. 294. 187) ROCHLEDER, Wien. Acad. Ber. 54, pag. 607; Journ. pr. Chem. 100, pag. 346. 188) ROCHLEDER u. TONNER, Wien. Acad. Ber. 53, pag. 519. 189) ROCHLEDER, ibid. 53, pag. 476. 190) REINSCH, N. Jahrb. Pharm. 25, pag. 82. 191) LÖWE, Zeitschr. anal. Chem. 1875, pag. 46. 192) LÖWE, ibid. 1875, pag. 35. 193) ETTI, Ann. Chem. 180, pag. 223. 194) DREYKORN u. REICHARDT, DINGL. pol. Journ. 195, pag. 157. 195) PHIPSON, Ch. News 38, pag. 135. 196) GINTI u. RIENITZER, Monatsh. f. Chem. 3, pag. 745. 197) FRIDOLIN, Pharm. Ztg. f. Russland 1884, pag. 393, 409, 425, 441, 457, 473, 489, 505, 521, 537, 553, 569, 585. 198) ETTI, Berl. Ber. 1884, pag. 1820. 199) BÖTTINGER, Ber. 1884, pag. 1041, 1125. 200) BÖTTINGER, Ber. 1884, pag. 1125. 201) BÖTTINGER, Ann. Chem. 202; Berl. Ber. 1883, pag. 2710.

er die zum Gerben untauglichen aber medicinisch verwendbaren Gerbstoffe als »pathologische« benennt.

Erstere sind in der Eichenrinde, ferner in der Rinde der Fichten, Buchen, Weiden, dem Sumach etc. enthalten, letztere in den chinesischen Galläpfeln, den Knoppfern u. s. w. Eisengrünende Gerbsäuren finden sich u. A. in den Tannen, Fichten, im Catechu, in der Chinarinde, im Kaffee.

Dass unsere Kenntniss über die chemische Natur der Gerbsäuren noch eine sehr unvollständige ist, hat darin seinen Grund, dass die Gerbstoffe unkrystallisirbar und darum sehr schwer von begleitenden Stoffen zu reinigen sind und weil sie zum Theil auch sich leicht zersetzen.

Nach HLASIWETZ (8) sind viele Gerbsäuren Glucoside, d. h. sie spalten bei ihrer Zersetzung Zucker ab; und häufig liefern sie bei der Oxydation Protocatechusäure. Die Spaltungsprodukte, welche einige Gerbsäuren beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien liefern, sowie die Oxydationsprodukte der Gerbsäuren beim Schmelzen mit Kali hat HLASIWETZ (8) folgendermaassen zusammengestellt:

Es liefern:	als Spaltungsprodukte	als Oxydationsprodukte mit schmelzendem Kali
Eichengerbsäure	Zucker und Gallussäure	Pyrogallol und Kohlensäure
Granatgerbsäure	„ „ Ellagsäure	Gallussäure
Kaffee gerbsäure	„ „ Kaffeesäure	} Protocatechusäure und Essigsäure
Chinagerbsäure	„ „ Chinarothe	
Chinovagerbsäure	„ „ Chinovarothe	
Filixgerbsäure	„ „ Filixrothe	
Ratanhiagerbsäure	„ „ Ratanhiarothe	} Protocatechusäure und Phloroglucin.
Quercitrin	„ „ Quercetin	
Rutin		

Eine eigenthümliche Synthese schwefelhaltiger Gerbsäuren hat SCHIFF (8a) ausgeführt. Phenolsulfosäure liefert mit Phosphoroxchlorid ein Anhydrid

$$\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_2 \end{matrix}$$
, welches sich seinen Reactionen nach als eine wirkliche Gerbsäure
$$\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{O} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{ON} \end{matrix}$$
darstellt.

Sulfogallolsäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{SO}_2\cdot\text{OH}$, ist das wirkliche Analogon der Gallussäure. Sie liefert mit Phosphoroxchlorid unter Anhydridbildung Sulfotanninsäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}_6$, welche der Gerbsäure zum Verwechseln ähnlich ist.

Nach neueren Untersuchungen ist die Gallusgerbsäure kein Glucosid, dagegen stets von einem solchen in wechselnder Menge begleitet und schwierig von ihm zu trennen (s. u.).

Zur Gewinnung der verschiedenen Gerbsäuren dienen mancherlei Methoden (9). Entweder extrahirt man die Materialien mit Aether oder Alkohol, oder fällt die wässrigen Auszüge mit Bleiacetatlösung, wobei Verbindungen der Gerbsäure mit Blei niederfallen, welche hierauf durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden, oder man zerlegt die Extrakte mit essigsaurem Chinin, essigsaurem Kupfer oder Brechweinstein, wobei stets gerbsäurehaltige Niederschläge gebildet werden. Auch durch concentrirte Schwefelsäure wird die Gerbsäure gefällt, indem sie sich mit der Schwefelsäure verbindet.

Der Niederschlag ist dann durch Baryum- oder Bleicarbonat bei Gegenwart von Wasser zu zerlegen und die Gerbsäurelösung im Vacuum abzdunsten.

Gallus-Gerbsäure, Tannin, oder Gerbsäure im engeren Sinn wird der in den chinesischen und türkischen Galläpfeln und den Knoppfern vorkommende Gerbstoff genannt.

Ihre Zusammensetzung (s. o.) wurde von BERZELIUS (60) und PELOUZE zu $C_{18}H_9O_{12}$ bestimmt. LIEBIG (9) fand $C_{18}H_8O_{12}$, WATHERILL (9) $C_{14}H_6O_{10}$, MULDER (9) $C_{14}H_{10}O_9$, STRECKER (61) $C_{40}H_{18}O_{26}$, später $C_{34}H_{14}O_{34}$. STRECKER beobachtete auch die Spaltung in Zucker und Gallussäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Das Mengenverhältniss dieser Spaltungsprodukte ist jedoch nach ROCHLEDER und KAWALIER (62) höchst wechselnd und die Zuckerausbeute rückt zuweilen bis auf 5% herab (statt 29%). Nach den Arbeiten von HLASIWETZ (63) und SCHIFF (64) betrachtet man jetzt die Gerbsäure als $C_{14}H_{10}O_9$, wie schon MULDER fand. HLASIWETZ und SCHIFF fassten die Gerbsäure als Digallussäure, $C_7H_5O_4 \cdot O \cdot C_7H_5O_4$, auf, letzterer hält sie für $C_6H_2(OH)_3CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_3COOH$, d. h. ein ätherartiges Anhydrid der Gallussäure. ETTI gab der SCHIFF'schen Formel durchaus den Vorzug.

Die Thatsache der Zuckerbildung bei der Behandlung mit verdünnter Mineralsäure erklärt SCHIFF (64) damit, dass die gewöhnliche Gerbsäure wohl ein je nach der Darstellung variables Gemenge von reiner Digallussäure mit einem Glucosid derselben ist. Nach neueren Untersuchungen von ETTI (65) und LÖWE giebt mit Essigäther gereinigte Gerbsäure keine Spur Zucker.

Künstlich bildet sich Digallussäure durch Erhitzen von Gallussäure mit Phosphoroxchlorid oder Arsensäure, SCHIFF (64).

Die Gewinnung der Gerbsäure geschieht nach dem Vorgang von PELOUZE (9) durch Extraction der Galläpfel mit Aether und Alkohol. LECONNOT (66) wandte nur Aether an, MOHR (67) empfahl gleiche Volumina der beiden Lösungsmittel, SANDROCK (98) 16 Thle. Aether und nur 1 Thl. Weingeist, BERAL (69) und BRANDES (70) verwenden 12 Thle. Aether, 3 Thle. Weingeist von 85% und 1 Thl. Wasser. In allen Fällen wird der gefärbte Auszug verdunstet und aus dem braunen Rückstand die Gerbsäure durch erneutes Ausziehen mit Aether gereinigt. STRECKER (61) fällt die alkalische Lösung mit wenig Wasser und zog die Gerbsäure aus der wässrigen Lösung mit Aether wieder aus. Auch Kochsalz scheidet die Gerbsäure aus ihrer wässrigen Lösung aus. Statt Aether kann Essigäther zum Ausschütteln benutzt werden und liefert ein noch reineres Produkt. Nach LÖWE (71) kann die Gerbsäure auch durch Dialyse gereinigt werden.

Die möglichst gereinigte Gerbsäure stellt eine fast farblose, amorphe Masse dar, welche etwas Glanz besitzt und sehr zusammenziehend schmeckt. Neuerdings kommt sie zu kurzen, krystallnadelartigen Fäden ausgezogen im Handel vor.

Da sie sich am Licht gelb färbt, so ist sie in undurchsichtigen Gefässen z. B. schwarzen Gläsern aufzubewahren. Die Gerbsäure ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer in trockenem, reinem Aether; ist aber etwas Wasser zugegen, so bildet sich am Boden des Gefässes eine dickflüssige, wässrige, wenig Aether enthaltende Lösung der Säure, während darüber eine gerbsäureärmere, ätherische Lösung derselben schwimmt.

Die wässrige Gerbsäurelösung giebt mit Eisenoxydsalzen einen blauschwarzen Niederschlag. Brechweinstein fällt weiss, ebenso erzeugen Lösungen von Eiweiss, Leim und Stärke weisse gelatinöse Fällungen.

An der Luft wird Gerbsäure wie ihre verdünnte Lösung gelb, dann braun, wobei Sauerstoff absorbiert und Gallussäure neben Kohlensäure gebildet wird. Ozon wirkt rascher und liefert auch Oxalsäure. GORUP-BESANEZ (72).

Auf 150—160° erhitzt zerfällt die Gerbsäure in Pyrogallol, Wasser, Kohlensäure und in zurückbleibende Melangallussäure, $C_6H_4O_2$, PELOUZE (9). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Tannin Gallussäure und

rechts drehenden Traubenzucker. Bei der Gährung einer Tanninlösung findet derselbe Process statt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Gerbsäure mit gelber Farbe; in der Hitze färbt sich die Lösung dunkelroth dann schwarz. WACKENRODER (73) beobachtete hierbei die Bildung von Huminsäure, SCHIFF (74) von Rufgallussäure, während LÖWE nur eine amorphe, braune Masse erhielt.

Salpetersäure färbt die Gerbsäure gelb und zerstört sie schliesslich unter Bildung von Oxalsäure. Andere Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat, Braunstein, Chromsäure, Chlor und Brom zerstören die Gerbsäure sehr leicht, wobei Kohlensäure auftritt neben anderen nicht untersuchten Substanzen. Zu Ellagsäure wird sie oxydirt beim Erhitzen in trockenem Zustand mit Arsensäure, SCHIFF (64).

Kalilauge überführt die Gerbsäure beim Kochen in Gallussäure (LIEBIG), in der Kälte erzeugt verdünnte Lauge Rothgerbsäure [BERZELIUS (75)] oder Tannoxyssäure [BÜCHNER (76)]. Kochende Barytlösung giebt ebenfalls Gallussäure, daneben aber glycerinsaures Baryum [ROCHLEDER und KAWALIER (77)].

Auf Eisenoxyd-, Quecksilber- und Kupfersalze wirkt Gerbsäure reducirend und verwandelt jene in Oxydulsalze, Quecksilberchlorid wird zu Chlorür, Silbercarbonat zu Metall reducirt, (SCHIFF).

Acetylchlorid liefert Pentaacetylgerbsäure, $C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$. Warzige Krystallaggregate Schmp. 137°. Reagirt nicht mehr auf Eisen [SCHIFF (64)].

SCHIFF gab eine Uebersicht der analysirten Tannate und zeigte, dass dieselben übereinstimmen mit der Gerbsäureformel $C_6H_2 \begin{matrix} \text{COOH} & \text{HO} \\ \text{OH} & \text{HO} \\ \text{OH} & \text{HO} \end{matrix} C_6H_2$.

Salze der Gerbsäure.

Kaliumsalz (78), $C_{14}H_5KO_9$. Aus alkoholischer Kali- und Gerbsäurelösung. Weisser, flockiger Niederschlag.

Natriumsalz (78). Ebenso dargestellt. Erdige, gelblichweisse Masse.

Ammoniumsalz (79), $C_{14}H_9(NH_4)_3O_9$. Analog dargestellt. In trockenem Zustand harzartig. Die Lösung wird an der Luft rasch braun. Aus trockner Gerbsäure und Ammoniak entsteht das Salz $C_{14}H_9(NH_4)_3O_9$.

Baryumsalz (77), $(C_{14}H_9O_9)_2Ba$. Aus Chlorbaryumlösung und gerbsaurem Alkali. Weisser, in kaltem Wasser schwerlöslicher Niederschlag. Barytwasser fällt mit Gerbsäurelösung ein basisches Salz.

Calciumsalz. Chlorcalcium und gerbsaures Ammonium geben einen weissen, gallertartigen Niederschlag, der am Licht und Luft blaugrün und braun wird. Kalkmilch giebt ein basisches Salz.

Kupfersalz. Gerbsäure fällt Kupferacetatlösung, welcher überschüssiges Ammoniumcarbonat zugesetzt ist, graubraun. Der Niederschlag ist $C_{14}H_4[Cu(NH_4)_2]_2O_9$.

Magnesiumsalz. Basisches Salz aus Gerbsäure und Magnesia oder kohlensaurem Magnesium (BERZELIUS).

Quecksilbersalze (80). Oxydulsalzlösungen werden durch gerbsaures Alkali weiss gefällt. Ammoniak schwärzt den Niederschlag. Oxydsalzlösungen werden ziegelroth gefällt. Der später gelb werdende Niederschlag ist $(C_{14}H_9O_9)_3Hg_2$. Ammoniak färbt braun.

Bleisalz. Bleiacetat fällt wässrige Gerbsäurelösung gelb. Der an der Luft braun werdende Niederschlag ist ein Gemenge, in welchem STRECKER drei bestimmte Salze und MULDER (78) deren fünf annahm. SCHIFF (78) hat sie näher untersucht.

Wismuthsalz (81), $C_{28}H_{17}O_{18}Bi_3$. Aus Wismuthcarbonat und Gerbsäure.

Zinnsalz. Zinnchlorür fällt Gerbsäurelösung (WATTIG).

Zinksalz (82). Aus Zinkhydroxyd und Gerbsäure. Gelblichweisses Pulver.

Cadmiumsals. Cadmiumsalze fallen Gerbsäurelösung. Weisser Niederschlag, nach dem Trocknen grüngelb. Zusammensetzung $(C_{14}H_8O_9)_3Cd_4$ [SCHIFF (78)].

Antimonsalz. Brechweinstein- oder Antimontrichloridlösungen fallen Gerbsäure weiss. Der Niederschlag ist im ersteren Fall $C_{28}H_{19}O_{19}Sb$, im letzteren $C_{14}H_{12}O_{13}Sb_2$ [GERLAND (83), TAMM (84)].

Eisenoxydulsalz. Concentrirte Oxydulsalzlösung giebt mit conc. Gerbsäurelösung einen weissen, in mehr Wasser löslichen Niederschlag.

Eisenoxydsalze der Gerbsäure. Wässrige Gerbsäurelösung erzeugt mit Eisenoxydsalzlösungen zunächst eine tiefdunkelblaue, klare Lösung, welche aber beim Stehen grün wird und schwarze Flocken abscheidet (BERZEIUS). Der Gehalt des Niederschlags an Eisen ist je nach den Verhältnissen wechselnd, nach WITTSTEIN (85) zwischen 8·4—56·3%, s. auch SCHIFF (78).

Eichenrindengerbsäure.

Eichenrindengerbsäure ist nach STENHOUSE (86) und ECKERT (87) verschieden von der Galläpfelgerbsäure. Nach GRABOWSKI (88) enthält sie neben Phlobaphen eine amorphe Gerbsäure, welche Zucker liefert, und das amorphe Eichenroth. Phlobaphen liefert mit schmelzendem Kali Phloroglucin und Protocatechusäure. OSER (90) fand in den Eichenblättern auch Ellagsäure und dieselbe Gerbsäure wie in der Rinde. Der Gerbsäure giebt er die Formel $C_{20}H_{20}O_{11}$, dem Eichenroth die Formel $C_{14}H_{10}O_6$.

JOHANNSEN beobachtete, dass das Gerbstoffgemenge aus der Eichen- und Weidenrinde bei der Spaltung Gallussäure und Pyrogallussäure liefert, woraus auf die Anwesenheit von Tannin geschlossen werden kann.

Die Gerbsäure der Eichenrinde, durch Reinigung mittelst Essigäther gewonnen, stellt nach ETTI (89) ein röthlichweisses Pulver von der Formel $C_{17}H_{16}O_9$ dar. Ihre Lösung fällt Bleiacetat weisslich gelb, mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelblaue Färbung und nach einiger Zeit Niederschlag. Auf 130—140° erhitzt geht es in

Phlobaphen über. Dasselbe ist identisch mit dem in der Rinde vorkommenden. Es ist ein braunrothes Pulver, dessen verdünnte alkoholische Lösung Leim fällt. Es reducirt FEHLING'sche Lösung. Durch Kochen mit Säuren geht es in ein Anhydrid, $C_{34}H_{28}O_{16}$, über.

Frühere Untersuchungen über Phlobaphen wurden von STRÄHLIN und HOFSTETTER (153) ausgeführt, welche es in *Pinus sylvestris*, *Betula alba*, gelber Chinarinde und der Rinde von *Platanus acerifolia* fanden. KAWALIER (154) bestritt indessen die Existenz des Phlobaphens als einer besonderen Verbindung, während WOLFF (155) und WITTSTEIN sie behaupteten. HESSE hob seine Aehnlichkeit mit Chinaroth hervor.

Nach einer Untersuchung BÖTTINGER's (93, 201) ist Phlobaphen mit Eichenroth identisch und besitzt die Zusammensetzung $C_{34}H_{26}O_{17}$. Sieben Wasserstoffatome lassen sich in diesem Molekül durch Acetyl oder Benzoyl ersetzen. Das Phlobaphen liefert bei der Bromirung Tri- und Pentaplobaphen, mit alkoholischem Kali und Jodalkylen entstehen Phlobaphenäther, die in Alkohol leicht löslich sind.

Die reine Eichengerbsäure liefert nach ETTI (108) beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Anhydrid, $C_{34}H_{26}O_{15}$, welches mit OSER's Eichenroth (90) identisch ist. Es entsteht keine Spur Zucker und ist deshalb die Eichenrindengerbsäure kein Glykosid. Dieses Resultat bestätigt LÖWE, giebt aber der Eichenrindengerbsäure die Formel $C_{28}H_{30}O_{15}$, und dem Eichenroth die Formel $C_{98}H_{22}O_{11}$. BÖTTINGER (91) ist der Ansicht, dass doch

Traubenzucker bei der Spaltung der Eichengerbsäure gebildet werde, was ETTI (92) durch Verunreinigung der letzteren mit Laevulin erklärt.

In einer neueren Arbeit hob ETTI die totale Verschiedenheit der Eichenrindengerbsäure von der Galläpfelgerbsäure hervor. Letztere nimmt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter gewöhnlichem Luftdruck Wasser auf und erzeugt die theoretische Menge Gallussäure, während die Eichenrindengerbsäure unter denselben Verhältnissen Wasser abgibt und in ein Anhydrid übergeht, aber keine Spur Gallussäure liefert. Im zugeschmolzenen Rohr, also unter Druck in gleicher Weise behandelt, liefert jedoch auch die Eichenrindengerbsäure etwa 1.5% Gallussäure.

Aus *Quercus Robur* und *Quercus pubescens* stellte ETTI Eichenrindengerbsäuren dar, von welchen die erstere Eisenchlorid tiefblau, letztere grasgrün färbt und fällt. Beide Gerbstoffe sind als Derivate eines Isomeren des Tannins, einer Ketonensäure der Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot C_6H(OH)_3COOH$, zu betrachten.

Der Eichenrindengerbsäure giebt BÖTTINGER (93) die Formel $C_{15}H_{16}O_{10}$, denn ihr Bromsubstitutionsprodukt besitze die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}Br_2O_{10}$.

Uebereinstimmung über die Zusammensetzung der Eichenrindengerbsäure ist also unter den untersuchenden Chemikern noch immer nicht erzielt.

Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$.

Findet sich fertig gebildet in einigen orientalischen Bezoaren (WÖHLER und MERKLEIN 94); vielleicht auch im *Castoreum*, WÖHLER (95), ferner in der Eichenrinde, ETTI (96) und Fichtenrinde (STROHMER 97), sowie in den Dividivischoten und den Myrobalanen [LOEWE (98)]. Künstlich wird sie gebildet beim Kochen der Granatwurzelderbsäure mit verdünnten Säuren [REMBOLD (99)], beim Erhitzen der Gallussäure mit Arsensäure (LOEWE), oder beim Digeriren derselben mit Jod und Wasser, GRIESSMAYER (100), und beim Zerlegen des Gallussäureäthyläthers mit Sodalösung [ERNST und ZWENGER (101)]. Gewöhnlich bildet sich auch etwas Ellagsäure bei der Gewinnung der Gallussäure aus geschimmeltem Galläpfelaufguss.

Die Dividivi-Schoten und Myrobalanen enthalten ausser Ellagsäure auch Ellagengerbsäure, $C_{14}H_{10}O_{10}$. Bräunliche, amorphe Masse. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 110° in Ellagsäure über [LOEWE (102)].

Zur Gewinnung der Ellagsäure digerirt man nach COBENZL (103) zerkleinerte Dividivischoten einige Tage mit Wasser, verdampft die Lösung unter Zusatz von ein wenig Schwefelsäure zur Syrupdicke und vermischt letzteren mit kochendem Wasser, wobei die Ellagsäure ausfällt. BARTH und GOLDSCHMIED (104) extrahiren die Schoten mit Alkohol. Aus Gallussäure kann die Ellagsäure durch Erwärmen des Gallussäureäthylesters mit Sodalösung auf 60° dargestellt werden, SCHIFF (105).

Gelbliches Krystallpulver. Wenig löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Spec. Gew. 1.667 bei 18° . Die Lösung in Kalilauge ist tiefgelb, färbt sich an der Luft rothgelb.

Eisenchlorid wird von Ellagsäure erst grün, dann blauschwarz gefärbt. Wird salpetrigsäurehaltige Salpetersäure zu Ellagsäure gebracht und dann etwas Wasser zugefügt, so entsteht eine blutrothe Färbung [GRIESSMAYER (100)].

Beim Behandeln mit Natriumamalgam und beim Schmelzen mit Natron entsteht Hexaoxydiphenyl, $C_{12}H_4(OH)_6$, [BARTH und GOLDSCHMIED (104)].

Essigsäureanhydrid überführt die Ellagsäure in Tetraacetylellagsäure (SCHIFF). Gelbes Krystallpulver. BARTH und GOLDSCHMIED erhielten auch eine

Pentacetyllagsäure. Gelbes Pulver. Diese Acetylderivate färben Eisenchloridlösung nicht.

Anacahuitagerbsäure. Aus Anacahuitaholz. Mexikanische Droge. L. MÜLLER (106).

Aspertaninsäure, $C_{14}H_8O_8$? Aus *Asperula odorata* und *Galium Mollugo*. SCHWARZ (107), VIELGUTH.

Atherospermagerbsäure. Aus *Atherosperma moschatum*. Süd-Australien. ZEYER (108).

Baldriangerbsäure. Aus Baldrianwurzeln, CZYRNIANSKI (109).

Callutannsäure, $C_{14}H_7O_9$? Aus *Calluna vulgaris*. ROCHLEDER (110).

Cissotannsäure. Farbstoff der im Herbste gerötheten Blätter von *Vitis hederacea*. WITTSTEIN (111).

Cocagerbsäure. Aus Cocablättern, WACKENRODER (112), GAEDECKE (113), NIEMANN (114).

Epheugerbsäure und Hederinsäure. Aus dem Samen von *Hedera Helix*. Erstere amorph, letztere in weissen Nadeln krystallisirt. POSSELT (115).

Euphrasiagerbsäure. Aus *Euphrasia officinalis*. ENZ (116).

Früchtegerbsäure. In unreifen Aepfeln, Birnen und anderen Früchten enthalten. Verschwindet bei der Reife in dem Maasse als der Zuckergehalt zunimmt. Nur in Verbindung mit Jod bekannt. Jodverbindung bildet ein gelbes Pulver. BUIGNET (117).

Galitannsäure, $C_{14}H_8O_{10}$? In *Galium verum* und *Aparine*. SCHWARZ (118).

Gelbschoten-Gerbsäuren. In den chinesischen Gelbschoten (Früchten von *Gardenia grandiflora*). Zwei verschiedene Gerbstoffe, v. ORTH (119), JESSEN (120).

Gerbsäuren aus *Aspidium Filix Mas*.

Tannaspidsäure, $C_{28}H_{14}O_{11}$? Aus der Wurzel von *Aspidium Filix Mas* von LUCK (121) gewonnen.

Schwarzbraune, amorphe, glänzende Masse. Mit Chlor liefert sie Bi- und Trichlortannaspidsäure sowie Quadrichloroxytannaspidsäure. Aethyltannaspidsäure entsteht aus Tannaspidsäure durch Digestion mit Weingeist und Salzsäure. Hellpurpurrothes Pulver. LUCK.

Pteritannsäure, wird neben Tannaspidsäure aus *Aspidium*wurzel gewonnen. LUCK. Bildet analoge Chlor- und Aethylderivate wie Tannaspidsäure.

Caffeegerbsäure, $C_{14}H_8O_7$? Im wässrigen Auszug von Caffeebohnen und Caffeeblättern von PFAFF (122) entdeckt. Auch in den Blättern von *Ilex paraguayensis* und in der Wurzel von *Chiococca racemosa* enthalten. Nach ARATA (123) enthält erstere keine identische Säure. RUNGE's Grünsäure aus der Wurzel von *Scabiosa succisa* zeigt mit Caffeegerbsäure Aehnlichkeit. Sprödes, gelbweisses Pulver liefernde Masse. Schmeckt zusammenziehend und schwach sauer. Bei der trockenen Destillation liefert sie Brenzkatechin. Die Lösung der Caffeegerbsäure färbt Eisenchlorid dunkelgrün, Eisenvitriol liefert erst bei Ammoniakzusatz einen fast schwarzen Niederschlag. Ihre Lösung in Kalilauge ist rothgelb. Die Verbindungen mit Baryt und Kalk sind gelb, färben sich aber an der Luft grün (ROCHLEDER (124), PAYEN (125), ROCHLEDER und HLASIWETZ (126).

Viridinsäure entsteht durch Oxydation der Caffeegerbsäure oder Chinova-gerbsäure bei Gegenwart von wässrigem Ammoniak. Amorphe, braune Masse. Die wässrige Lösung färbt sich mit Ammoniak und Alkalien dunkelgrün. Baryum-, Blei- und Kupferverbindungen sind grüne Niederschläge. ROCHLEDER (127), HLASIWETZ (28).

Moringersäure, nach WAGNER, $C_{18}H_8O_{10}$, findet sich im Gelbholz von *Mactura tinctoria*. Die Ablagerungen in der Mitte der Stücke bestehen zum grössten Theil aus Moringersäure. Hellgelbes, aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes Pulver. Nach DELLFS (130) ist Moringersäure ein Gemenge eines unkrystallisirbaren Gerbstoffs mit Morin. Ueber die Formel der Moringersäure siehe HLASIWETZ (131), GERHARDT (132), LAURENT (133), WAGNER (134), STRECKER (135).

Rufimorinsäure, $C_{14}H_7O_8$?, entsteht nach WAGNER bei Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf Moringersäure. Rothes Pulver. Morin, $C_{18}H_{18}O_{10}$, ist der dem Gelbholz eigenthümliche Farbstoff. Isomer mit Moringersäure (WAGNER s. dagegen DELLFS). Weisses Krystallpulver, das an ammoniakhaltiger Luft gelb wird. In Weingeist mit dunkelgelber Farbe löslich. Löst sich in 4000 Thl. kaltem, und in 1060 Thl. kochendem Wasser. In Alkalilaugen oder Alkalicarboatlösung löst es sich mit schön gelber Farbe. Leim fällt die wässrige Lösung des Morin nach CHEVREUL (136), WAGNER (137) bestrittet es. Verbindet sich mit Baryt, Kalk und Bleioxyd zu gelben Niederschlägen.

Chinagerbsäure, $C_{14}H_8O_9$, der in den Chinarinden enthaltene Gerbstoff unterscheidet sich von Gallusgerbsäure dadurch, dass er Brechweinstein grau-gelb fällt. Der aus brauner und rother Chinarinde ausgezogene Gerbstoff fällt Eisenoxydsalze dunkelgrün, der aus gelber Rinde aber hellgrün. Nach BERZELIUS (138) schwärzt der Auszug aus manchen Chinarinden die Eisenlösung. Hellgelbe, sehr hygroskopische Masse. PELLETIER und CAVENTOU (139), SCHWARZ (140).

Chinaroth findet sich in vielen Chinarinden, am meisten in *China rubra*. Entsteht auch durch Oxydation von Chinagerbsäure, PELLETIER und CAVENTOU, SCHWARZ, REICHARDT (141), ROCHLEDER (142), GUIRAUD-BOISSENOT.

Lignoïn, Humusartiger Bestandtheil der Huanocochinarinde, REICHEL (144). HESSE (145).

Chinovagerbsäure, $C_{14}H_9O_8$? Ist in der Rinde der *China nova* enthalten. Bernstein-gelbe Masse. HLASIWETZ (146).

Chinovaroth, $C_{12}H_6O_5$? Ebenfalls in *China nova*. Entsteht bei Oxydation der Chinovagerbsäure. PELLETIER und CAVENTOU (147), HLASIWETZ (147), HESSE (149).

Gerbsäuren aus *Pinus sylvestris*:

Oxy-pinotannsäure, $C_{14}H_8O_9$? KAWALIER (150). Graues Pulver.

Pinitannsäure, $C_{14}H_8O_8$? Gelbrothes Pulver. KAWALIER aus *Pinus sylvestris* und *Thuja occidentalis* enthalten.

Cortepinitannsäure, $C_{16}H_7O_7$. Aus *Pinus sylvestris*, KAWALIER, ROCHLEDER.

Pinicortannsäure, $C_{32}H_{19}O_{23}$? In *Pinus sylvestris*, KAWALIER.

Tannopinsäure, $C_{28}H_{15}O_{13}$? In *Pinus sylvestris*, ROCHLEDER und KAWALIER 151.

Tannecortepinsäure, $C_{28}H_{13}O_{12}$? In *Pinus sylvestris*, ROCHLEDER und KAWALIER.

Pityxylonsäure. Im Holz von *Pinus sylvestris* und wahrscheinlich auch *Pinus abies*, WITTSTEIN (152).

Helianthgerbsäure und Helianthsäure. Aus *Helianthus annuus*. LUDWIG und KROMAYER (153).

Ipecacuanhasäure, $C_{14}H_9O_7$, aus der Wurzel von *Cephaelis Ipecacuanha* PELLETIER (157), MASSONFOUR (158), KICHARD und BARRUEL (159) hielten sie für

Gallussäure. PFAFF (160) erkannte sie als verschieden. WILLIGH (161) untersuchte die Gerbsäure näher. Amorphe, röthlichbraune Masse von bitterem Geschmack.

Katechugerbsäure. Im Catechu, einem aus dem Holz von *Acacia Catechu* und *Uncaria Gambir* bereiteten Extrakt. Die Eigenschaften dieser Gerbsäure werden aber verschieden beschrieben. Bearbeitet wurde dieselbe von NEES v. ESENBECK (162), BERZELIUS (163), DELLFS (164), STENHOUSE (165), STRECKER (166). NEUBAUER (167), SACC, LÖWE (168).

Kinogerbsäure. Aus dem afrikanischen Kino (von *Pterocarpus erinaceus*). BERZELIUS (169), GERDING (170), HENNIG (171), EISSFELD (172).

Kinoroth. Entsteht durch Oxydation der wässerigen Lösung von Kinogerbsäure an der Luft. GERDING (173).

Leditannsäure, $C_{14}H_8O_6$? Aus den Blättern von *Ledum palustre*, WILLIGK (174), ROCHLEDER und SCHWARZ (175).

Ratanhiagerbsäure. Aus Ratanhiawurzel. WITTSTEIN (176), EISSFELD (172), ULOTH.

Ratanhiaroth. Aus der vorigen Säure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. WITTSTEIN (177).

Rhamnogerbsäure. BINSWANGER (178).

Rhodotannsäure, $C_{14}H_6O_7$. Aus den Blättern von *Rhododendron ferrugineum*. SCHWARZ (179).

Rhusgerbsäure, $C_{18}H_{14}O_{13}$. Aus den Blättern von *Rhus Toxicodendron*. KHTTEL (180).

Rubitannsäure, $C_{14}H_8O_9$? Aus den Blättern von *Rubia tinctorum*. WILLIGK (181).

Xanthotannsäure. Aus den herbstlich gerötheten Blättern der Ulme. FERREIN (182).

Xylochlorssäure. Grüner Farbstoff, der sich zuweilen auf abgestorbenen Holzstücken bildet und diese durch die ganze Masse grün färbt. BLEY (183).

Sumachgerbsäure, Gerbsäure aus *Quercus pedunculata*, *Quercus Aegilops*, Granatapfelrinde und *Terminalia Chebula* geben nach STENHOUSE (184) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Zucker. Der Gerbstoff des Thee's dagegen nicht, ebensowenig der des Catechu, der Rinde von *Alnus glutinosa*, *Pinus larix* und *Rhisophora Mangl.* S. auch BOLLEY und RÖHR (185) und WAGNER (186).

Roskastaniengerbsäure untersuchte ROCHLEDER (187) in Gemeinschaft mit TONNER (188) den wie es scheint identischen Farbstoff in den Blättern einer neuholländischen *Epacris*-Art. Ferner (189) untersuchte er den Gerbstoff der Wurzelrinde des Apfelbaums.

Gerbersumach enthält nach REINSCH (190) einen eisenbläuenden und einen eisengrünenden Gerbstoff.

Tannennadelgerbstoffe untersuchte ROCHLEDER.

Die Gerbsäure der Knopperrn ist nach LÖWE (191) identisch mit der Gallusgerbsäure.

Dividivischotengerbsäure untersuchte LÖWE (192). Charakteristisch ist ihre leichte Ueberführbarkeit in Ellagsäure s. d.

Die Hopfenzapfengerbsäure ist nach ETTI (193), $C_{25}H_{24}O_3$. Der Gerbstoff des Erlenholzes wurde von DREYKORN und REICHARDT (194) untersucht.

Die Gerbsäure in der Wurzel von *Fragaria vesca* nannte PHIPSON (195) Fra-

garianin. Sie ist der Chinagerbsäure ähnlich und liefert beim Kochen mit Salzsäure neben Zucker rothes Fragarin.

Eine Gerbsäure aus den Blättern von *Fraxinus excelsior* beschrieben GINTL und REINITZER (196). Eine umfangreiche vergleichende Untersuchung der Gerbsäure aus *Nymphaea alba* und *odora*, *Nuphar luteum* und *advena*, *Caesalpinia coriaria*, *Terminalia Chebula* und *Punicum Granatum* hat A. FRIDOLIN (197) ausgeführt. Sämmtliche Gerbsäuren liefern bei der Spaltung mit 1·5proc. Schwefelsäure Gallussäure und Ellagsäure.

Die Hemlockgerbsäure wurde von BÖTTINGER (199) untersucht. Dieselbe geht mit Brom in die Verbindung $C_{20}H_{11}Br_4O_{10}$ über. Hiernach wäre die reine Hemlockgerbsäure $C_{20}H_{18}O_{10}$, d. h. ein Homologes der Eichenrindengerbsäure $C_{19}H_{16}O_{10}$. Mit concentrirter Salz- oder Schwefelsäure liefert sie Hemlockroth, welches sich acetyliren, bromiren und ätherificiren lässt.

Ueber Fichtengerbsäure und ihre Derivate:

Ueber Fichtenroth und Bromfichtenroth berichtete BÖTTINGER (200) ebenfalls. Die Eichenrindengerbsäure betrachtet er als Methyläther des Condensationsproduktes aus Acetessigaldehyd mit Tannin.

Hemlock- und Fichtengerbsäure enthalten dann die Homologen des Acetessigaldehyd. Das Methyl ist an eine Carboxylgruppe gebunden.

Bestimmung der Gerbsäuren.

Die vielfache Anwendung der Gerbsäuren in der Gerberei und Färberei hat das Bedürfniss erzeugt den Gerbstoffgehalt der verwendeten Materialien genau zu kennen und es sind eine Menge von Bestimmungsmethoden bekannt gemacht worden, welche zum grössten Theil höchst unzuverlässig sind, insgesamt aber an der Unsicherheit leiden, dass die in den verschiedenen Materialien enthaltenen Gerbstoffe ihrer chemischen Natur nach wenig bekannt sind und sich von den ähnliche oder gleiche Reactionen zeigenden begleitenden Substanzen wie Farbstoffen etc. nicht oder nur unvollkommen trennen lassen. Daher kommt es, dass die Bestimmungsmethoden nicht den Gehalt an einer chemisch reinen bestimmten Gerbsäure ergeben, sondern denjenigen an mit anderen ähnlichen Stoffen oft in wechselnder Menge vermischten Gerbsäure.

Dies bedingt, dass Bestimmungen von Gerbsäure in verschiedenen Materialien z. B. Eichenrinde und Galläpfel keine direct vergleichbare Zahlen ergeben; weit eher ist dies der Fall, wenn der Gehalt einer Eichenrinde mit demjenigen der Rinde einer anderen Eiche verglichen wird. Umfangreiche kritische Besprechungen über eine grössere Zahl vorgeschlagener Bestimmungsmethoden liegen vor von GAUHE (10), HALLWACHS (11), WAGNER (12), BÜCHNER (13), BRAUN (14), CECH (15), POUCHET (16), KATHREINER (17), SCHÜTZE (17a).

DAVY hatte zur Bestimmung der Gerbsäure die Gewichtszunahme benutzt, welche thierische Haut in dem wässrigen Rindenauszug erfuhr; indess ist diese Methode ihrer Ungenauigkeit wegen ganz unbrauchbar. Indirekt bestimmte HAMMER (18) die von der Haut aufgenommene Gerbsäure durch Prüfung des specifischen Gewichts der Flüssigkeit vor und nach dem Eintauchen der Haut. Das specifische Gewicht einer reinen 1proc. Tanninlösung ist nach seiner Bestimmung 1·004, das einer 10proc. 1·0409, wonach das Resultat zu berechnen wäre.

BELL-STEPHENS (42) wandte trockne Thierhaut an. MUNTZ und RAMSPACHER (44) bestimmten den Trockengehalt der Lösung vor und nach dem Durchpressen durch Thierhaut. PERRET (43) bestimmte das specifische Gewicht vor und nach der Fällung mit Eiweiss oder Aluminiumsulfat.

Bei vielen anderen Bestimmungsmethoden fällt man die Gerbsäure durch Metallsalze, z. B. mit Kupferacetat [FLECK (19) und WOLFF (20), PAVESI und ROTONDI (21), SACKUR, HAGER, GEVALOWSKI, EDER, LIMPIN (21a)], Zinksalzen [CARPENÉ und BARBIERI (22) oder Zinnchlorür [RISLER-BENNOT, PERSOZ (24)], Bleiacetat [E. SCHMIDT (23), MERRICK (25), GEDGE (26), ALLEN (27), PRIBROM (29)], Quecksilbersalzen [MACAGNO (28)], Brechweinstein [GERLAND (30)], essigsäurem Eisenoxyd [HANDTKE (31)]. In allen diesen Fällen wird der erhaltene Niederschlag getrocknet und gewogen. Aus seinem Gewicht wird unter der nicht sicher gestellten, mitunter durchaus falschen Annahme, dass die Niederschläge einen völlig constanten Gehalt an Gerbsäure besitzen, der Gehalt der Flüssigkeit resp. des gerbsäurehaltigen Materials berechnet.

MITTENZWEY (31) bestimmt das von alkalischer Gerbsäurelösung absorbirbare Sauerstoffvolumen. TERREIL (32) construirte einen dazu geeigneten Apparat, erhielt aber bedeutend differirende Resultate. POUCHET rühmte diese Methode, HALLWACHS und CECH halten dieselbe für nicht genügend.

JEAN (33) bestimmt die Menge Jod, welche von der Gerbsäure (und der Gallussäure) in Sodalösung direkt aufgenommen wird. KATHREINER nennt die Endreaction unscharf.

WILDENSTEIN (34) versuchte den Gerbstoffgehalt durch Vergleich der schwärzlichen Färbung, welche die Lösung mit citronensaurem Eisenoxyd erzeugt, mit Normalfärbungen zu taxiren.

Bequemer sind die Titrimethoden. Aeltere Methoden von FEHLING (35), MÜLLER (36), LIPOWITZ (37), FR. SCHULZE (38) und SALZER (39) benutzen Leimlösung (Gelatine, Haaseblase) zur Ausfällung der Gerbsäure und fügen so lange von jener zu als noch ein Niederschlag entsteht. Der Wirkungswerth der Leimlösung wird durch einen Titrirversuch mit reinem Tannin festgestellt. FRAAS (45) änderte die Methode unwesentlich ab. LÖWENTHAL (46) verwarf diese Methoden. R. WAGNER (40) titrirte mit Cinchoninlösung unter Zusatz von etwas essigsäurem Rosanilin, welches die Flüssigkeit röthet, wenn die Gerbsäure ausgefällt ist. NEUBAUER (41) fand diese Methode unbrauchbar.

Wichtiger sind diejenigen volumetrischen Methoden, welche die Gerbsäure durch Oxydationsmittel zerstören und aus der dazu nöthigen Menge des letzteren einen Rückschluss gestatten auf die Quantität der anwesenden Gerbsäure. Die Anwendung von übermangansaurem Kalium wurde zuerst von MONIER (47) und später von GRASSI (50) versucht, indess hat erst LÖWENTHAL (48) der Methode eine brauchbarere Form gegeben. Er fand, dass bei Zusatz von Permanganat zu einer Gerbstofflösung, welcher Indigolösung beigefügt war, zunächst vorwiegend die Gerbsäure oxydirt wird, so dass bei Zusatz von soviel Permanganat, dass der Indigo zerstört, also die blaue Farbe verschwunden ist, stets auch alle Gerbsäure oxydirt war. Man hat alsdann auch eine gleiche Quantität Indigolösung für sich durch Permanganat zu zerstören und somit festzustellen, wieviel des letzteren bei dem vorhergehenden Versuch zur Oxydation von Gerbsäure verwendet worden war. Den Wirkungswerth der Permanganatlösung, ihren Titre, bestimmt man unter Anwendung einer abgewogenen Quantität Tannin. So einfach diese Methode erscheint, so ist sie nach NEUBAUER's Untersuchung doch oft trügerisch, und es sind verschiedene Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, damit die Resultate übereinstimmend werden. Die Permanganatlösung muss gehörig verdünnt sein, damit die Farbstoffe etc. aus der Rinde davon nicht oxydirt werden. Trotzdem wirkt die von LÖWE (49) im Eichenrindenauszug enthaltene Pectin-

säure reducirend auf Permanganat. NEUBAUER entfernt durch Filtriren der Flüssigkeit durch Thierkohle in einer Probe alle Gerbsäure und titirt das pectinsäurehaltige Filtrat. Wird die gebrauchte Anzahl Cubikcentimeter Permanganatlösung von derjenigen abgezogen, welche eine gleiche, nicht mit Thierkohle behandelte Flüssigkeitsmenge erforderte, so ergibt sich die zur Oxydation der Gerbsäure gebrauchte Permanganatmenge.

Die LÖWENTHAL'sche Methode ist weiter von SIMOND (56) dahin modificirt worden, dass die Entfernung der Gerbsäure durch Hornschläuche oder extrahirte Knochen ausgeführt wird im Gegensatz zu LÖWENTHAL's Verfahren Leimlösung, Kochsalz und Schwefelsäure anzuwenden, welches PROSTER (55) beibehält. Letzterer fügt jedoch noch etwas Kaolin zu, um den in Lösung gebliebenen gerbsauren Leim, der auch auf Chamaeleon wirkt, niederzuschlagen.

In neuerer Zeit hat SIMOND (57) noch eine Gerbstoffbestimmungsmethode durch Gewichtsanalyse veröffentlicht, bei welcher der Rückstand (*a*) bestimmt wird, welchen eine Gerbstofflösung beim Abdampfen hinterlässt, sowie die Aschenmenge (*b*), die beim Einäschern dieses Rückstandes bleibt. *a*—*b* repräsentirt dann das Gewicht der in dem wässrigen Rindenauszug etc. enthaltenen organischen Stoffe. Eine andere Probe der Gerbstofflösung wird durch Hornschläuche von Gerbstoff befreit, dann eingedampft und der Trockenrückstand *c* sowie die Asche *d* gewogen. *c*—*d* sind die organischen Stoffe, welche kein Gerbstoff sind, (*a*—*b*)—(*c*—*d*) ist also der Gerbstoffgehalt des Rindenauszuges. Diese Methode erfordert sehr lange Zeit und ist in die Technik bis jetzt nicht aufgenommen worden.

In neuerer Zeit (von 1884 an) erschienen noch folgende Arbeiten:

PERRET (51) modificirte seine frühere Methode.

MUSSET (52) bestimmt die von Gerbstoff gebundene Jodmenge.

JACKSON (53) modificirte HAMMER's Verfahren und bestimmt das spezifische Gewicht des Rindenauszugs vor und nach dem Digeriren mit Bleicarbonat.

COSALI (54) titirt die Lösung mit Nickel-Ammoniumsulfat und verwendet eisenvitriolhaltige Eisenchloridlösung als Indicator. Es wird so lange Nickellösung zugetropft, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem mit der Eisenlösung benetzten Fliesspapier keinen grauen Fleck mehr erzeugt.

In neuester Zeit (1885) erschien der Bericht einer vom deutschen Gerber-Verein eingesetzten Commission zur Festsetzung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung. In dieser aus Chemikern gebildeten Commission wurde das künftig bei Gerbstoffuntersuchungen anzuwendende Verfahren in allen Einzelheiten festgestellt. Der Bericht charakterisirt kurz die seither bekannten Bestimmungsmethoden und bringt dann eine ausführliche Abhandlung J. v. SCHROEDER's über die LÖWENTHAL'sche Methode. Der nachtheilige, diese Methode ganz in Frage stellende Einfluss, welchen die Schnelligkeit des Titrirens mit Chamaeleon zu Folge hat, ist seither darum ohne bedeutenden Schaden übersehen worden, weil bei der Titrestellung die Chemiker wohl annähernd in gleicher Raschheit titirt haben als bei dem Versuche selbst. v. SCHROEDER hat daher ein Titrirverfahren vorgeschlagen, welches er Cubikcentimeter-Methode nennt. Hiernach wird bei allen Titrationen mit Permanganat, letzteres nicht tropfen-, sondern cubikcentimeterweise auf einmal zugesetzt und zwischen jedem Zusatz 5 bis 10 Sekunden lang umgerührt. Erst wenn ein hellgrüner Ton eingetreten, wird die Titration durch Zufließenlassen von 2 bis 3 Tropfen beendet. Zur Titerstellung hat sich die Oxalsäure nicht bewährt, da

das Verhältniss zwischen der vom Permanganat angezeigten Oxalsäure und Gerbstoffmenge nicht constant ist. Darum verwendet v. SCHROEDER wiederum Tannin bester Qualität.

Die von deutschen Gerbereien auf Grund der erwähnten Untersuchung nunmehr für die Folge vereinbarte Modification der LOEWENTHAL'schen Methode von v. SCHROEDER dürfte für die nächsten Jahre das maassgebende Verfahren sein, welches bei Bezug von Gerbmaterien im Handel zur Anwendung kommt. Es besteht in Folgendem:

Materialien. 1. Chamäleonlösung. 10 Grm. reinstes übermangansaures Kalium werden zu 6 Liter in destillirtem Wasser gelöst.

2. Indigolösung. 30 Grm. festes indigschwefelsaures Natrium (*Carminum coeruleum opt.*, sogen. reines Indigotin I. von GEHE & Co.) werden lufttrocken in 3 Liter verdünnter Schwefelsäure (1:3 Vol.) gegeben, 3 Liter destillirtes Wasser zugefügt und stark geschüttelt, bis die Lösung erfolgt ist; alsdann filtrirt man.

Bei jeder Titration werden 20 Cbcm. solcher Indigolösung zu $\frac{1}{4}$ Liter Wasser gefügt. Dieselben reduciren ca. 10·7 Cbcm. obiger Chamäleonlösung.

3. Hautpulver.*) Dasselbe muss weiss, fein wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Chamäleonlösung reducirenden Bestandtheile abgeben. Eine blinde, mit 3 Grm. Hautpulver auszuführende Bestimmung giebt hierüber Aufschluss.

4. Reinstes Tannin. Pharm. Germ. (SCHERING, GEHE oder TROMMSDORF).

Ausführung des Titirens. Man lässt in die Indigolösung und Gerbstoff enthaltende, auf $\frac{1}{4}$ Liter verdünnte Flüssigkeit aus einer Glashahnbürette immer auf einmal 1 Cbcm. Chamäleonlösung einfließen und rührt nach jedem Zusatz 5—10 Sekunden stark um. Ist die Flüssigkeit hellgrün geworden, so setzt man vorsichtig nur 2—3 Tropfen auf einmal zu, rührt um und fährt fort, bis die Flüssigkeit rein goldgelb geworden ist.

Das Becherglas, welches die zu titirende Flüssigkeit enthält, muss auf einer weissen Porzellanplatte stehen, damit man das Ende der Reaction scharf erkennen kann.

Titerstellung der Chamäleonlösung. Erforderlich ist ein möglichst reines Tannin des Handels. Zur Prüfung des Tannins löse man 2 Grm. (lufttrocken) in 1 Liter Wasser und bestimme den Gesamtchamäleonverbrauch von 10 Cbcm. dieser Lösung. Ferner bestimme man den Chamäleonverbrauch nach dem Behandeln mit Hautpulver (50 Cbcm. Lösung werden mit 3 Grm. eingeweichtem und wieder ausgepresstem Hautpulver unter öfterem Umschütteln 18—20 Stunden behandelt, dann filtrirt. Vom Filtrat titirt man wiederum 10 Cbcm.).

Das Tannin ist gut, wenn der Chamäleonverbrauch beim Hautfiltrat nicht über $5\frac{1}{2}$ des Gesamtchamäleonverbrauchs beträgt. Brauchbar ist das Tannin auch noch, wenn der Verbrauch nicht über $10\frac{1}{2}$ des Gesamtverbrauches steigt.

Man bestimmt durch Trocknen bei 94—100° den Wassergehalt des Tannins und berechnet aus dem bereits gemachten Versuch den Titer nach der Trockensubstanz des Tannins. Der erhaltene Titer giebt mit 1·05 multiplicirt den wahren Titer.

Ausführung der Gerbstoffbestimmung.

1. Bereitung der Gerbstoffauszüge.

a) Extrakte werden in heissem Wasser gelöst und, wenn nöthig, filtrirt.

b) Aus rohen Gerbmaterien (Rinden, Hölzern, Gallen etc.) wird der Gerb-

*) Zu beziehen von Dr. ROTH. Berlin, Strassburgerstrasse No. 18.

stoff durch 5maliges Abpressen mit je 200 Cbcm. Wasser mittelst eines von v. SCHROEDER angegebenen Apparates*) extrahirt. (Letzterer besteht aus einer zinnernen, mit Ausguss versehenen Kanne von 12·5 Centim. Höhe und 7 Centim. Weite. In die Kanne wird das Gerbmateriale gebracht, mit Wasser im Dampfbad gekocht und dann die Flüssigkeit durch Eintauchen und Niederdrücken einer an Stiel befestigten zinnernen Siebplatte, welche mit Gaze überspannt ist, vom Bodennetz getrennt.)

Das gepulverte Material wird in der Presse mit 200 Cbcm. kaltem Wasser angerührt und nach einstündigem Stehen abgepresst. Die 4 folgenden Abpressungen erfolgen nach jedesmal $\frac{1}{2}$ Stunde dauerndem Behandeln in der Wärme des Wasserbades mit 200 Cbcm. Wasser.

Von der auf 1 Liter gebrachten Flüssigkeit wird, wenn nöthig, ein aliquoter Theil filtrirt.

Soll der leicht lösliche Gerbstoff von dem schwieriger löslichen getrennt bestimmt werden, so bringt man das gepulverte Material in eine REAL'sche Presse.***) Es muss vollständig von Wasser durchfeuchtet sein; man füllt alsdann die Presse mit Wasser und belässt das zu analysirende Material in derselben 15 Stunden unter dem Druck einer Wassersäule von 1·5 Meter Höhe. Alsdann öffnet man den Hahn und presst in ca. 2 Stunden 1 Liter ab; die abgepresste Flüssigkeit ist durch Umschütteln homogen zu machen.

Den in der Presse verbliebenen Rest behandelt man wie ein neu zu analysirendes Gerbmateriale, d. h. mit dem v. SCHROEDER'schen Extractionsapparat, wie oben angegeben.

Man verwendet zu einer Gerbstoffbestimmung:

20 Grm. Gerbmateriale, wenn voraussichtlich circa	5—10%
10 " " " " " " " "	10—20%
5 " " " " " " " "	mehr als 20%

Gerbstoff in dem Material enthalten sind.

2. Analyse der Gerbstoffauszüge.

Den Gerbstoffgehalt einer wässrigen Lösung bestimmt man nach der LÖWENTHAL-v. SCHROEDER'schen Methode durch Titiren von 10 Cbcm. Lösung in der angegebenen Weise vor und nach dem Ausfällen des Gerbstoffs durch Hautpulver (3 Grm. auf 50 Cbcm. Lösung).

Man giebt der Gerbstofflösung eine solche Concentration, dass 10 Cbcm. derselben nicht viel mehr als 8 Cbcm. Chamäleonlösung reduciren.

Zu dem geschilderten Verfahren machte ULBRICHT (50) einige Bemerkungen und befiwortet, den Titre der Chamäleonlösung doch auf Oxalsäure resp. Kaliumtetraoxalat zu stellen. Zuvor wäre indess nöthig, dass das Verhältniss der Wirkung des Permanganats auf Oxalsäure und Tannin sicherer ermittelt würde.

HEUMANN.

Germanium ist der Name eines kürzlich von WINKLER (Ber. chem. Ges. 1886, pag. 210) entdeckten, nicht metallischen Elementes. Dasselbe findet sich in kleiner Menge (6—7%) in einem silberreichen Erz in Freiberg, dem Argyrodit. Das Element, das aus seinem Oxyd oder Sulfid durch Wasserstoff abgeschieden werden kann, besitzt ein dem Arsen ähnliches Aussehen, ist aber erst bei starker Rothgluth flüchtig. Es bildet ein weisses Sulfid, das in Schwefelammonium und

*) Zu beziehen von Zinngiesser FOCKE in Dresden, Grosse Kirchgasse No. 3.

**) Zu beziehen von Zinngiesser FOCKE in Dresden.

in Ammoniak leicht löslich ist und durch Salpetersäure oder beim Erhitzen im Luftstrom in ein weisses, schwer flüchtiges, in Kali lösliches Oxyd verwandelt wird. Das Germaniumchlorid ist leichter flüchtig als Antimonchlorid. Den neusten Mittheilungen zu Folge (Compt. rend. 102, pag. 1291) steht das Germanium in seinen Eigenschaften zwischen Silicium und Zinn und stellt MENDELEJEFF's Eka-silicium dar. Nach WINKLER besitzt es ein Atomgewicht von 72.75, während LECOQ DE BOISBAUDRAN, der das Spectrum desselben untersucht und zwei glänzende Linien, eine blaue und eine violette darin gefunden hat, aus der Vergleichung der Wellenlänge dieser Linien mit denen von Silicium und Zinn das Atomgewicht zu 72.27 berechnet.

LADENBURG.

Glas.)* Unter Glas versteht man ein in der Zusammensetzung wechselndes Gemisch von Silicaten, das erhalten ist durch Zusammenschmelzen von Kiesel-

*) Handbücher, Monographien etc. BENRATH: Die Glasfabrikation. Braunschweig 1875. Derselbe: Beiträge zur Chemie des Glases. Dorpat 1871. Derselbe: Die Normalzusammensetzung bleifreien Glases. Aachen 1868. GERNER: Die Glasfabrikation. Hartlebens Verlag, 1880. LOBMEYER: Die Glasindustrie, ihre Geschichte, gegenwärtige Entwicklung und Statistik. Stuttgart 1874. SIEMENS: Patentirte Regenerativglasöfen. Dresden 1869. BONTEMPS: Guide du verrier. Paris 1868. GRAEGER: Handbuch der Glasfabrikation nach allen ihren Haupt- und Nebenweigen. Weimar 1868. J. B. MILLER: Die Glaszätereier. Hartlebens Verlag. Derselbe: Die Verzierung der Gläser durch Sandstrahl. Hartlebens Verlag. SCHÜR: Die Praxis der Hohlglasfabrikation. Berlin 1867. STEIN: Die Glasfabrikation. Braunschweig 1862. KUNCKEL: Ars vitraria experimentalis. Frankfurt u. Leipzig 1679.

Zeitschriften: Monatsberichte der Glashütte, allgemeines Organ für die Glasindustrie. Dresden.

Einzelne Abhandlungen: 1) LIEBIG, Ann. 90, pag. 112. 2) KOHN, DINGL. Journ. 144, pag. 288. 3) PELOUZE, Compt. rend. 64, pag. 53. 4) GAFFIELD, Polytechn. Centralblatt 1868, pag. 1535; 1870, pag. 264. 5) FLAGEY, ibid. 1870, pag. 608. 6) S. bei BENRATH, Die Glasfabrikation, 1875, pag. 55. 7) HAUSMANN, s. bei BENRATH, pag. 16. 8) PELOUZE, Compt. rend. 43, pag. 117. 9) S. bei BENRATH, Normalzusammensetzung des bleifreien Glases, pag. 59. 10) DAUBRÉE, Ann. des mines 5, Serie 12, pag. 297. 11) EMMERLING, Ann. 150, pag. 257; DINGL. Journ. 194, pag. 251. 12) BENRATH, Die Glasfabrikation, pag. 18. 13) COWPER, FRESEN. Zeitschr. 23, pag. 50. 14) BOHLIG, ibid. 23, pag. 518. 15) KREUSLER u. HENZOLD, Berl. Ber. 17, pag. 34. 16) WARTHA, FRESEN. Zeitschr. 24, pag. 220. 17) DUMAS, Compt. rend. 40, pag. 1321. 18) S. bei BENRATH, Die Glasfabrikation, pag. 18 u. f. 19) EKMANN, Polyt. Centralblatt 1870, pag. 1269, nach Philos. magaz. 1870. 20) MERZ, DINGL. Journ. 188, pag. 483. 21) JICINSKY, DINGL. Journ. 192, pag. 199. 22) S. bei BENRATH, Die Glasfabrikation, pag. 24 u. f. 23) S. bei BENRATH, Normalzusammensetzung bleifreien Glases, pag. 45. 24) S. bei BENRATH, Die Glasfabrikation, pag. 205. 24) BENRATH, DINGL. Journ. 202, pag. 422. 25) S. bei HARTMANN, Handbuch der Thon- und Glaswaarenfabrikation, pag. 691. 26) SIEMENS, DINGL. Journ. 204, pag. 190. 27) SIEMENS, Preussisches Pat. vom 2. Dezember 1856; Deutsch. R. P. No. 925 u. No. 26846. 28) FICKENTSCHE, s. bei BENRATH, pag. 128. 29) PADUSCHKA, ibid., pag. 129. 30) SCHINZ, s. bei BENRATH, Die Glasfabrikation, pag. 130. 31) BELLFORD, DINGL. Journ. 136, pag. 105. 32) NEHSE, Oesterreichisches Patent aus dem Jahre 1870; DINGL. Journ. 239, pag. 128. 33) BOETIUS, DINGL. Journ. 232, pag. 525. 34) RICKMANN, DINGL. Journ. 232, pag. 525. 35) EMMEL, D. R. P. No. 9518. 36) RUEBEN, D. R. P. No. 14599. 37) SCHÖN u. GÖTZ, D. R. P. No. 12920 u. 12922. 38) LÜRMANN, D. R. P. No. 19028, 20840 u. 19820; Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1882, pag. 167. 39) SIEBERT, D. R. P. No. 22087. 40) KIRN, Journ. f. prakt. Chem. 2, pag. 189. 41) CHANCE, s. bei BENRATH, Die Glasfabrikation, pag. 396 aus BONTEMPS, Guide du verrier. 42) LEGRADY, WAGNER's Jahresber. 17, pag. 396. 43) PELOUZE, DINGL. Journ. 184, 310. 44) JÄCKEL, ibid. 161, pag. 110. 45) S. bei BENRATH, pag. 444, aus Ann. du Conserv. 2, pag. 495. 46) LIEBIG, Ann. 98, pag. 132; Suppl. 5, pag. 257. 47) MARTIN, DINGL. Journ. 169, pag. 142; 191, pag. 43. 48) FARADAY, POGG.

säure (in vereinzelt Fällen auch Borsäure) mit mindestens zwei Basen, z. B. Kali und Kalk in der Glühhitze, und das bei hohen Hitzegraden dünnflüssig ist, vor dem Erkalten eine plastische Masse bildet und nach dem Erstarren durchsichtig, durchscheinend oder opak, farblos oder gefärbt erscheint, sowie einen glänzenden und muschligen Bruch zeigt.

Der Name Glas wird verschieden abgeleitet: die einen denken ihn entstanden aus dem lateinischen Wort *glacies*, Eis, andere sind der Ansicht, dass er von dem Worte *glastum* herrühre, womit im Lateinischen die Waipflanze, deren Asche vielfach zur Darstellung des Glases benutzt wurde, bezeichnet wird, wieder andere glauben das Wort Glas von *glassum*, womit die Briten und Gallier den Bernstein bezeichneten, herleiten zu sollen. Am wahrscheinlichsten ist, dass Glas sächsischen resp. angelsächsischen Ursprungs ist und von *glisnian*, gleissen, das aus *gelixan*, glänzen, scheinen, gebildet ist, herkommt. Für letzteres scheint auch der Umstand zu sprechen, dass alte Schriftsteller mit dem Worte Glas auch andere glänzende Gegenstände bezeichnen.

Die Kunst, Glas zu verfertigen, ist schon sehr alt. Nach PLINIUS hätten phöniciische Kaufleute das Glasmachen durch Zufall erfunden; doch ist dies unwahrscheinlich. Vielmehr sprechen verschiedene in Aegypten gemachte alte Funde, z. B. der einer Glasperle von 2 Centim. Durchmesser in Theben, sowie Reliefbilder an den Königsgräbern von Beni-Hassan und Theben, welche Glasbläser darstellen und etwa im Jahre 1800 v. Chr. angefertigt wurden, dafür, dass die Aegyptier die Glasmacherkunst schon vor dem Auszuge der Israeliten kannten, und dass Phönicier und Römer das Glasmachen von den Aegyptern gelernt haben. Wie hoch übrigens die Aegyptier die Verarbeitung des Glases ausgebildet hatten, beweist die unter dem Namen Barberini- oder Portlandvase bekannte, im Grabe des ALEXANDER SEVERUS gefundene Vase, welche aus dem 12. Jahrhundert v. Chr. stammt. Sie ist aus tief azurblauem Glase und auf ihrer verschiedenfarbigen Ornamentirung ist der Ring des Pharaonen THUTENOSIS aufgeschmolzen, was beweist, dass den Aegyptern auch das Verfahren des Ueberfangens sowie das Glasschleifen bekannt war.

Von ägyptischen Städten erfreute sich später besonders Alexandrien wegen seiner Mosaiken und Hohlgläser eines bedeutenden Rufes und seine Produkte wurden noch unter den römischen Kaisern nach Rom exportirt. Desgleichen waren die Glasfabrikate der phöniciischen Stadt Sidon, insbesondere Hohlgläser, im Alterthume ganz besonders geschätzt. Daher mag es auch, wie in so vielen Fällen,

Ann. 101, pag. 313. 49) SIEMENS, Polyt. Centralbl. 1872, pag. 1096. 50) JOULET, DINGL. Journ. 195, pag. 464. 51) BÖTTGER, WAGNER'S Jahresber. 14, pag. 388. 52) WERNICKE, WAGNER'S Jahresber. 14, pag. 386. 53) WRIGHT, WAGNER'S Jahresber. 25, pag. 547. 54) WIESER, WAGNER'S Jahresber. 1872, pag. 400. 55) TERREIL, ibid. 1875, pag. 686. 56) GROEGER, ibid. 1881, pag. 468. 57) BUCHANAN, ibid. 1881, pag. 476. 58) S. bei BENRATH, pag. 267. 59) WAGNER'S Jahresber. 1875, pag. 686; LUBISCH u. RIEDERER, Polyt. Centralblatt 1875, pag. 573; FAHDT, Glashütte 1875, No. 2; LORMEYER, WAGNER'S Jahresber. 1875, pag. 689; POCKLINGTON, Polyt. Centralblatt 1875, pag. 1234; DE LUYNES u. FEIL, DINGL. Journ. 218, pag. 181; HASSLACHER, Bayr. Ind.- u. Gewerbeblatt 1876, pag. 22; BOURÉE, WAGNER'S Jahresber. 1876, pag. 633; PIEPER, Bull. d. l. Soc. chim. 25, pag. 528; WAGNER'S Jahresber. 1879, pag. 556; SCHOTT, ibid. 558 u. 575; WAGNER'S Jahresber. 1880, pag. 476; LUBISCH, WAGNER'S Jahresber. 1882, pag. 596. 60) WAGNER'S Jahresber. 1877, pag. 491. 61) LIEBIG, DINGL. Journ. 143, pag. 210. 62) LUDWIG, Journ. f. prakt. Chem. 51, pag. 129. 63) BENRATH, Glasfabrikation, pag. 278. 64) KEMPNER, D. R. P. No. 4991. 65) TEDESCO, D. R. P. No. 31112.

kommen, dass man den Phöniciern die Entdeckung der Bereitung des Glases zugeschrieben hat.

In Italien, speciell Rom, scheint die Glasfabrikation erst unter Kaiser TIBERIUS Eingang gefunden zu haben, und zwar wurden dabei zu Anfang wahrscheinlich ägyptische Arbeiter beigezogen. Nach Mittheilungen von PLINIUS wurden zur Gewinnung von Glas 3 Thle. Soda, 1 Thl. Sand mit einem Flussmittel und farbgebenden Oxyden, z. B. Braunstein gemengt, dann in einem Vorofen gefrittet und schliesslich im Schmelzofen geschmolzen. Es scheint, dass die Alten nur gefärbte Gläser angefertigt haben, und dass man erst sehr viel später farbloses und durchsichtiges Glas, sowie besonders Fensterglas herstellen lernte. In Rom waren die Fenster mit Glimmer (Marienglas) ausgefüllt und erst zu Ende des dritten Jahrhunderts erwähnt LACTANTIUS gläserner Fensterscheiben. Durch PAULUS SILENTARIUS erfahren wir dann im 4. Jahrhundert, dass die Sophienkirche in Byzanz mit Glasfenstern versehen war, welche mit Gyps befestigt wurden.

Im Mittelalter kam die Glasindustrie besonders auf der zur Republik Venedig gehörigen Insel Murano zu grosser Blüthe. Das dort fabricirte sogen. venetianische Glas erwarb sich nach und nach Weltruf, und auch heute noch bewundern wir in den Mosaik-Glasfiligranarbeiten, auch gefärbten Gläsern wie Aventurin u. a., von Murano kaum erreichte Vorbilder. Zu Ende des 17. Jahrhunderts geriechen die venetianischen Werke aber in starken Verfall, und erst in neuerer Zeit begannen dieselben sich wieder kräftig und erfolgreich zu heben.

In Deutschland entwickelte die Glasindustrie sich ziemlich früh und wir finden deutsches Glas bereits auf dem venetianischen Markte. Allerdings war das aus Buchenasche erschmolzene deutsche Glas nicht so farblos wie das venetianische, war vielmehr grünlich gefärbt, dagegen zeigte es grössere Härte und Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse als dieses.

Die Erfindung der Glasspiegel soll zwar schon von den Sidoniten gemacht worden sein, doch ist die Kunst, Glasspiegel zu erzeugen, jedenfalls wieder verloren gegangen, und erst um das 12. Jahrhundert, wahrscheinlich in Deutschland, aufs neue entdeckt worden. Wenigstens trug man schon im 12. und 13. Jahrhundert in Deutschland kleine Glasspiegel als Schmuck, welche aus Glaskugeln bestanden, die man auf der Innenfläche mit Metall belegt hatte.

Sehr vervollkommenet wurde die Glasindustrie durch die im Jahre 1680 unter Churfürst Friedrich Wilhelm von Brandenburg errichtete, von JOHANNES KUNCKEL geleitete Fabrik auf der Pfaueninsel bei Potsdam, in welcher man auch den von KUNCKEL erfundenen, sehr geschätzten Goldrubin fabricirte.

Die Kunst, Glas zu färben, ist jedenfalls so alt wie die Darstellung des Glases selbst, denn es ist viel leichter, ein gefärbtes, als ein farbloses Glas zu gewinnen. Verwendeten doch schon die alten Aegypter aus gefärbten Glasflüssen hergestellte, künstliche Edelsteine als Schmuck für ihre Mumien. Im Alterthume scheint die Glasmalerei in der Art ausgeführt worden zu sein, dass man verschieden gefärbte Glasfäden neben einander legte und durch Schmelzung vereinigte. Zu Anfang des Mittelalters legte man verschieden gefärbte und gestaltete Gläser nebeneinander, verband sie durch Bleistreifen und stellte auf solche Weise ein Glasgemälde dar. Der neueren Glasmalerei ist es gelungen, verschiedene Farben und Nüancen auf einer Glasplatte zu erzeugen.

Wie erwähnt ist das Glas ein Gemisch kieselsaurer Salze. Als Basen können darin auftreten: Kali, Natron, Kalk, Baryt, Magnesia, Thonerde, Eisen-oxydul und -oxyd, Manganoxydul, Bleioxyd, Zinkoxyd, Thalliumoxydul und Wismuthoxyd; diese

Basen vermögen sich in den verschiedenen Glassorten gegenseitig zu vertreten und bedingen dadurch die specifischen Eigenschaften der betreffenden Gläser. Als Säure kann neben Kieselsäure noch Borsäure fungiren, aber auch sie ruft durch ihren Eintritt wesentliche Veränderungen in den Eigenschaften des Glases hervor.

Die Kali- und Natronsilicate sind die leichtest schmelzenden; ihr Schmelzpunkt liegt um so niedriger, je reicher sie an Alkali sind und steigt mit zunehmendem Gehalt an Kieselsäure. Auch die Löslichkeit der Alkalisilicate in Wasser nimmt zu mit der Menge des Alkalis. Die Kalisilicate sind aber schwerer schmelzbar als die Natronsilicate, dagegen ist der Glanz der letzteren bedeutender als der der Kalisilicate.

Bedeutend schwerer schmelzbar sind die Kalksilicate; das am leichtesten zu verflüssigende, die Verbindung CaSiO_3 , schmilzt erst im stärksten Schmiedefeuer, wobei sie eine krystallinische Textur annimmt, und die Silicate mit 3 oder 4 Atomen Calcium auf 1 Atom Silicium können auch im stärksten Schmiedefeuer nicht mehr geschmolzen, sondern nur erweicht werden. Die Kalksilicate haben die Eigenschaft, Härte und Glanz des Glases zu erhöhen. Völlig analog den Kalksilicaten sind ihren Eigenschaften nach die Magnesiasilicate.

Die Thonerdesilicate sind noch viel schwerer schmelzbar als die Kalksilicate. So wird die Verbindung, welche 2 Atome Aluminium auf 3 Atome Silicium enthält, im heissesten Schmiedefeuer kaum erweicht, und es ist die Temperatur des Knallgasgebläses erforderlich, um die Thonerdesilicate zum Schmelzen zu bringen.

Die Silicate des Eisen- und Manganoxyduls sind, namentlich in der Zusammensetzung von 1 Atom Metall auf 1 Atom Silicium, leichter schmelzbar als Kalk- und Magnesiasilicate; man kann sie in gewöhnlichen Windöfen zum Schmelzen bringen. Werden sie nach dem Schmelzen langsam abgekühlt, so erstarren sie krystallinisch. Das Eisenoxydulsilicate ist dunkelgrün gefärbt und deshalb als Bestandtheil farbloser Gläser schädlich. Man kann jedoch seine Wirkung durch einen kleinen Zusatz von Braunstein zum Glassatze paralyisiren.

LJEBIG (1) und später auch KOHN (2) wiesen darauf hin, dass die entfärbende Wirkung des Braunsteins nicht sowohl eine chemische als vielmehr eine physikalische Ursache habe, insofern die grüne Eisenfärbung durch die nahezu complementäre rothviolette Färbung des Mangans neutralisirt werde. Indessen haben solche mit Braunstein entfärbte Gläser den Nachtheil grosser Unbeständigkeit, sie werden unter dem Einflusse directen Sonnenlichtes röthlich violett gefärbt. Auf diese Thatsache hat nach PELOUZE (3) Mittheilung FARADAY im Jahre 1822 zuerst aufmerksam gemacht, und später ist seine Angabe durch GAFFIELD (4) und FLAGEY (5) bestätigt worden. Ein schönes Beispiel einer solchen im Laufe der Zeit hervorgetretenen Färbung des Glases in Folge Manganhaltes bilden die grossen Fensterscheiben im Erdgeschoss des westlichen Flügels der kgl. Residenz zu München. In Natrongläsern ist die durch Mangan bewirkte Färbung röthlich, in Kaligläsern mehr bläulich violett. Es ist deshalb, wenn Natrongläser entfärbt werden sollen, nöthig, dem Rothviolett des Mangans durch Zusatz von etwas Kobaltoxyd einen mehr bläulichen Strich zu geben, damit es als Complementärfarbe wirken kann. In neuerer Zeit wird das Entfärben mit Braunstein, wenigstens für Natrongläser, mehr und mehr verdrängt durch die Anwendung des Nickeloxyduls, welches zwar nicht ganz so schön, aber zuverlässiger und dauernder entfärbt als der Braunstein. Das Nickeloxydul ertheilt dem Glase eine sehr intensive, trübe röthlichbraune Farbe, man kann aber eine dem Man-

ganviolett ähnliche Nüance erhalten, wenn man nach BENRATH (6) eine Mischung von Nickeloxydul mit 5—7 % Kobaltoxydul zum Färben verwendet. Neuere Untersuchungen über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf farbloses Glas sind von BUCHANAN (57) angestellt.

Die Bleioxydsilicate sind sehr leicht schmelzbar. Eine Verbindung von 1 Atom Blei und 1 Atom Silicium schmilzt schon bei Rothgluth, und der Schmelzpunkt dieser Silicate liegt um so niedriger, je mehr Blei sie enthalten. Wie die Eisen- und Manganoxydulsilicate können auch die geschmolzenen Bleisilicate bei vorsichtigem Abkühlen krystallisirt erhalten werden. Sie sind sehr weich, glänzend und stark lichtbrechend, daher auch ihre Bedeutung für Gläser, die optischen Zwecken dienen sollen. Die Zinkoxydsilicate sind den Bleioxydsilicaten bezüglich ihrer Eigenschaften sehr ähnlich.

Die Borsäure, welche zur theilweisen Substitution der Kieselsäure im Glase Verwendung finden kann, macht das Glas leichter schmelzbar und weicher, sodass es für manche Zwecke bequemer verarbeitet werden kann.

Wie bereits erwähnt, ist das Glas immer ein Gemisch von mehreren der besprochenen Silicate. Der Schmelzpunkt des Gemisches verschiedener Silicate liegt, analog wie bei den Legirungen, meistens unter dem mittleren Schmelzpunkt der einzelnen Silicate, ja sogar manchmal unter dem des niedrigst schmelzenden Silicates. Je mehr Kieselsäure ein Glas enthält, desto schwerer schmilzt es, mit Zunahme des Alkaligehaltes hingegen sinkt der Schmelzpunkt. Auch die Beständigkeit eines Glases gegenüber atmosphärischen Einflüssen nimmt ab mit dem Gehalt an Alkalien und an Basen überhaupt. Derartige Gläser verlieren ihren Glanz und werden trübe.

Von den Lösungen ätzender Alkalien wird jede Glassorte stark angegriffen, weil die Alkalien den Gläsern Kieselsäure entziehen, ebenso wirken verdünnte Mineralsäuren sowie Salzlösungen, wenn auch viel geringer wie Alkalien, lösend auf die Bestandtheile des Glases. Aber auch reines Wasser, siedendes sowohl wie solches von gewöhnlicher Temperatur, ist im Stande, das Glas in nicht unbeträchtlichem Grade anzugreifen.

Fensterscheiben, welche sich in feuchten und namentlich auch warmen Räumen, wie z. B. Treibhäusern, Wäschereien, Stallungen etc. befinden, lassen diese zerstörende Wirkung des Wassers, welche noch durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft verstärkt wird, deutlich erkennen. Zuerst bedecken sich die Glasscheiben mit einer alkalisch reagirenden Feuchtigkeitsschicht, die, trotz wiederholten Abtrocknens, sich doch immer wieder erneuert; dann verliert die Scheibe ihren Glanz, wird trübe, büsst ihre Durchsichtigkeit ein und wird blind; schliesslich fängt die Oberfläche des Glases an zu reissen, es trennen sich glimmerähnliche Schuppen los, wodurch manchmal ein perlmutterartiges Irisiren der Oberfläche infolge des Erscheinens von Interferenzfarben eintritt. Noch tiefer greifende Zersetzung durch Wasser konnte man beobachten an antiken Gläsern, die aus Gräbern stammten. Die Oberfläche solcher Gläser bestand aus einer erdigen, bräunlich gefärbten Masse, die sich von dem inneren, intact gebliebenen Kerne leicht ablösen liess. Wie bedeutend die Veränderungen in solcher zersetzten Glasmasse sind, beweist folgende von HAUSMANN (7) mitgetheilte Analyse eines antiken Glases:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summa
unzersetzt innerer Kern:	59·2	5·6	7·0	1·0	2·5	21·7	3·0	—	100·0
zersetzte äussere Rinde:	48·8	3·4	11·3	6·8	11·3	—	—	19·3	100·9

Dieses Glas hat also bei seiner Zersetzung etwas Thonerde, viel Kieselsäure und sämmtliche Alkalien eingebüsst, dagegen hat in der zersetzten Rinde eine Anreicherung von Kalk, Magnesia und Eisenoxydul auf Kosten der aufgelösten Alkalien und Kieselsäure stattgefunden, und ausserdem ist noch Wasser in beträchtlicher Menge aufgenommen worden.

PELOUZE (8) wies an 2 Proben modernen Glases nach, dass gepulvertem Glase durch wiederholtes Auskochen mit Wasser bedeutende Quantitäten seiner Bestandtheile entzogen werden können, und seine Zahlen beweisen, dass die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser eine verschiedene und abhängig von ihrer Zusammensetzung ist:

Glas No. I hatte die Zusammensetzung:

SiO₂ CaO Na₂O Summa
72·1 15·5 12·4 100·0 und verlor durch siedendes Wasser 10% seines Gewichtes.

Glas No. II hatte die Zusammensetzung:

77·3 6·4 16·3 100·0 und verlor durch siedendes Wasser 32% seines Gewichtes.

Das natronreichere und kalkärmere Glas verlor also über 3 Mal soviel an Gewicht wie das kalkreichere und natronärmere.

BENRATH (9) hat untersucht, welche Bestandtheile eines Glases hauptsächlich in wässrige Lösung gehen. Er digerirte 16·10 Grm. Glaspulver von nachstehender Zusammensetzung:

SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SO ₄ H ₂
76·27	6·09	16·38	0·63	Spur

72 Stunden lang mit destillirtem Wasser und entzog ihm auf diese Weise 0·1935 Grm. feste Substanz = 1·20% von nachstehender Zusammensetzung:

SiO ₂	Na ₂ O	SO ₄ H ₂	CO ₂ + Verlust,
28·43	47·39	0·18	24·00
Summa 100·00			

woraus sich berechnet

Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SiO ₃	SiO ₂
57·80	0·32	39·47	2·41
Summa 100·00			

Diese Analyse zeigt, wie die oben angegebene HAUSMANN'sche, dass dem Glas das Alkali und die Kieselsäure vorwiegend entzogen war. Noch intensiver als durch Digestion bei gewöhnlichem Druck wirkt Wasser unter Ueberdruck auf Glas ein. DAUBRÉE (10) ist es gelungen, Glas, welches er mit Wasser in geschlossenen Röhren erhitze, vollständig in Quarz, Wollastonit (CaSiO₃) und kieselsaures Alkali zu spalten.

EMMERLING (11) hat sehr interessante Versuche über das Verhalten des Glases gegen kochendes Wasser, verschiedene Salzlösungen und Säuren gemacht und folgende allgemeine Sätze aufgestellt: die Einwirkung kochenden Wassers oder kochender Lösungen ist innerhalb gewisser Zeitgrenzen proportional mit der Zeit. Sie ist bei neuen Gefässen in den ersten Stunden etwas grösser und nimmt mit längerem Gebrauch etwas ab. Die Einwirkung ist proportional der Oberfläche die mit der kochenden Flüssigkeit sich in Berührung befindet, sie ist unabhängig von dem innerhalb einer bestimmten Zeit verdampfenden Flüssigkeitsquantum, und sie nimmt rasch ab mit der Temperatur der Lösung.

Alkalien greifen schon in geringer Menge das Glas stark an, verdünnte Säuren haben eine schwache Wirkung auf Glas und greifen weniger an als Wasser mit Ausnahme der Schwefelsäure, die stärker als Wasser wirkt. Von

Salzlösungen greifen diejenigen weniger als Wasser an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden wie Chloralkalien, Chlorammonium, Chlorcalcium, salpetersaures Kali; auch nimmt bei diesen die Wirkung mit wachsender Concentration ab. Dagegen wirken intensiver als Wasser diejenigen Salzlösungen, deren Säuren unlösliche oder sehr schwer lösliche Kalksalze bilden, als schwefelsaures, phosphorsaures und kohlen-saures Natron oder oxalsaures Ammoniak; ihre zersetzende Wirkung steigt mit der Concentration.

Gläser, welche nur um Weniges in der Zusammensetzung differiren, haben nahezu gleiche Widerstandsfähigkeit. Kaligläser zeigen, namentlich gegen Säuren, grössere Widerstandsfähigkeit als Natrongläser.

Ein Glas von folgender Zusammensetzung:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
73.79	0.58	0.68	0.32	8.61	0.12	13.94	0.60

gibt die in nachfolgender Tabelle angegebenen Quantitäten in Lösung ab, wenn 400 Ccm. der verschiedenen Lösungsmittel in Kolben aus solchem Glase von 600—700 Ccm. Capacität innerhalb 1 Stunde (berechneter Durchschnittswerth aus 1—30 Stunden Kochzeit) gekocht werden:

Wasser	löste auf pro Stunde	0.0021—0.0022	Grm.
Verdünnte HCl (11%)	" " " " "	0.00044—0.00029	"
Ammoniak (9%)	" " " " "	0.0029—0.0033	"
SO ₄ H ₂ (2.5%)	" " " " "	0.0038	"
SO ₄ H ₂ (5%)	" " " " "	0.0044	"
SO ₄ H ₂ (25%)	" " " " "	0.0036	"
Na ₂ CO ₃ (1%)	" " " " "	0.0329—0.0355	"
Na ₂ CO ₃ (0.25%)	" " " " "	0.0171—0.0189	"
KOH (0.25%)	" " " " "	0.0115	"
KCl (10%)	" " " " "	0.0014—0.0017	"
Na ₂ SO ₄ (2%)	" " " " "	0.0060	"

BENRATH (12) ist der Ansicht, dass Glas durch Säuren stärker angegriffen wird als durch Wasser.

Er digerirte 3 Proben Glaspulver von folgender Zusammensetzung:

	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
I.	73.17	13.67	12.80	0.39
II.	75.00	6.57	18.63	0.75
III.	78.72	6.51	12.92	1.65

mit verdünnter Salzsäure 48 Stunden lang auf dem Sandbade und erhielt Gewichtsverluste für No. I 1.52%, für No. II 3.04% und für No. III 1.84%. Aus diesen Zahlen ist auch die verschiedene Resistenzfähigkeit der Gläser bei verschiedener Zusammensetzung ersichtlich und BENRATH (l. c.) ist der Ansicht, dass, wenn eine Erhöhung des Kieselsäuregehaltes auch die Härte des Glases steigert, dessen Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien doch vielmehr abhängig sei von einem richtigen Verhältniss zwischen Alkali und Kalk.

In neuerer Zeit sind bezüglich der Löslichkeit des Glases in Wasser und verschiedenen Reagentien ergänzende Beobachtungen gemacht worden von COWPER (13), BOHLIG (14), KREUSLER und HENZOLD (15) und von WARTHA (16).

Die Fluorwasserstoffsäure greift jedes Glas an und zerstört es, indem sich einerseits Fluorsilicium und andererseits die Fluorverbindungen der in dem Glase enthaltenen Metalle wie Fluorkalium, Fluornatrium, Fluorcalcium u. s. w. bilden.

Man macht von dieser Eigenschaft der Flusssäure zum Aetzen des Glases vielfach Gebrauch.

Manche Glassorten haben die Eigenthümlichkeit, wenn man sie vor der Gebläselampe bis zum Erweichen erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhält, ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit zu verlieren und ein rauhes, mattes, zuweilen porcellanartiges Aussehen anzunehmen. Diese nahe dem Schmelzpunkt vor sich gehende Veränderung bezeichnet man mit Entglasung. Nicht alle Gläser zeigen diese Erscheinung so intensiv, dass sie mit blossem Auge sofort wahrgenommen werden könnte, indessen tritt sie bei allen Glassorten auf, wenn nur das Glas lange genug bei einer Temperatur erhalten wird, bei der es zwar weich aber nicht dünnflüssig ist. Die Ursache der Entglasung ist noch nicht völlig aufgeklärt. DUMAS (17) vertrat die Ansicht, dass die Entglasung auf einer Ausscheidung saurer Silicate zurückzuführen sei. Durch zahlreiche Analysen BENRATH's (18) von entglastem und amorphem Glase ist aber wenigstens soviel erwiesen, dass die Entglasung hervorgerufen wird durch eine Ausscheidung von Krystallen in der erweichten Masse. In dieser Krystallabsonderung wurden mit Sicherheit Kieselsäure und feldspatartige Krystalle (Oligoklas) nachgewiesen; ob noch andere, dem amorphen Glas in seiner Zusammensetzung ähnliche Silicate krystallinisch abgedondert werden, ist zweifelhaft. Jedenfalls aber ist die Ausscheidung saurer Silicate, wie sie DUMAS glaubt annehmen zu sollen, unwahrscheinlich. Entglastes Glas weist nach BENRATH (l. c.) immer einen, wenn auch geringen, Mehrgehalt an Kieselsäure auf gegenüber amorphem Glas, doch ist durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, dass als Ursache der Entglasung eine Verflüchtigung von Alkali nicht angenommen werden darf. Es sind aber auch Analysen ausgeführt worden nach welchen eine Zunahme des Kieselsäuregehaltes in entglastem Glase nicht zu constatiren war, so von WIESER (54), TERREIL (55) und GRÖGER (56).

Glas ist ein schlechter Leiter sowohl für Elektrizität, wie für Wärme. Es wird desswegen vielfach als Isolator Masse bei elektrischen Apparaten benutzt. Indess hat EKMANN (19) nachgewiesen, dass das Leitungsvermögen verschiedener Glassorten für Elektrizität sehr wechselnd und abhängig von ihrer Zusammensetzung ist, und deswegen nicht jedes Glas gleich geeignet zur Verwendung für Isolatoren ist. So zeigte es sich, dass alkalreichere und deswegen hygroskopische Gläser zu gedachtem Zwecke wenig geeignet sind.

Dass das Glas ein schlechter Wärmeleiter ist, zeigt sich schon daran, dass nur einigermaassen dicke Gläser bei raschem Erwärmen sehr leicht springen. Wird bis zum Schmelzen erhitztes Glas rasch abgekühlt, wie es z. B. der Fall ist, wenn man einen Tropfen geschmolzenes Glas in Wasser fallen lässt, so treten in Folge der schlechten Wärmeleitung und dadurch bedingter langsamer Abkühlung der inneren Theile gegenüber der äusseren Hülle, Spannungserscheinungen in dem Glase ein, die dasselbe ausserordentlich spröde machen. Ein in Wasser erstarrter Glastropfen (Glasthräne) läuft immer in einen Faden aus; wird dieser abgebrochen, so zerfällt die Glasthräne mit schwachem Knall zu einem sehr feinen Pulver. Dieses Zerfallen geschieht so plötzlich, dass, wenn man die Glasthräne in einem mit Wasser gefüllten, nach der Oeffnung zu etwas verengerten Glasgefässe zerspringen lässt, durch den Druck auch dieses äussere Glas zerbrochen wird. Auf der gleichen Ursache beruht die Möglichkeit, die sogen. Bologneser Fläschchen durch blosses Einfallenlassen eines Sandkornes zum Springen zu bringen. Diese Fläschchen sind aus sehr dickem Glas angefertigt,

das an der Luft rasch abgekühlt wurde und deshalb Spannungserscheinungen zeigt.

Je nach seiner Zusammensetzung zeigt das Glas verschiedenes spec. Gewicht und zwar zeigen die Alkalikalk- das niedrigste, die Bleigläser (Blei-Kalium-Silicat) nächst dem Thalliumglas das höchste spec. Gewicht:

Böhmisches Glas	2·396	Bouteillenglas	2·732
Crownglas	2·487	Krystallglas	2·900—3·255
Spiegelglas	2·488—2·506	Flintglas	3·300—3·600
Fensterglas	2·642	LAMY'S Thallium-Bleiglas	4·18

Im Allgemeinen kann man sagen, dass für Alkali-Kalkgläser das spec. Gewicht schwankt zwischen 2·4 und 2·7, bei Alkali-Barytgläsern steigt es bis zu 2·9 und bei Alkali-Bleigläsern liegt es zwischen 2·9—3·8.

Das Lichtbrechungsvermögen verschiedener Glassorten steht in einer gewissen Beziehung zum spec. Gewicht derselben, derart, dass mit der Zunahme des letzteren auch eine Erhöhung der Brechung zu beobachten ist. Bei Flintgläsern ist nach MERZ (20) die Brechung und Dispersion des Lichtes proportional dem Bleigehalt und entspricht eine Zugabe von 1% Blei im Glassatze einer Zunahme der Brechung von 0·0045 und der Zerstreung von 26. Man kann deshalb das optische Verhalten des aus einem Satze zu ersmelzenden Glases wenigstens annäherungsweise im Voraus berechnen.

Nachstehende Tabelle giebt die spec. Gewichte einiger Gläser nebst zugehörigen Brechungsindices für verschiedene FRAUENHOFER'sche Linien (B, C, etc.) des Sonnenspektrums.

	Spec. Gew.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
Thallium-Flintglas	4·18	1·661	?	1·673	?	?	?	1·710
Flintglas von GUINARD	3·417	1·770	1·772	1·778	1·785	1·792	1·806	1·819
„ „ FRAUENHOFER	3·135	1·701	1·703	1·707	1·713	1·719	1·728	1·738
Flintglas No. 13	3·723	1·628	1·630	1·635	1·642	1·648	1·660	1·671
Flintglas No. 3	3·512	1·602	1·604	1·609	1·615	1·620	1·631	1·640
Crownglas	2·535	1·526	1·527	1·530	1·533	1·536	1·542	1·547

Um die Durchsichtigkeit des Glases zu messen, empfiehlt JICNSKY (21) ein von ihm angegebenes Instrument, das sogen. Diaphonometer, das auf gleichem Princip wie das BUNSEN'sche Photometer basirt. Zwei Lichtquellen von möglichst gleicher Helligkeit werfen ihre Strahlen auf die beiden Seiten eines undurchsichtigen Schirms, die man mit Hilfe eines Winkelspiegels beobachtet. Zwischen den Schirm und eine der Lichtquellen stellt man das auf seine Durchsichtigkeit zu untersuchende Glas. Man stellt nun gleiche Helligkeit der beiden Seiten des Schirmes dadurch wieder her, dass man die vor dem zu prüfenden Glase stehende Lichtquelle diesem so lange als erforderlich nähert. Je bedeutender diese Annäherung nun sein muss, um auf beiden Seiten des Schirmes gleiche Belichtung zu erhalten, desto stärker wird durch das untersuchte Glas Licht absorbiert und reflectirt.

Die Härte der Gläser ist bis zu einem gewissen Grade abhängig von ihrer Zusammensetzung. Am härtesten sind die Kaligläser, weicher die Natrongläser und am weichsten die Bleigläser. Gläser mit hohem Kieselsäuregehalt sind gewöhnlich härter als kieselsäurearme Gläser. An der Oberfläche ist das Glas immer viel härter als im Innern und deshalb verlieren Spiegelgläser durch Abschleifen ihrer Oberfläche an Widerstandsfähigkeit. Auch dem Druck widersteht die Aussenfläche des Glases besser als das Innere. Glasröhren widerstehen

einem von Innen auf sie geübten Drucke ziemlich im Verhältniss ihrer Wandstärken.

Das Glas kann nicht als eine chemische Verbindung von constanter Zusammensetzung aufgefasst werden, auch nicht in dem Sinne, dass durch ganze oder theilweise Substitution eines Bestandtheils durch einen anderen zwar Glas von verschiedenen Eigenschaften erzielt würde, dessen Zusammensetzung aber dann doch durch eine analoge chemische Formel ausdrückbar wäre, etwa so wie dies bei Kali- und Natronfeldspath der Fall ist. Nichts destoweniger steht es fest, dass zwischen den Bestandtheilen des Glases eine bestimmte Relation besteht, und dass diese ihren Ausdruck in den Eigenschaften einer Glassorte findet. So erhöht vermehrter Kieselsäuregehalt den Schmelzpunkt, die Härte und Sprödigkeit eines Glases, während eine Vermehrung des Kalkes an Stelle von Alkali neben einem Steigen des Schmelzpunkts und vermehrter Härte auch noch Zunahme der Elasticität und der Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien bedingt. BENRATH (22) hat eine grosse Anzahl nachweislich guter Gläser auf Grund ihrer Analysen mit einander verglichen und versucht auf diese Weise zu Näherungswerthen für eine Normalzusammensetzung des Glases zu gelangen. Er ist der Ansicht, dass gewöhnliches gutes Glas »einer Sättigung $RO \cdot 3SiO_2$ entspricht« oder doch sehr nahe kommt, und dass nur manche Schleifgläser höheren Kieselsäuregehalt zeigen. Bei Natronkalkgläsern bleibt die Menge der in ihnen enthaltenen Kieselsäure meist um 3–4% hinter den obiger Formel entsprechenden 75·5% zurück.

Bezüglich des Verhältnisses der basischen Bestandtheile, speciell Natron und Kalk, kommt derselbe zu der Ansicht, dass der Gehalt an diesen Substanzen innerhalb der durch die Formeln Na_2O , CaO und $5Na_2O$, $6CaO$ ausgedrückten Grenzen falle. Die mittlere Zusammensetzung eines guten Natron-Kalkglases lässt sich hiernach durch das Schema $5Na_2O \cdot 6CaO \cdot 33SiO_2$ ausdrücken, was einem Gehalte entspräche an:

Kieselsäure	= 75·4
Natron	= 11·8
Kalk	= 12·8
Summa	100·0%

Völlig analoge Formeln stellt BENRATH auch für das Kali-Kalk-Glas und für den sogen Bleikrystall (Alkali-Bleiglas) auf. Er fasst das Resultat seiner Untersuchungen in dem Satze zusammen, dass »die für alle Zwecke der Glasfabrikation günstigste Zusammensetzung des Glases zwischen den Grenzen: $Na_2(K_2)O \cdot Ca(Pb)O \cdot 6SiO_2$ und $5Na_2(K_2)O \cdot 7Ca(Pb)O \cdot 36SiO_2$ liege, mit Ausnahme der Gläser für optische Zwecke, denen behufs Erhöhung des Brechungscoefficienten ein Maximum an Bleioxyd zugesetzt wird.«

Im Nachstehenden geben wir einige Analysen von Gläsern verschiedener Herkunft und Zusammensetzung:

Böhmisches Glas		
	nach DUMAS u. PELIGOT	BERTHER
Kieselsäure	76	71·7
Kali	15	12·7
Natron	—	2·5
Kalk	8	10·3
Manganoxydul	—	0·2
Thonerde	1	0·4
Eisenoxyd	—	0·3

Fensterglas

	französisches		englisches
Kieselsäure	70.0	68.55	69.0
Natron	15.0	12.88	11.1
Kalk	13.4	16.17	12.5
Thonerde	1.5	2.40	7.4
Eisenoxyd	0.1	—	—
Manganoxyd	Spur	—	—

Spiegelglas

	nach	PAYEN	DUMAS	PELIGOT	BENRATH
Kieselsäure		75.90	73.80	67.70	78.72
Kali		—	5.50	21.10	—
Natron		17.50	12.10	—	12.92
Kalk		3.80	5.60	9.90	6.51
Thonerde		2.80	3.50	1.40	} 1.65
Eisenoxyd		—	—	—	

Das von BENRATH (23) analysirte Spiegelglas, ein in offenen Häfen bei Steinkohlenfeuerung erschmolzenes Sodaglas, zeichnet sich durch seinen sehr hohen Kieselsäuregehalt aus. Auch zeigte dieses Glas auf der Schnittfläche deutlichen Stich ins Grüne.

Bouteillenglas

	nach MAUMENÉ	BERTHIER	
Kieselsäure	58.4	59.6	60.2
Eisenoxyd	8.9	4.4	3.8
Manganoxyd	—	0.4	—
Thonerde	2.1	6.8	10.6
Magnesia	—	7.0	0.6
Kalk	18.6	18.0	20.7
Baryt	—	—	0.9
Natron	9.9	} 3.2	} 3.2
Kali	1.8		

Crown Glas

von BENRATH (24) nach einem von BON-TEMPS angegebenen Glassatz berechnet	
Kieselsäure	70.4
Kalk	10.3
Kali	19.3

Krystallglas

	nach	BERTHIER	FARADAY	BENRATH
Kieselsäure		59.2	56.0	51.93
Bleioxyd		28.2	34.4	33.28
Kalk		—	—	0.6
Kali		9.0	6.6	13.67
Natron		—	—	—
Thonerde		} 1.4	} 1.0	} 0.5
Eisenoxyd				
Manganoxyd				

Das zuletzt aufgeführte Glas ist ein französisches Bleiglas, das für Lampencylinder Verwendung fand und in seiner Zusammensetzung sich dem zu optischen Zwecken dienenden Glas nähert.

	Flintglas		
	nach DUMAS	FARADAY	MERZ'sche Durchschnitts- zusammensetzung
Kieselsäure	42·50	44·30	44·44
Bleioxyd	43·50	43·05	44·44
Natron	—	—	11·11
Kali	11·70	11·75	—
Eisenoxyd	—	0·12	—
Thonerde	1·80	0·50	—
Kalk	0·50	—	—
Arsensäure	Spur	Spur	—

Als Rohmaterialien finden in der Glasfabrikation die nachstehend besprochenen Körper Verwendung:

Kieselsäure. Dieselbe ist ein gemeinsamer Bestandtheil sämtlicher Glasarten und nimmt unter den Einzelbestandtheilen der Gläser den höchsten Procentsatz ein. Die Kieselsäure muss immer in reinsten Form angewendet werden und darf, besonders wenn es sich um Darstellung weissen Glases handelt, kein Eisen enthalten. Die Form, in der die Kieselsäure am häufigsten Verwendung findet, ist der Sand. Für Darstellung ordinärer Glassorten kann gewöhnlicher Fluss- oder Seesand Verwendung finden, zur Fabrikation weissen Glases darf jedoch nur reinsten Sand in Gebrauch genommen werden. Dieser findet sich nur an einigen wenigen Lagerstätten, so in Frankreich bei Fontainebleau, Nemours und Chantilly, in England auf der Insel Wight, in Deutschland zu Nivelstein bei Aachen. Der Sand vom letzteren Lager ist nahezu chemisch reine Kieselsäure, wie folgende Analyse zeigt: In 1000 Theilen Sand sind enthalten:

Kieselsäure	999·75
Kalk	0·10
Magnesia	0·06
Thonerde und Eisenoxyd	0·09

Wo nicht ganz reiner Sand zur Verfügung steht, unterzieht man denselben einem Schlammprozess, durch welchen staubförmige und Thonbestandtheile entfernt werden. Nach dem Schlämmen wird der Sand ausgeglüht »gebrannt«, was in Flammöfen mit flacher Sohle vorgenommen wird. Man erreicht auf diese Weise ein Austrocknen des gewaschenen Materials, Zerstörung etwa beigemengter organischer Substanz und Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd.

Auch Kies und Feuersteine werden zu Feinglas verarbeitet und hat der letztere dem Flintglase seinen Namen gegeben.

Sehr viel mehr als die beiden eben erwähnten Substanzen findet der Quarz in der Glasfabrikation Verwendung, doch muss derselbe einer Aufbereitung unterworfen werden. Er wird zuerst von anhaftendem fremdem Gestein, sowie von intensiver gefärbten Partien getrennt und dann in Flammöfen mit geeigneter Sohle geglüht. Wenn der Quarz Rothgluth erreicht hat, wird er mittelst eiserner Krücken in einen mit Wasser gefüllten Trog gezogen. Durch diese plötzliche Abkühlung (Abschrecken) entstehen in den Quarzstücken eine Menge kleiner Risse, die das Zerkleinern sehr erleichtern. Das Mahlen des Quarzes geschieht in Pochwerken oder besser noch in feuchtem Zustand auf Kollermühlen. Ist die gewünschte Feinheit des Kornes erreicht, so wird der Quarz getrocknet und ist dann zur Benutzung geeignet.

Die Kieselguhr (Infusorienerde), welche an manchen Orten, z. B. auf der

Lüneburger Heide, in mächtigen Lagern vorkommt, hat auch in Glashütten Verwendung gefunden, doch stehen ihrer allgemeinen Verwendung ihr grosses Volumen, sowie ihre Eigenschaft, stark zu stauben, hindernd im Wege.

Alkalien. Als Alkali wurde in den ältesten Zeiten die natürliche Soda (»nitrum«, ein Gemenge von Natronsalzen) mit Wüstensand verwendet. Später benutzte man ausschliesslich Pflanzenasche, insbesondere Buchenasche, sowie die Asche von See- und Strandpflanzen (VAREK, KELP), bis man endlich zur Verwendung der nach dem LEBLANC-Verfahren hergestellten künstlichen Soda überging, die calcinirt und in verschiedenen Reinheitsgraden, je nach Feinheit des zu erzielenden Glases verschmolzen wird. In neuester Zeit wird jedoch auch diese Leblanc-Soda durch die gebrannte Ammoniak-Soda mehr und mehr verdrängt. Seit Anfang dieses Jahrhunderts kommt an Stelle von Soda vielfach calcinirtes Glaubersalz, dem 5% Kohlenpulver zugesetzt werden, zur Anwendung; dadurch reducirt man beim Schmelzen die Schwefelsäure zu schwefliger Säure, welche sich leicht verflüchtigt, und in Folge dessen verläuft der Process der Glasbildung rascher. Auch Kochsalz wird, hauptsächlich in Boutellenglasfabriken, in nicht unbedeutender Quantität den Glassätzen beigegeben; über seine Wirkungsweise fehlen jedoch noch Anhaltspunkte. Borax (saurer borsaures Natron) findet nur beschränkte Anwendung für schwere Bleigläser zu optischen Zwecken und in Emailen.

Kali. Das Kali wird dem Glase in Form von Pottasche zugeführt und zwar nimmt man für geringe Glassorten rohe Pottasche oder auch Holzasche, für bessere Gläser hingegen gereinigte calcinirte Pottasche. Von den übrigen Kalisalzen findet nur das saure weinsaure Kali (Weinstein) in solchen Fällen Anwendung, wo man die beim Glühen dieses organischen Kalisalzes sich ausscheidende fein vertheilte Kohle als Reduktionsmittel verwenden will; so z. B. bei der Darstellung von Kupferrubinglas.

Kalk. Das beste Material für Kalk-Zusatz ist die Kreide, die man in gepulvertem Zustand anwendet. Für feine weisse Gläser darf nur völlig eisenfreie Kreide Verwendung finden. Auch gewöhnlicher Kalkstein wird an Stelle von Kreide manchmal dem Glassatz zugegeben. In älteren Hütten hat man dem gebrannten und an der Luft zerfallenen Kalk den Vorzug gegeben, da derselbe beim Schmelzen weniger Kohlensäure entwickelt und demgemäss die Masse in den Schmelzgefässen weniger schäumt. Neuerdings jedoch hält man das durch die aus der Kreide oder dem Kalkstein entweichende Kohlensäure hervorgerufene sogen. Arbeiten (Schäumen) der Glasmasse für vortheilhaft und wendet deshalb nur noch Kreide oder Kalkstein an.

Baryt. Die Verwendung des Baryts, namentlich zu Krystall und sogen. Halbkrytall, worin er einen Theil des Bleioxydes vertritt, nimmt immer mehr zu. Der Baryt wirkt erweichend und erhöht gleichzeitig das spec. Gew. und den Glanz des Glases. Zuerst wurde der Baryt in Form von Witherit (kohlensaurem Baryt) gebraucht, dann wies BENRATH (24) nach, dass ebenso gut gepulverter Schwerspath unter gleichzeitigem Zusatz von Kohle benutzt werden kann.

Bleioxyd. Das zur Herstellung von Flintglas, Krystall etc. nothwendige Bleisilicat wird erhalten, indem man dem Glassatz Mennige (Pb_3O_4) zufügt. Doch kann hiezu nicht die gewöhnliche Mennige des Handels benutzt werden, da diese wegen ihres Gehaltes an Oxyden des Kupfers, Eisens und Antimons eine Grünfärbung des Glases bewirken würde. Die grösseren Bleiglasfabriken stellen sich deshalb ihre Mennige durch Oxydation reinsten Bleis, in Flammöfen,

selbst dar. Die Eigenschaft der Mennige, beim Schmelzen in Bleioxyd und Sauerstoff zu zerfallen, macht dieselbe für Bleikrystalsätze besonders werthvoll, da durch den freiwerdenden Sauerstoff die Einwirkung reducirender Substanzen, wie z. B. organische Stoffe oder Feuergase, auf das Bleioxyd verhindert wird, und demgemäss Ausscheidung von Blei und dadurch hervorgerufene Schwärzung des Glases ausgeschlossen ist. Desshalb wird die Mennige auch der Bleiglätte bei der Bleiglasfabrikation vorgezogen.

Braunstein. Derselbe wird, wie früher bereits hervorgehoben, hauptsächlich als Entfärbungsmittel benutzt, um die grüne Farbe des Eisenoxydulsilicates durch die amethystrothe des Manganoxydulsilicates aufzuheben. Es ist desswegen darauf zu achten, dass der zur Verwendung kommende Braunstein möglichst eisenfrei sei. Auch giebt der Braunstein beim Glühen Sauerstoff ab und ist deshalb geeignet, organische Substanzen zu verbrennen, welche durch Abscheidung von Kohle beim Schmelzen des Glases eine Färbung desselben bewirken könnten. Ganz besonders eignet sich hierzu der nahezu eisenfreie »regenerirte Braunstein« der chemischen Fabriken.

Arsenige Säure. Die arsenige Säure (As_2O_3) ist für die Glasfabrikation als sogen. Reinigungsmittel von grosser Bedeutung. Das fertige Glas enthält meist keine oder nur noch Spuren von arseniger Säure, selbst wenn dem Satze grosse Quantitäten davon zugesetzt waren, weil sie sich verflüchtigt. Gerade dieser Eigenschaft der arsenigen Säure wird aber ein grosser Theil ihrer Wirkung zugeschrieben, da sie — analog der Kohlensäure aus der Kreide — eine lebhaft bewegung in der schmelzenden Glasmasse hervorruft. Andererseits wird die arsenige Säure leicht zu Arsen, das sich schon bei 300° verflüchtigt, reducirt, sie wirkt oxydirend auf Kohle, führt Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze über und bewirkt dadurch Entfärbung der schwärzlichen oder gelben Schmelzmasse. Umgekehrt aber kann die arsenige Säure auch reducirend wirken indem sie in Arsensäure (As_2O_5) übergeht. Von dieser Fähigkeit macht man Gebrauch, wenn man durch übergrossen Braunsteinzusatz roth gewordenes Glas mit arseniger Säure entfärbt. Nicht unerwähnt soll die von HARTMANN (25) hervorgehobene Möglichkeit bleiben, wonach die arsenige Säure die Einwirkung der Kieselsäure auf die Basen vorbereitet, indem sich beim Schmelzprocess intermediär arsenigsaure Salze bilden, die dann durch die geschmolzene Kieselsäure wieder zerlegt werden.

Feldspathe, Phonolithe, Basalte und Laven sind bis jetzt nur in vereinzelten Fällen zur Herstellung von Gläsern herangezogen worden, trotzdem sie zweifellos ein sehr beachtenswerthes Material für die Glasschmelzerei darbieten. Der Hauptgrund ihrer jetzigen geringen Verwendung ist zweifellos in ihrer wechselnden Zusammensetzung zu suchen, die vor ihrer Zugabe zum Glassatz oft wiederkehrende und langwierige chemische Analysen nothwendig macht, wenn irgend auf ein Glas von bestimmten Eigenschaften gerechnet werden soll. Auch dürfte der durchgängig mehr oder minder grosse Gehalt an Eisen diese Mineralien und Gesteine doch nur zum Verschmelzen auf geringere Glassorten z. B. für Bouteillenglas geeignet erscheinen lassen. Bemerkenswerthe Versuche in letzterer Richtung sind mit Hochofenschlacken gemacht worden.

Unter »Glassatz« versteht man das für ein bestimmtes Glas nothwendige Verhältniss der Einzelbestandtheile und spricht demgemäss von Sätzen für Tafelglas, Krystall, Flintglas u. s. w. Die nach Angabe des Satzes hergestellte Mischung der Schmelzmaterialien bezeichnet man als »Gemenge«. Die verschiedenen

Bestandtheile des Gemenges werden heut zu Tage fast ausschliesslich in feingepulvertem Zustande angewendet und die Mischung zuerst mittelst einer Schaufel auf dem ebenen Boden der sogen. Gemengestube und schliesslich — besonders auch wenn Kalk oder arsenige Säure in Pulverform angewendet werden — in der sogen. CHANCE'schen Gemengemaschine ausgeführt. Diese Maschine besteht aus einem geschlossenen Kasten mit halbrundem Boden, in welchem eine mit starken Zapfen versehene horizontale Welle sich dreht. Durch den Deckel des Kastens giebt man mittelst eines hölzernen Fülltrichters die zu mischenden Materialien ein und nach vollendeter Mischung können sie am Boden des Mischapparates durch eine zu öffnende Klappe herausgenommen werden. Diesem Gemenge setzt man in den Tiegeln vor der Schmelzung noch Bruchglas oder auch Heerdglas — durch Zerbrechen von Tiegeln in den Oefen ausgelaufene Schmelzmasse — zu. Dadurch können sonst verlorene Glasreste wieder verwertet werden, auch erleichtert man dadurch den Schmelzprocess, insofern das zugegebene Glas früher schmilzt als das Gemenge und daher lösend auf dessen Bestandtheile wirkt. Selbstverständlich muss darauf geachtet werden, dass das zugesetzte Bruch- oder Heerdglas in seiner Zusammensetzung dem zu erschmelzenden Glase gleich ist.

Ein kaum zu verhindernder Nachtheil beim Schmelzprocesse ist eine nicht unbeträchtliche Verflüchtigung von Alkalien, die statthat noch ehe die Alkalien vollkommen mit Kieselsäure zu Silicaten verbunden sind. Die verflüchtigten Alkalien verdichten sich dann wieder an den kühleren Steinen des Ofengewölbes, bilden mit der Kieselsäure dieser Steine gefärbte Silicate, die heruntertropfen und die Glasmasse in den Tiegeln verunreinigen können. Die verhältnissmässig leicht und zuerst schmelzenden Alkalien greifen auch die Wände der Tiegel an, schliessen sie theilweise auf, wodurch Thonerde und Eisen ins Glas gelangen, und die Tiegel einer vorzeitigen Abnutzung ausgesetzt sind. Beiden Uebelständen muss bei der Herstellung des Gemenges durch einen zweckentsprechenden Zuschlag von Alkali Rechnung getragen werden.

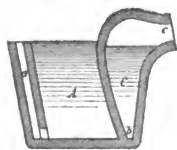
Chloralkalien und insbesondere schwefelsaure Alkalien geben oft zur Bildung von weissen undurchsichtigen Fäden und Knoten Veranlassung, wenn sie an einzelnen Stellen schmelzen ohne sich mit der Glasmasse zu verbinden.

Ein häufig vorkommender Fehler des Glases ist es auch, wenn einzelne Sandkörner ungelöst in der Glasmasse enthalten sind. Die Quarkörnchen erscheinen in dem Glase milchweiss und sind meist von einer dünnen Schicht kieselsäurereicherer und deshalb härteren Glases umgeben, das auch einen anderen Brechungscoëfficienten hat, als die übrige Glasmasse und deshalb leicht zu erkennen ist. Liegen diese Sandkörner der Oberfläche des Glases nahe, so erscheinen sie als kleine Knoten und bedingen Unebenheit der Glasoberfläche. Die Ursache, aus welcher solche Quarzstückchen unangegriffen bleiben, kann entweder ungenügendes Mischen des Gemenges sein, wodurch die Basen nicht gleichmässig lösend auf den in relativ grosser Menge vorhandenen Sand wirken konnten, oder aber die Temperatur des Ofens war bei beginnendem Schmelzen nicht hinreichend hoch, so dass zwar die Alkalien schmolzen, aber den Sand nicht genügend angriffen und dadurch eine theilweise Abscheidung des Sandes in der Schmelze ermöglichten. Zu niedrige Ofentemperatur bewirkt auch, dass das zerschmolzene Glas mit einer Anzahl kleiner Bläschen durchsetzt ist. Diese rühren von Kohlensäure oder schwefliger Säure her, welche Gase sich durch die zu zähe Glasmasse nicht hindurch arbeiten konnten.

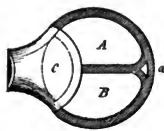
Schlieren und Streifen werden im Glase häufig durch verschiedene Dichtigkeit und nicht genügende Durchmischung der Glasmasse hervorgerufen.

Wie bereits erwähnt, werden die gemischten Schmelzmaterialien zum Zweck des Schmelzens in Tiegeln, sogen. Glashäfen, gebracht und diese dann in besonders construirten Glashäfen erhitzt. Als Material zur Herstellung der Glashäfen bedient man sich eines möglichst feuerfesten Thones, der ausserdem möglichst frei von Eisen und Kalk sein soll. Für den besten Thon wird auch heute noch der von Stourbridge in der Grafschaft Worcester gehalten, aber auch Deutschland hat Lager von sehr gutem feuerfestem Thon, so bei Vallendar bei Coblenz, Grossalmerode bei Cassel, Grünstadt i. d. Pfalz, Passau etc. Der Thon wird möglichst fein gepulvert, dann mit feinermahler Chamotte (Ueberreste alter Glashäfen) innig gemischt und mit etwas Wasser durchgeknetet. Diese Masse wird dann zu Häfen geformt und zwar durchweg mittelst Handarbeit in hölzernen Hohlformen oder auch ohne solche. Alle Versuche, Glashäfen auf mechanischem Wege also z. B. auf der Drehscheibe oder durch Pressen herzustellen, haben, bis jetzt wenigstens, zu ungenügenden Resultaten geführt. Man trocknet die Häfen an der Luft und schliesslich bei einer Temperatur von ca. 35°. In den neuen Häfen wird zuerst schon fertiges Glas geschmolzen, dadurch wird die Innenwand der Häfen mit einem fast unschmelzbaren glasartigen Ueberzuge versehen, der von den Basen des Gemenges weniger leicht angegriffen wird als Thon, daher die Häfen selbst schützt und auch den Glassatz vor Verunreinigung aus der Tiegelwand bewahrt. Man unterscheidet offene und gedeckte Glashäfen. Die offenen Häfen haben entweder einen kreisförmigen oder elliptischen Horizontalschnitt und es ist zur Zeit noch nicht entschieden, welcher von beiden Formen der Vorzug zu geben ist. Alle zur Zeit gebräuchlichen Glashäfen sind aber gegen den Boden verjüngt. Die gedeckten Häfen wurden zuerst in England benutzt und werden zumeist zur Herstellung des Bleikrystalls verwendet. Sie tragen oben seitlich einen muffelförmigen Ansatz, sogen. Haube, durch die sie mit der Arbeitsöffnung des Ofens in Verbindung stehen; gegen das Innere des Ofens sind sie völlig abgeschlossen. Man verhindert dadurch die Möglichkeit des Zutritts reducirender Gase oder von Russtheilchen, die eine Reduktion von Blei in der Schmelze bewirken könnten. In neuerer Zeit ist es indess auch gegliückt Bleikrystall in offenen Häfen bei vorsichtig geleitetem Schmelzprocess zu erzielen.

Neuerdings hat man Häfen construirt, die ein continuirliches Schmelzen und Ausarbeiten des Glases ermöglichen und dürfte als vollendetste Konstruktion die von SIEMENS (26) angegebene sein. SIEMENS theilt seinen Glashafen in drei Abtheilungen, und zwar befindet sich während des Betriebes an der Arbeitsöffnung des Hafens die spezifisch schwerste Glasmasse entsprechend der Beobachtung, dass die Schmelze, in dem Maasse wie der Schmelzprocess seiner Vollendung entgegengeht, spezifisch immer schwerer wird. Die nachstehende Fig. 137 und 138 zeigen



(Ch. 137.)



(Ch. 138.)

einen SIEMENS'schen Glashafen im Querschnitt und Grundriss:

A ist der Schmelzraum, *B* der Läuerraum, *C* der Arbeitsraum, aus welchem letzterem die fertige Glasmasse bei *c* herausgenommen wird. Das Gemenge wird in *A* eingefüllt, schmilzt darin und sinkt in dem Maasse, als das spezifische Gewicht zunimmt, zu Boden,

steigt durch den Kanal *a* in die Höhe, läuft nach *B* über, woselbst die spec. schwerere und damit der Vollendung nähere Schmelze zu Boden sinkt und durch eine Oeffnung bei *b* in den Arbeitsraum *C* gelangt. In dem Maasse, als aus *C* durch die Ausarbeitung Glas entfernt wird, giebt man in *A* neues Gemenge zu, sodass das Niveau der Glasmasse in *B* und *C* nahezu immer dasselbe bleibt. Man kann den SIEMENS'schen Hafen sowohl für gewöhnliches Grünglas, wie auch für feine Weiss-hohlgläser oder Farbgläser benutzen. Der Rauminhalt der Glashäfen ist sehr verschieden und schwankt zwischen 60 und 600 Kgrm., ja manche können bis 2500 Kgrm. Glas aufnehmen. Man bezweckt durch die Vergrößerung der Glashäfen eine Ersparnis an Arbeitskraft und Brennmaterial. Von grösster Wichtigkeit für den Glasfabrikanten ist die Construction des zur

Aufnahme der Tiegel dienenden Glasofens. Die Glasöfen werden aus demselben Material wie die Glashäfen, aus feuerfestem Thon, ganz oder theilweise erbaut; daneben benutzt man noch Cement, der dem Thon zugesetzt wird, gebrochenen Sandstein oder aus Quarzstücken hergestellte Formsteine. Die Heizung der Glasöfen geschah früher ausschliesslich mit Holz. Jetzt hat man Oefen für Steinkohlen- oder Coaksfeuerung construiert und neuerdings sind die Oefen mit Regeneratoren immer mehr in Aufnahme gekommen.

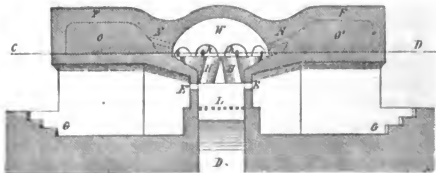
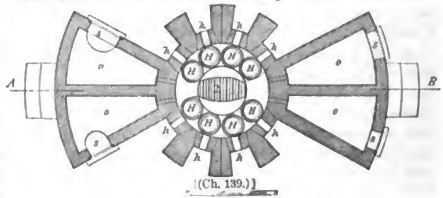
Von den ausserordentlich vielen Constructionen von Glasöfen sollen im Nachfolgenden nur drei als besonders charakteristisch beschrieben werden.

Man kann die Oefen in 2 Gruppen eintheilen: solche mit directer Heizung und solche mit indirecter Heizung (Gasheizung). Zu der ersten Gruppe gehören alle Oefen mit Holz- oder Steinkohlenfeuerung, die zweite Gruppe wird repräsentirt durch den von SIEMENS (27) im Jahre 1856 construirten Regenerativ-Gasofen. Die Oefen mit Holzfeuerung repräsentiren die ältesten Constructionen, man baute sie mit oder ohne Rost und namentlich der böhmische Rostofen mit Holzfeuerung war in früherer Zeit ausserordentlich verbreitet. Heutzutage sind Oefen mit Holzfeuerung wegen der Kostspieligkeit des Brennmaterials nur noch von untergeordneter Bedeutung, und wir finden sie allein noch in sehr waldreichen Gegenden, wo Holz in grosser Menge und zu billigem Preise zur Verfügung steht.

Die Oefen mit direkter Steinkohlenfeuerung sind zuerst in England angewendet worden. Sie werden immer mit Rost versehen, und da die Steinkohle schwieriger verbrennt als Holz, auch um genügend lange Flamme zu geben, in verhältnissmässig dicker Schicht auf den Rost gelegt werden muss, so war es vor allem nöthig, für entsprechenden Zug im Ofen zu sorgen. Man brachte deshalb unter dem Ofen einen Luftkanal an, der so gross ist (2.3—2.5 Meter hoch und 2 Meter breit), dass ein Mann darin stehen und den Rost von unten bearbeiten kann, wodurch ein Verstopfen desselben vermieden wird. Auch legt man, um möglichst umfangreiche Flammen zu erzielen, den Rost durch die ganze Länge des Ofens hindurch oder bringt auch zwei Separatöfen an, die in der Mitte des Ofens durch Mauerwerk getrennt sind. Zur Verstärkung des Zuges versieht man den Ofen wohl auch mit kleinen Schornsteinen oder umgibt ihn nach englischer Art mit einem kegelförmigen Mantel (howel), der oben abgestumpft und offen, und unten mit Zugangsthüren versehen ist. Wird der Schmelzofen geheizt, so findet in Folge der Erwärmung der Luft innerhalb des Mantels ein lebhafter Zug statt, und werden nun die Zugangsthüren an der Basis des Mantels geschlossen, so wird die Luft lebhaft durch den Luftzuführungskanal und Rost angesogen und dadurch die Verbrennung der Kohlen befördert.

Wir geben im Folgenden eine Schilderung eines Steinkohlenofens für Tafelglas nach MUSPRATT, III. Aufl. (Fig. 139).

Der Ofen ist rund und mit vier Nebenöfen versehen, welche als Calcinir-, Temper- und Kühlöfen, sowie zum Ausglühen des Sandes oder Quarzes verwendet werden können. Er fasst 8 Häfen, und in ihnen kann bei einem Aufwand von 1500 Kgrm. Steinkohlen in 24 Stunden 1500—1750 Kgrm. Glas verschmolzen werden. *G* ist die zum Vorofen führende Treppe, *F* das Vorfengewölbe, *E* sind Schürflöcher, die durch Vorsatzsteine geschlossen werden können. *L* ist der Rost



(Ch. 140.)

und *D* dient als Aschenfall und Luftzuführungskanal, *W* ist das Ofengewölbe, *NN* sind Canäle, welche die Flamme in die Nebenöfen *OO* führen und *HH* die Häfen, welche auf einer Ofenbank stehen, welche durch die Linie *E'E* angedeutet ist. Bei diesem Ofen sind die Häfen nicht rund um die Pipe gruppiert — derjenige Theil des Ofengewölbes, wo die Flamme in den Schmelzraum tritt — sondern es ist an 2 Seiten Raum für die Decke des Schürgekölbes gelassen, über welches die Flamme in die Nebenöfen streicht. Die Glashäfen, welche in dem Ofen aufgestellt werden sollen, werden durch das Schürloch in die Pipe eingeführt und von dieser auf die Bank gesetzt.

Einen epochemachenden Fortschritt in der Glasindustrie bedeutete die Einführung des SIEMENS'schen Regenerativ-Gasofens. Schon längere Zeit hatte man sich bestrebt, an Stelle der direkten Feuerung Gasheizung einzuführen und die Oefen von FICKENTSCHEK (28), PADUSCHKA (29), SCHINZ (30) u. A. waren bereits mit besonderen Gaserzeugern (Generatoren) versehen; auch hatten bereits BELLFORD (31) und SCHINZ Vorwärmekehrern angebracht, um die abgehende Ofenwärme, welche früher höchstens für Erwärmung von Nebenöfen (Fritt-, Calcinir- und Temperöfen) benutzt worden war, zur Erhitzung der dem Gase zuzumischenden Verbrennungsluft anzuwenden. Aber bei diesen Oefen war man genöthigt, mit Gebläse oder Aspirator zu arbeiten, zu deren Betriebe ein besonderer Motor nothwendig war und deshalb blieb die Verwendung dieser Gasöfen immer nur eine auf einzelne Etablissements beschränkt. Bei SIEMENS' Ofenconstruction ist jedoch die Verwendung besonderer mechanischer Kraft vermieden und trotzdem eine Ausnutzung der Wärme erzielt, wie bei keinem älteren Ofen. Es ist deshalb nicht zu verwundern, dass die Regenerativöfen in verhältnissmässig kurzer Zeit fast in allen bedeutenderen Etablissements Eingang gefunden haben.

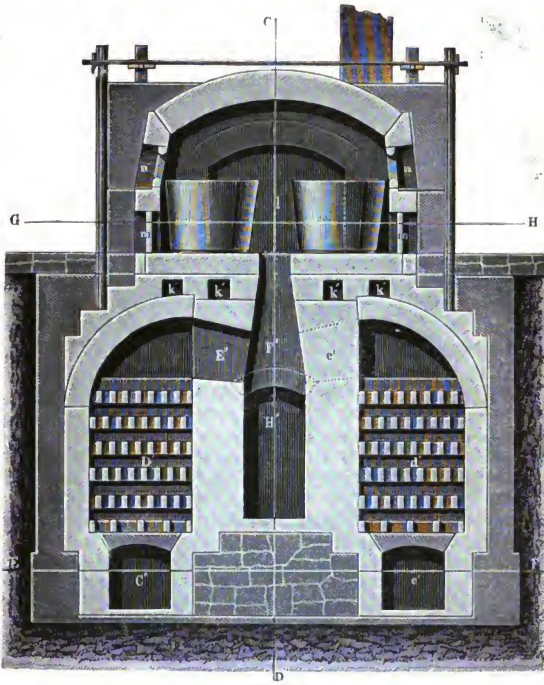
Der Ofen besteht aus drei Haupttheilen: dem Generator, den Regeneratoren und dem eigentlichen Schmelzraum. Der Generator ist stets in einiger Entfernung vom Ofen erbaut und besitzt die allgemein bekannte Einrichtung. Die in demselben gebildeten Gase treten zunächst durch eine seitliche Oeffnung in einen weiten, etwa 4 Meter hohen Kanal, von diesem in ein eisernes horizontales und schliesslich in ein abwärts in den Theersammler führendes vertikales Rohr, und erst von hier aus werden dieselben dem Ofen zugeführt. Das beschriebene Arrangement hat den Zweck, eine möglichst vollständige Verdichtung und Abscheidung des Theeres herbeizuführen.

Durch eine in die Leitung der Feuergase eingelegte Wechselklappe können dieselben abwechselnd vor ihrem Eintritt in den Schmelzraum behufs Vorwärmung das eine Regeneratorenpaar und nach dem Austritt aus dem Schmelzraum behufs Abgabe ihrer noch mitgeführten Hitze das andere Regeneratorenpaar durchstreichen.

Die Regeneratoren werden gewöhnlich direct unter den Schmelzraum gelegt, lassen dies jedoch örtliche Verhältnisse nicht zu, so werden sie wohl auch ausserhalb des Ofens und zwar liegend angeordnet. Beide Regeneratorenpaare stehen sowohl mit dem Generator und dem Luftzuführungskanal einerseits, wie auch mit dem Schmelzraum andererseits in Communication. Dabei ist besonders hervorzuheben, dass Generatorgase und Luft getrennt je eine Regeneratorkammer durchstreichen und erst im Schmelzraum sich vereinigen. Von Stunde zu Stunde etwa wird die Wechselklappe derart umgestellt, dass die Luft und die Generatorgase getrennt durch die beiden Kammern gehen, welche durch die abziehende Feuerluft erhitzt worden sind. Sie nehmen dabei die dort abgelagerte Wärme wieder auf und führen sie in den Ofen zurück.

Nach dem Gesagten sind die nebenstehenden Abbildungen des SIEMENS'schen Ofens (Fig. 141 und 142), welche dem Handbuche der Glasfabrikation von BENRATH entnommen wurden, leicht verständlich. *C'* und *c'* sowie *C* und *c* sind die Gas- resp. Luftzuführungen. Darüber befindet sich je ein Paar über die halbe Länge des Ofens sich erstreckender Regeneratoren: *D'* und *D* und *d'* und *d*, wovon das erste Paar für die Gas-, das zweite Paar für die Luftzuführung bestimmt sein soll. Steigen nun Gas und Luft aus Oeffnungen im Gewölbe der Kanäle *C'* und *c* in die Kammern *D'* und *d'*, so sind sie genöthigt, das Steinnetzwerk zu durchstreichen und werden von letzterem erhitzt, ehe sie aus den Kanälen *E' e'*, deren jeder Regenerator 2 besitzt, in die durch Zwischenwände getrennte Feuerzüge *F' f'* in den Schmelzraum treten. Die Züge, von denen

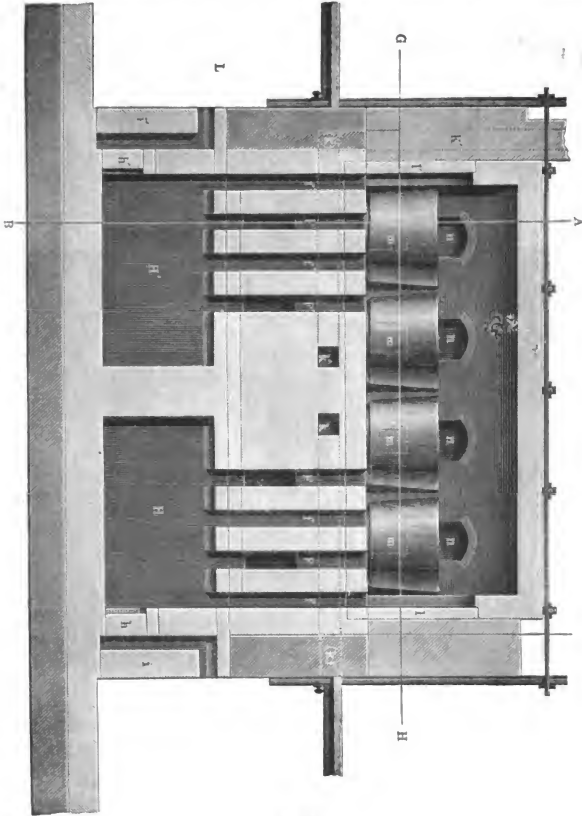
$F'F'$ Gas und $f'f'$ Luft dem Schmelzraum zuführen, sind nur an den Seiten durch Wände abgeschlossen, unten dagegen offen gelassen und stehen hier mit den zu beiden Seiten des Ofens zwischen den Regeneratoren gelegenen Räumen, den sogen. Glasstaschen in Verbindung, die dazu



(Ch. 141.)

dienen, das aus dem Schmelzraum abfließende Heerdglas aufzunehmen und flüssig zu erhalten, bis es durch die Aufbrechlöcher entfernt werden kann. Während der Schmelze sind diese Taschen durch Vorsatzkuchen $k'k'$ und weiter davorgestellte Formensteine $i'i$ und zwischen diesen aufgeschüttete Sandfüllung vor Abkühlung thunlichst geschützt. Die Sohle des Schmelzraumes ruht auf der Ueberwölbung der Regeneratoren und ist eben. In ihrer Mauerung liegt ein vierfaches Kanalsystem $k'k'k'k'$, dessen eines Ende ausserhalb der Ofenmauerung liegt, während das andere in die an beiden Seiten des Ofens liegenden Kamine K'' und K' mündet. Man erreicht hierdurch eine fortwährende Circulation kalter Luft im Mauerwerk der Sohle, welche sich sowohl beim Abkühlen und Ausarbeiten der Glasmasse, wie auch zur Erhaltung des Mauerwerkes sehr vortheilhaft erwies. Die übrige Einrichtung des Schmelzraumes unterscheidet sich in nichts Wesentlichem von anderen Glasöfen. An den Breitseiten des Ofens liegen die Hafenthore l , vor jedem Hafen die Aufbrechlöcher mit ihren Vorsatzstücken mm , sowie die Arbeitslöcher nn . Wegen des sehr flachen, aus Quarzsteinen hergestellten hängewölbtes, das einen starken Seitendruck auf die Widerlager ausübt, ist der ganze Ofenbau stark verankert.

Das brennende Gas durchstreicht nun den Ofen in der Richtung von $F'f'$ nach Ff und bei der angenommenen Stellung der Wechselklappen wirkt der Kamin saugend auf die Regeneratoren Dd und die Feueröffnungen FF und ff . Durch letztere verlassen somit die Verbrennungs-



(Ch. 142.)

produkte den Schmelzraum, durchstreichen in absteigender Richtung die Regeneratoren Dd , geben an diese ihre Wärme ab und entweichen abgekühlt in den Schornstein. Werden nun die Wechselklappen umgestellt, so ist die Richtung des Gasstromes im Ofen umgekehrt.

Die Anwendung von Häfen zum Schmelzen des Glases bedingt naturgemäss einen relativ grossen Schmelzraum, da zwischen den einzelnen Häfen viel Raum unbenutzt bleibt, und SIEMENS bestrebt sich deshalb, einen Ofen zu construiren, in dem unter Weglassung der Glashäfen das Gemenge direkt auf der Ofensohle, die zu diesem Zweck in geeigneter Weise vertieft sein musste,

zu verschmelzen. Es gelang ihm dies unter Anwendung des gleichen Princip, wonach er auch seinen früher beschriebenen Glashäfen construirt hatte. Der SIEMENS'sche Wannenofen besteht aus einer langen flachen, aus Faconsteinen gemauerten Wanne, welche überwölbt ist und über welche von beiden Seiten her Generatorgase und Luft durch mehrere Oeffnungen streichen und verbrennen. Die Heizung der Wanne erfolgt also nur von oben. Wie der Glashafen, so zerfällt auch diese Wanne in 3 Abtheilungen: den Schmelz-, Läuterungs- und Arbeitsraum. Das Gemenge wird in den Schmelzraum in solcher Menge gegeben, dass die Schmelze ca. 0.5 Meter hoch steht. Der Schmelzraum communicirt mit dem Läuterungsraum durch einen Steigkanal, durch welchen die am meisten geschmolzene und deshalb specifisch schwerste Glasmasse von unten nach oben in den Läuterungsraum tritt, um dort der höchsten Temperatur ausgesetzt zu werden. Hier wiederholt sich der gleiche Vorgang: die specifisch schwerste Schmelze steigt durch einen Steigkanal in den Arbeitsraum, von wo die Glasmasse herausgenommen und verarbeitet wird. Die Feuerung ist so eingerichtet, dass der Arbeitsraum nicht mehr direct von der Flamme bespült wird, auch wird seine Sohle durch Luftzüge im Mauerwerk gekühlt, auf diese Weise das Glas vor seiner Verarbeitung wieder kalt geschürt, bezw. verdickt. Auch bei den Wannenofen sind die Regeneratoren unter dem eigentlichen Ofen angebracht.

Die neueren Ofenconstruktionen bieten gegenüber den älteren im Princip nichts wesentlich Abweichendes dar. Wir erwähnen der Vollständigkeit halber die Ofen von NEHSE (32), BOETIUS (33), RICKMANN (34), EMMEL (35), RUEBEN (36), SCHOEN und GOTZ (37), LÜRMANN (38) und SIEBERT (39), sowie abgeänderte Ofenconstruktionen, welche in verschiedenen Patenten von SIEMENS (27) beschrieben sind.

Jeder Ofen, gleichgültig welcher Konstruktion, kann nicht gleich nach dem Bau benutzt, sondern muss allmählich auf die Temperatur gebracht werden, welcher er beim Glasschmelzen ausgesetzt ist, anderenfalls würde er bei plötzlichem Anheizen reißen. Man bezeichnet dieses Vorwärmen mit »Auftempern«. Bei direkter Feuerung wird etwa 14 Tage lang schwach gefeuert, sodass der Ofen etwa eine Temperatur von 100° hat, dann wird das Feuer nach und nach bis zur Rothgluth verstärkt. Bei Gasöfen legt man provisorisch Fische in den Feuerraum, in denen ein schwaches Feuer unterhalten wird, welches ebenfalls allmählich auf Rothgluth gesteigert wird; erst dann kann man den Regenerator in Wirksamkeit treten lassen. Gerade so wie die Ofen müssen auch die, wie früher beschrieben, getrockneten Glashäfen aufgetempert werden. Es geschieht dies in besonderen Temperöfen, in welchen die Glashäfen nach und nach bis zu heller Rothgluth erhitzt werden. Soll nun ein Ofen mit direkter Feuerung mit Häfen besetzt werden, so lässt man denselben zuerst etwas abkühlen, bricht das Vordergrund des Ofens auf und führt die glühenden Häfen aus dem Temper- in den Schmelz-Ofen über. Diese Ueberführung wird mit Hilfe der sogen. fahrbaren Ofengabel bewerkstelligt, einer zweizinkigen auf Rädern ruhenden Gabel, die es gestattet, den im Temperofen umgekippten Hafen auf der Innenseite zu fassen und rasch in den Schmelzofen überzuführen. Im Schmelzofen werden die Häfen dann mit Hilfe eiserner Stangen vorsichtig aufgerichtet und unterstützt von der Hafengabel auf die Ofenbank gehoben, Einfacher ist das Hafensetzen bei Gasöfen, da bei ihnen der glühende Hafen direct durch das Hafenthor in den Schmelzraum gebracht, auf der Sohle aufgerichtet und an seinen Platz geschoben werden kann. Um das Anschmelzen der Häfen auf der Bank oder an der Ofensohle thunlichst zu vermeiden, werden die Häfen meist auf eine Schicht gebrannter Knochen oder Coaks gesetzt.

Dem Schmelzen des Gemenges ging in früherer Zeit das sogen. Fritten voraus, wobei man in besonderen Frittöfen das Gemenge bis zum beginnenden Schmelzen erhitzte und dann erst in die Glashäfen eintrug. Heut zu Tage ist diese Operation nahezu völlig aufgegeben und wird höchstens noch bei der Grünglasfabrikation benutzt. Man nimmt das Schmelzen jetzt in einer Operation vor. Der Schmelzprozess kann in 3 Stadien zerlegt werden: die eigentliche Schmelzung, die Läuterung und die Kühlung oder das Abstehenlassen des Glases.

Wenn die Erhitzung des Ofens bis zur hellen Weissgluth gesteigert ist und beim Oeffnen der Arbeitslöcher die Ränder der Häfen nur schwach zu erkennen sind, so wird zum Eintragen des Gemenges geschritten. Sobald ein Hafen bis zum Rande gefüllt ist, wird das Arbeitsloch sofort mit dem Vorsatzsteine geschlossen und mit der Füllung der übrigen Häfen in gleicher Weise verfahren. Während des Schmelzens muss durch regelmässiges Auftragen von Brenn-

material die Temperatur gleich hoch gehalten werden. Wenn der erste Eintrag niedergeschmolzen ist, was etwa nach 10—12 Stunden der Fall ist, so wird ein zweites und eventuell drittes Quantum Gemenge eingetragen und das Erhitzen fortgesetzt. Sehr häufig scheidet sich beim Schmelzen auf der Oberfläche der Schmelzmasse eine dünnflüssige Substanz aus, welche den Namen Glasgalle führt und aus fremden Salzen wie Chloralkalien oder Alkalisulfaten, die nicht oder nur langsam zerlegt werden, besteht. Meistens kann die Glasgalle durch Anwendung höherer Temperatur verflüchtigt werden, wo dies nicht der Fall ist, muss sie mit flachen kupfernen Löffeln abgeschöpft werden. Lassen sich in der Glasmasse im Hafen beim Herausnehmen einer Probe unverschmolzene Theile, wie z. B. Sandkörner, nicht mehr erkennen und hat die Gasentwicklung im Hafen nachgelassen, so beginnt man mit dem Läutern des Glases. Zu diesem Zwecke wird die Verbrennung des Brennmaterials möglichst beschleunigt und dadurch ein rasches Steigen der Ofentemperatur erzielt. Man nennt dies das Heisserschüren des Ofens. Das Glas wird in Folge dessen dünnflüssig. Es entweichen eine Menge Gasblasen aus demselben und der Hafeninhalt schäumt stark und geräth in lebhaftere Bewegung. Man erhält den Ofen bei solch hoher Temperatur, bis eine herausgenommene Probe Glas keine Blasen mehr zeigt und sich in klare Fäden ziehen lässt, die keine Knoten mehr enthalten. Diese klare Masse ist nun aber zu dünnflüssig um sofort verarbeitet werden zu können, man lässt deshalb durch schwächere Feuerung und vorsichtiges Öffnen der Arbeitsöffnungen die Temperatur des Ofens und Glases langsam sinken, was man Kaltschüren nennt. Wenn die Temperatur soweit gesunken ist, dass nur mehr Rothgluth im Ofen zu bemerken ist, dann kann mit der Ausarbeitung des Glases begonnen werden.

In Bezug auf die mechanische Verarbeitung bezw. Formgebung der Glasmasse unterscheidet man die Herstellung von Walzenglas, Mondglas, gegossenem Glas (Spiegelglas etc.), Hohlglas durch Formpressen und durch Blasen.

Fabrikation des Tafelglases (Fensterglases). Es giebt 2 Arten von Fensterglas: Kaliglas (böhmisches Glas) und Natronglas. Das Kaliglas ist ziemlich ausser Gebrauch gekommen und wird nur noch in holzreichen Gegenden, wo die von der Holzfeuerung herrührende Asche Verwendung finden kann, hergestellt, während bei Weitem das meiste moderne Fensterglas mit Soda oder Glaubersalz hergestelltes Natronglas ist.

Glassätze für Fensterglas.

	Kaliglas.		Natronglas.	
Quarzpulver	100	120	Sand	100 100
Gereinigte Pottasche .	60	60	Kreide	35 13
Kreide	20	25	Soda	28 —
Braunstein	—	2	Glaubersalz . .	— 58
Salpeter	2	2	Braunstein . .	0.25 —
Arsenige Säure	0.5	0.5	Arsenige Säure .	0.20 —
			Kohle	— 4.5
			Glasscherben . .	60 25

Das Fensterglas wird jetzt allgemein als Walzenglas hergestellt. Man bedient sich dabei der folgenden Utensilien: Die Pfeife. Sie besteht aus einem 1—1½ Meter langen eisernen Rohre, das an beiden Enden einen knopfartigen Ansatz hat und am Mundstücke glatt polirt ist, damit sie vom Arbeiter leicht im Munde gedreht werden kann. In der Nähe des Mundstückes ist die Pfeife mit einem schlechten Wärmeleiter (Holz, Leder) umgeben um den Glasbläser beim Handhaben derselben vor Verbrennung zu schützen. Das Wallholz oder der Marbel ist ein mit verschiedenen grossen, halbkugelförmigen Höhlungen versehener Klotz aus Holz, Stein oder Eisen. Die Höhlungen sind mit Wasser benetzt und in ihnen wird das an der Pfeife hängende Glas herumgedreht und ihm eine gewünschte Gestalt z. B. einer Birne gegeben.

Um Walzenglas herzustellen wärmt der Arbeiter im Ofen die Pfeife an, nimmt damit Glas aus dem Ofen, dreht die Pfeife, damit das Glas ohne abzutropfen gesteht und wiederholt dies so oft, bis er die gewünschte Menge Glas am Ende der Pfeife sitzen hat. Die Quantität des aufzunehmenden Glases richtet sich natürlich nach Grösse und Dicke der zu erblasenden Walze. Nun bläst der Arbeiter etwas Luft in die Pfeife, wärmt im Arbeitsloch noch etwas an und bringt die Glasmasse unter abermaligem Einblasen von Luft in die feuchte Vertiefung des Marbels,

sodass das Glas die Gestalt eines Sphäroides annimmt. Hierauf hält er die Pfeife senkrecht mit dem Glaskörper nach unten und bewegt sie in der neben seinem Arbeitsplatz (Rüstung) befindlichen Schwenkgrube pendelnd hin und her, wobei von Zeit zu Zeit Luft eingeblasen wird. Dadurch nimmt das Glas die Form eines Cylinders an. Hat der Cylinder die nöthige Grösse erreicht, so stützt der Arbeiter die Pfeife auf eine Gabel, bringt das Glas in ein Arbeitsloch und erhitzt das untere geschlossene Ende des Cylinders, indem er gleichzeitig mit dem Daumen das Mundstück der Pfeife verschliesst. Dadurch bläst die im Cylinder eingeschlossene Luft den Boden des Cylinders auf und bringt ihn schliesslich zum Platzen. Durch schnelles Drehen wird diese Oeffnung erweitert, der Cylinder aus dem Ofen genommen, sehr rasch gedreht und hin und her geschwenkt bis endlich die Oeffnung so weit ist wie der Cylinder selbst. Ist der Cylinder soweit abgekühlt, dass das Glas nicht mehr zusammensinkt, so wird die Walze auf eine Unterlage gelegt, ein Tropfen Wasser auf das Glas, da wo es an der Pfeife sitzt, gebracht und nun mit einem Schlag auf die Mitte der Pfeife die Walze von der Pfeife abgesprengt. Ist die Walze im Glase sehr dick, so muss sie in eigenen Kühlhäfen langsam gekühlt werden, bei dünnem Glas ist dies nicht nöthig. Man sprengt nun das conisch verlaufende Ende des Cylinders die sogen. Haube oder Kappe dadurch ab, dass man um den Cylinder einen glühenden Glasfaden oder Eisendraht legt und nach dessen Wegnahme auf die erhitzte Stelle einen Wassertropfen bringt. Hierauf wird der Cylinder der Länge nach geöffnet oder aufgesprengt. Man benutzt dazu das sogen. Langsprengisen. Es ist dies eine stumpfwinklig gebogene Eisenstange von quadratischem Querschnitt, deren eines Ende weissglühend gemacht wird. Mit der Kante dieses Eisens fährt man über den Cylinder in dessen Längsrichtung und zwar auf seiner Innenseite; man braucht nun auf die erhitzte Linie nur einen Tropfen Wasser zu bringen oder auch mit einem das Glas ritenden Stein die Linie entlang zu fahren um den Cylinder aufzusprengen. In neuerer Zeit werden die Cylinder auch mit Diamanten aufgeschnitten, die einen regelmässigeren Schnitt liefern sollen.

Es folgt nun das Strecken der Cylinder, das in sogen. Strecköfen ausgeführt wird. Der Streckofen besteht aus zwei Haupttheilen: dem eigentlichen Streckofen und dem Kühllofen. In dem Streckofen befindet sich auf der Sohle die Streckplatte, eine vollkommen ebene, aus feuerfestem Thon und Cement hergestellte Platte. Der Kühllofen ist vom Streckofen durch eine Mauer getrennt, die aber eine Oeffnung hat, durch welche die gestreckten Platten in den Kühllofen gebracht werden können. Im Kühllofen, angrenzend an die Streckplatte, befindet sich eine zweite Platte der sogen. Kühlstein. Soll nun ein Cylinder gestreckt werden, so wird er mit der aufgesprengten Seite nach oben in dem Zuführungs canal zum Streckofen der sogen. Röhre auf 2 Schienen gelegt und allmählich gegen den eigentlichen Streckraum vorgeschoben. Je näher die Cylinder dem Streckraum kommen, desto mehr werden sie durch die Feuerungsluft, welche die Röhre durchzieht, erwärmt und kommen schon halbweich vor der Streckplatte an. Der Cylinder wird hierauf auf die Streckplatte gebracht und mittelst des Streckeisens nach beiden Seiten ausgebogen. Um die ausgebreitete Tafel vollkommen zu ebnen, wird sie mit dem Polirholz überfahren und dann auf den Kühlstein im Kühllofen hinübergeschoben. Dort erkaltet die Glastafel bald soweit, dass sie aufrecht gegen Eisenstangen gestellt werden kann. Die gleiche Manipulation wird so oft wiederholt, bis der ganze Kühllofen mit Tafeln gefüllt ist, dann wird er vollständig abgeschlossen um das Abkühlen der Tafeln recht langsam vor sich gehen zu lassen.

Eine wesentliche Verbesserung an diesem Streckofen ist durch KIRN (40) angegeben worden. Da bei dem zuerst beschriebenen Verfahren viel Zeit verloren ging, auch durch das Hin- und Herschieben die Platten leicht wellig wurden, so benützt dieser zwei übereinander verschiebbare, sehr dünne Streckplatten, die abwechselnd über einander hinweg von dem Streck- in den Kühllofen und umgekehrt geschoben werden. Man bringt zuerst den Cylinder auf die Platte, welche sich gerade im Streckofen befindet, plättet und schiebt in den Kühllofen, lässt abkühlen und stellt die Tafel aufrecht. Während letztere noch auf der Platte im Kühllofen liegt, wird auf die zweite Platte, welche sich mittlerweile im Streckofen befindet, ein zweiter Cylinder gebracht, geplättet u. s. f.

Um das lästige Hinüberschieben der Platten aus dem Streck- in den Kühllofen zu umgehen hat man, zuerst auf französischen Hütten, versucht sog. Kühlwagen anzuwenden, die auf Schienen laufen und allmählich von dem heissem nach dem kalten Theile des Kühlkanales geschoben

werden können, den sie völlig erkaltet verlassen. Ein derartiger Ofen ist von CHANCE (41) construiert: Streckstein und Kühlstein ruhen auf niederen Wagen und lassen sich auf zwei parallelen Geleisen neben einander herschieben, während in dem seitlich angebrachten Kühlkanal grosse, eiserne, gedeckte Kühlwagen allmählich nach dem kälteren Theil des Kühlkanals vorrücken. Man giebt nun einen Cylinder auf den durch seitliche Feuerung geheizten Streckstein, breitet ihn in bekannter Weise aus und stösst dann den Wagen soweit in den kühleren Theil des Ofens hinein, bis er genau neben den Wagen mit dem Kühlstein zu liegen kommt. Dort führt ein Arbeiter mit einer Krücke die Tafel vom Streck- auf den Kühlstein über. Während nun der Wagen mit dem Streckstein in seine erste Position zurückgeht und mit einem zweiten Cylinder beladen wird, gelangt der Wagen mit dem Kühlstein und der darauf liegenden Platte immer weiter vorwärts in die kühleren Theile des Ofens, bis er dicht neben dem Kühlwagen steht. Inzwischen ist die Tafel so weit erstarrt, dass sie mit einer Gabel auf den Kühlwagen gehoben und dort aufgerichtet werden kann. Dieses Spiel wiederholt sich bis der ganze Kühlwagen mit Scheiben gefüllt ist. Es wird dann ein leerer Kühlwagen zur Aufnahme neuer Tafeln nachgeschoben, während sich der gefüllte immermehr dem Ausgang des Kühlkanals nähert. Sind so viele Kühlwagen nachgeschoben, dass der ganze Kühlkanal mit Wagen gefüllt und der zuerst beladene Wagen am Ende des Kühlkanals angekommen ist, so ist dieser soweit abgekühlt, dass er sofort entleert werden kann. Wie man sieht, gestattet dieser CHANCE'sche Ofen continuirlichen Betrieb. Neuerdings werden übrigens diese Strecköfen, deren es noch eine grosse Anzahl von Constructionen giebt, ebenfalls mit Gasfeuerung geheizt.

Die gekühlten Tafeln werden dann zerschnitten, wozu man sich meist noch der Glaserdiamanten bedient; einige verwenden zum Schneiden des Glases wohl auch das LEGRADY'sche Rädchen (42), das aus glasharten Stahl besteht, doch soll sich dieser Apparat mehr für dicke Platten eignen.

Um gerieftes Fensterglas zu erhalten, bläst man die Walze in eine Form von Bronze oder Eisen, die innen cannelirt ist, oder man presst die noch weichen Platten zwischen zwei cannelirten Eisenplatten oder lässt sie durch gerippte, feucht gehaltene, hölzerne Walzen gehen.

Das gewölbte Fensterglas erhält man dadurch, dass man in gewünschter Grösse Scheiben schneidet, deren Seiten aber nicht gerade, sondern, der hernach zu bewirkenden Wölbung wegen, Segmente grosser Kreise sind. Man bringt dann die Scheiben in passend ausgehöhlte Formen, erweicht sie, drückt sie mittelst abgerundeter Streckkolben an die Form und lässt sie allmählich erkalten.

Die Herstellung von Glas-Glocken und -Stürzen geschieht auf gleiche Weise, wie die Herstellung von Walzenglas, da diese Glocken nichts anderes sind als der obere Theil der un-geöffneten Walze. Es muss nur darauf geachtet werden, dass der Abschluss des Cylinders nicht spitz, sondern flach ausfällt, was durch öfteres Erweichen und Einfallenlassen und Wiederaufblasen erreicht wird. Das Abschneiden der Glocken geschieht mittelst besonders gefasster Diamanten, die man auf der Innenseite des Cylinders rund um die Wand derselben herumführt.

Mondglas. Das Mondglas ist ebenfalls ein Tafelglas, seine Fabrikation, die hauptsächlich in England ausgeführt wird, ist aber der Schwierigkeit und der grossen Verluste wegen sehr zurückgegangen. Zur Herstellung von Mondglas bläst der Arbeiter zuerst eine Kugel. Diese wird angewärmt und die Pfeife darauf in schnelle Bewegung gesetzt, wodurch der Boden der Kugel glatt wird und eine runde Scheibe bildet. In der Mitte dieser Scheibe wird nun das Hefteisen, eine dünne, aber massive Eisenstange, mit Glasmasse angekittet und der Hals der Kugel von der Pfeife abgeschnitten. Der Rand der entstandenen Oeffnung wird nun angewärmt und mit einem Holzstück unter fortwährendem Drehen so erweitert, dass eine Glocke entsteht. Man erwärmt abermals, legt das Hefteisen horizontal auf eine andere Stange und dreht nun möglichst rasch. Durch die Centrifugalkraft dehnt sich der Rand der Glocke so aus, dass eine vollkommene Scheibe entsteht, die nur in der Mitte, wo das Hefteisen sitzt, dicker ist, sonst aber ziemlich gleiche Wandstärke hat. Die Scheibe wird nun auf eine Schicht heisser Asche gelegt, das Hefteisen abgesprengt, und die Scheibe im Kühllofen gekühlt. Darnach wird die Scheibe zerschnitten und da man genöthigt ist den mittleren dicken Theil (Ochsenauge) zu entfernen, so erhält man zwei halbmondförmige Scheiben, woher dieses Glas seinen Namen hat. Beim Zerschneiden dieses Glases in regelmässige Scheiben entsteht natürlich eine grosse Menge Abfall

und deshalb ist die Herstellung bedeutend kostspieliger als von Walzenglas. Die abfallenden Ochsenaugen dienen übrigens in Blei gefasst hie und da als Fenster.

Spiegelglas. Glasspiegel wurden wahrscheinlich zuerst im 13. Jahrhundert hergestellt, bis dahin waren wie im Alterthum nur Metallspiegel benutzt worden. Diese ältesten Glasspiegel waren übrigens alle gewölbt und bildeten Kugelabschnitte von einer geblasenen grossen Glaskugel, die man, so lange sie heiss war, innen mit einer dünnen Schicht eines Gemisches von Blei und Spiessglanz überzogen hatte. Ebene, amalgamirte Spiegel scheinen erst im 15. Jahrhundert von Murano aus in Verkehr gebracht worden zu sein. Früher wurde das Spiegelglas allgemein als Walzenglas hergestellt, man erhielt auf diese Weise aber keine vollkommen glatten Platten und desswegen gaben diese Spiegel auch verzerrte Bilder. In ein neues Stadium trat die Spiegelfabrikation als LOUIS LUCAS DE NEHOU im Jahre 1688 vorschlug das Glas zu giessen und zu walzen und diese Methode hat denn auch die ältere Methode der Herstellung geblasener Scheiben völlig verdrängt.

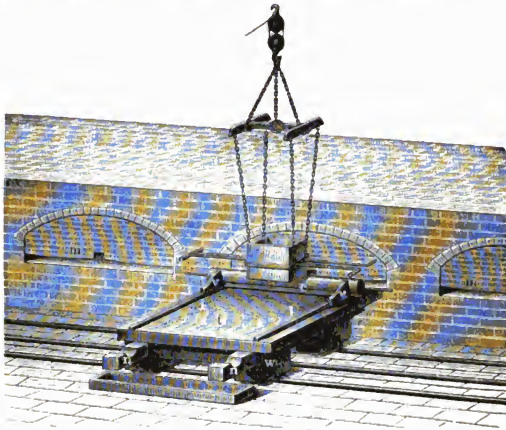
Das Prinzip der modernen Giesserei besteht darin, dass die geschmolzene Glasmasse mit dem Schmelzhafen aus dem Schmelzraum herausgenommen, auf einer ebenen Platte ausgegossen und die noch weiche Masse mit einer Walze ausgebreitet wird. Da die Dicke der Spiegel ein sehr weisses Glas erfordert, so wäre Kali-Kalkglas wegen seiner Farblosigkeit dem Natronglase vorzuziehen. Dr. aber letzteres leichter schmilzt und sich deshalb besser läutern und giessen lässt, so wird dieses verwendet. Man muss aber dann auf grösstmögliche Reinheit der Rohmaterialien sehen. Mittlere Spiegelplatten schwanken in der Dicke zwischen 5 und 12 Millim., grosse Platten erreichen eine Stärke von 13 und mehr Millimeter. Die Dicke der Spiegel erhöht die Gefahr, Fehler in das Glas zu bekommen und da diese Fehler sich erst nach einer ziemlich weit vorgeschrittenen und kostspieligen Art der Bearbeitung zeigen, so wendet man möglichst leicht schmelzbares, also alkalireiches Natronglas an. Seitdem Glaubersalzgläser erschmolzen werden, konnte man auch in den Glassätzen für Spiegelglas eine Aenderung eintreten lassen, insofern man den Sätzen mehr Kalk zufügen konnte.

Im Nachstehenden sind einige Sätze für Soda- und Glaubersalzgläser mitgetheilt:

	Sodaglas [nach PELOUZE (42)]	Glaubersalzglas [nach PELOUZE u. JÄCKEL (44)]	
Sand	100	100	100
Kalkstein	34·5	37	38·4
Soda	17·2	—	—
Glaubersalz	—	37	38·4
Kohle	—	2·5	2·5
Arsenik	—	—	3·8

Der Spiegelgussöfen enthält gewöhnlich 10—12 Glashäfen, ausserdem viereckige Wannen zum Läutern des Glases. Da jede Wanne die ganze zu einem Spiegelguss nöthige Menge Glas muss aufnehmen können, so hat man Wannen verschiedener Grösse. Die Wannen tragen ringsherum einen Einschnitt, damit sie mit der Zange sicher gefasst werden können. Während das Glas im Ofen schmilzt und lautert, werden während 5—6 Stunden der Kühlöfen und die Giessplatte vorgewärmt. Die Giessplatten oder Tafeln waren früher aus Bronze, werden jedoch jetzt aus Gusseisen angefertigt, sie haben eine Dicke von 20—25 Centim. Die übrigen Grössenverhältnisse variiren selbstverständlich nach der Grösse der Spiegel, die man herzustellen beabsichtigt, es werden aber Platten von 5—6 Meter Länge und 3—3·5 Meter Breite hergestellt, deren Gewicht 3500 Kgrm. und mehr beträgt. Die Giessplatte, welche vollkommen eben sein muss, ruht auf einem starken Gestell, dessen Füsse mit Rollen versehen sind, die auf Schienen laufen, um die Tafel

nach dem Kühllofen fahren zu können. Die Dicke des Spiegels wird durch bronzene oder eiserne Leisten bestimmt, die so lang wie die Tafel sind. Die Höhe derselben richtet sich nach der Dicke des zu giessenden Spiegels. Ihre Entfernung giebt die Breite des Spiegels. Um die auf der Platte zwischen den Leisten ausgegossene Glasmasse gleichmässig auszubreiten, dient eine Walze aus Gusseisen oder Bronze, die auf den Leisten rollt und also so lang wie die Giesstafel breit ist. Ihr Durchmesser beträgt 140—160 Centim. und ihr Gewicht variirt zwischen 1000—1500 Kgrm, sie muss auf ihrer Oberfläche vollkommen frei von Unebenheiten sein. Die Bewegung der Walze wird bewirkt durch an ihrer Achse sitzende Griffe. In der beigegebenen Figur stellen *t* die Giesstafel, *ll* die Leisten, *r* die Walze, *vv* die Vorhalteisen



(Ch. 143.)

oder Coulissen, welche vor der Walze her über die Leisten gleiten, *w* das Gestell und *n* den sogen. Walzenbock dar, in den die Walze fällt, wenn sie über die Giesstafel geglitten ist, *m* ist der Kühllofen.

Ist die Giesswanne aus dem Ofen gezogen, so wird sie auf einen Wagen gestellt, schnell zur Giesstafel gefahren, mit der Giesshafenzange gefasst und mittelst eines Krahmens über die Giesstafel gebracht. Ist die Wanne genügend gereinigt, so wird sie mit Hilfe der Giesshakenzange gereinigt und ihr Inhalt über die Giesstafel ausgegossen. Sofort hinter der Giesswanne wird die Walze in Bewegung gesetzt, sie vertheilt gleichmässig das Glas und streift das überflüssige Glas vor sich her in einen Trog mit Wasser. Auf diese Weise entsteht also zwischen Platte, Walze und Leisten eine vollkommen ebene Glastafel von der Dicke der Leisten. Die Walze wird auf den Bock gelegt, die Leisten werden weggenommen und an den Rändern der Tafel die Nähte abgeschlagen und die Tafel in den Kühllofen gebracht. Diese Kühllofen haben gewöhnlich drei Einschieböffnungen, vollkommen ebene Sohle, die mit feinem Sand bedeckt ist und vermögen mehrere Glastafeln aufzunehmen. Der Kühllofen muss auf dunkle Rothglut erhitzt sein, wenn die Tafeln eingebracht werden. Ist er völlig gefüllt, so werden die Oeffnungen zugemauert und der Ofen wird während mehrerer Tage der Abkühlung überlassen. Sowie die Giesstafel leer geworden ist, wird sofort mit einem zweiten Guss begonnen, doch giess man nicht mehr als sechs Tafeln hinter einander, um zu starke Erhitzung der Platte zu vermeiden.

So wie die Glasplatten aus dem Kühllofen kommen, werden sie genau untersucht, die fehlerlosen mit dem Diamanten bloß an den Seiten zugeschnitten, die fehlerhaften aber derart zerschnitten, dass möglichst grosse Theilstücke erhalten werden.

Man hat in neuerer Zeit einige Verbesserungen in mechanischer Hinsicht bei der Spiegelglasfabrikation vorgenommen, die von PELIGOT (45) beschrieben worden sind, im Wesentlichen ist jedoch dadurch an der beschriebenen Art der Spiegelglasfabrikation nichts geändert.

Das Schleifen der zugeschnittenen Spiegelglastafeln wurde früher mit der Hand ausgeführt, in neuerer Zeit verwendet man auch hierzu Maschinenkraft. Die Tafel wird mit Gyps auf einen Tisch aufgekittet, als Schleifplatte verwendet man eine kleinere in einen eisernen Rahmen eingespannte Tafel. Zwischen beide Platten giebt man gröberen Sand und Wasser und setzt nun die Schleifplatte in Bewegung; man wendet nach und nach immer feineren Sand und schliesslich Schmiergel ebenfalls in immer grösserer Feinheit an. Sind beide Tafeln auf ihrer einen Seite vollständig geschliffen, so werden sie umgedreht und die gleiche Manipulation auf der anderen Seite vorgenommen. Nach dem Schleifen sind die Tafeln noch matt und sie müssen, um den nöthigen Glanz zu erhalten, polirt werden. Zum Poliren bedient man sich eines mit Filz überzogenen Brettes, welches auf der Glassplatte herumbewegt wird, und als Polirpulver verwendet man meist Colcothar oder Eisenoxyd (caput mortuum). Man setzt das Poliren solange fort, bis eine gleichmässig glänzende Oberfläche erhalten ist und wäscht die Tafel dann mit ganz verdünnter Salzsäure ab, um Reste von Polirroth wegzunehmen. Sowohl die Vorrichtungen zum Schleifen als auch zum Poliren werden jetzt meist durch Maschinenkraft in Bewegung gesetzt.

Des Belegen der Spiegel mit Zinnamalgam geschieht wie folgt: Es wird ein Blatt Zinnfolie auf einem vollkommen ebenen mit einer Kante versehenen Tisch z. B. einer Marmorplatte mittelst einer Bürste glatt ausgebreitet, darauf etwas Quecksilber mit einem wollenen Lappen gleichmässig auf dem ganzen Staniolblatte verrieben und hierauf eine etwa 1 Centim. hohe Schicht Quecksilber aufgegossen. Alsdann schiebt man die Spiegeltafel zwischen Quecksilber und der unterliegenden Zinnamalgamschicht von der einen Seite herein. Wenn die Tafel genau über dem Amalgambblatt liegt wird der Tisch allmählich geneigt, sodass das überschüssige Quecksilber abfließt. Gleichzeitig belastet man die Glastafel mit Gewichten, sodass sie fest an das amalgamirte Zinn angedrückt wird und letzteres beim Aufheben der Tafel an dieser haften bleibt. Man lässt den Spiegel, um Reste von Quecksilber noch abtropfen zu lassen, einige Zeit aufrecht stehen.

Silberspiegel. Da das Belegen der Spiegel mit Amalgam mancherlei Missstände im Gefolge hat, insbesondere auch die Arbeiter durch die Quecksilberdämpfe geschädigt werden, so hat man Versuche gemacht, Spiegel durch Versilberung von Glastafeln herzustellen. Derartige Spiegel haben ausserdem den Vortheil heller und klarer zu sein als mit Amalgam belegte. Die erste in grösserem Maasstabe angewendete Methode rührt von LIEBIG (46) her: 10 Grm. salpetersaures Silber werden in 200 Cbcm. Wasser gelöst und mit Salmiaklösung übersättigt, sodass der zu Anfang entstandene Niederschlag sich wieder löst. Hierzu kommen 450 Cbcm. Kalilauge (spec. Gew. 1.050) und 450 Cbcm. Natronlauge (spec. Gew. 1.035). Das Ganze wird auf 1450 Cbcm. verdünnt, soviel verdünnte Höllesteinlösung zugesetzt, dass ein bleibender grauer Niederschlag entsteht und dann auf $1\frac{1}{2}$ Liter verdünnt. Bei ihrer Verwendung muss diese Flüssigkeit noch mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ ihres Volumens einer Milchzuckerlösung in der Stärke von 1:10 vermischt werden, wodurch Reduction und Ausscheidung von metallischem Silber erfolgt. In diese Flüssigkeit hängt man den Spiegel so ein, dass seine Rückseite die Flüssigkeit berührt; nach einiger Zeit hat sich ein festhaftender glänzender

Silberspiegel auf dem Glase niedergeschlagen. Man darf nicht versäumen vor dem Eingehen ins Bad die zu versilbernde Fläche gründlich zu reinigen.

Ein dem LIEBIG'schen ähnliches Recept, das ebenfalls sehr gute Resultate geben soll, ist von MARTIN (47) angegeben. Ausserdem sind noch andere Versilberungsmittel vorgeschlagen worden, so z. B. weinsaures Silberoxyd-Ammoniak von FARADAY (48) oder Aldehyd-Ammoniak von SIEMENS (49) etc.

Platinspiegel. An Stelle von Silber hat man auch Platin in dünner Schicht auf dem Spiegelglas niedergeschlagen, jedoch sind die so hergestellten Spiegel nicht so hell wie Silberspiegel. JOUGLET (50) beschreibt dieses Verfahren folgendermaassen: 100 Grm. Platin werden in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und das zurückbleibende Platinchlorid mit 1400 Grm. Lavendelöl in kleinen Portionen zerrieben. Nach achttägigem Stehen wird decantirt und nach weiteren 6 Tagen filtrirt. Die klare Flüssigkeit wird mit 25 Grm. Bleiglätte, 25 Grm. borsaurom Blei und 8—10 Grm. Lavendelöl möglichst innig vermengt, und die erhaltene Masse gleichmässig auf die Glasstafel aufgestrichen. Nach dem der Aufstrich getrocknet ist, glüht man die Platte in einer Muffel, wobei Platin reducirt und als glänzender Ueberzug abgeschieden wird.

Goldspiegel. In analoger Weise wie man Spiegelglas versilbert und platinirt kann man es auch vergolden. Ein derartiges Verfahren ist von BOETTGER (51) ausgearbeitet worden: 1. 1 Grm. Feingold wird in Königswasser gelöst, die Säure weggedampft und der Rückstand in 120 Cbcm. destillirtem Wasser gelöst, 2. 6 Grm. Aetznatron in 100 Cbcm. Wasser, 3. 2 Grm. Stärkezucker in 24 Cbcm. Wasser gelöst, dazu 24 Cbcm. Alkohol von 80% und 24 Cbcm. käuflichen Aldehyd vom spec. Gew. 0.870. Zur Vergoldung mischt man 4 Volumina der Lösung No. 1, 1 Volumen von No. 2 und $\frac{1}{8}$ Volumen von No. 3 rasch untereinander und taucht die Glasplatte soweit ein, dass nur eine Seite benetzt wird. Nach 5 Minuten ist die Vergoldung beendet.

Derartige vergoldete Gläser werden bei Sonnenbeobachtungen verwendet um die Wirkung der Sonnenstrahlen auf die Augen abzuschwächen (52). In neuerer Zeit hat man auch versucht Spiegel zu optischen Zwecken dadurch herzustellen, dass man Edelmetalle mit Hilfe des elektrischen Stromes verdampfte und auf Glasflächen sich wieder verdichten liess (53).

Hohlglas. Man unterscheidet drei Arten von Hohlglas: Grün- oder Bou-teillenglas, halbweisses Hohlglas und Weisshohlglas. Nachstehend geben wir einige Glassätze für diese Hohlgläser:

	Grünglas		halbweisses		weisses Hohlglas	
	1000	100	100	100	100	100
Sand . . .	—	—	—	—	—	—
Schwerspath .	1200	—	—	—	—	—
Glaubersalz .	320	25	—	—	44	—
Kohle . . .	115	—	—	—	3	—
Kaolin . . .	48	—	—	—	—	—
Kalkstein . .	19	34	—	17	16	20
Basalt . . .	—	5	—	—	—	—
Soda	—	—	100	—	—	—
Braunstein .	—	—	$\frac{1}{2}$ —1	$\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$	—	0.04
Glasscherben .	—	—	100	—	20—100	—
Potasche . .	—	—	—	30—35	—	50
Asche . . .	—	—	—	100—120	—	—
Salpeter . .	—	—	—	—	—	1.7

Da das Grünglas zu möglichst billigem Preise hergestellt werden soll, so verwendet der Fabrikant natürlich auch thunlichst billige Rohmaterialien. Man nimmt gewöhnlichen, also eisenhaltigen Sand, Basalt und ähnliche Silikat-Gesteine oder wohl auch Schlacken. Dessungeachtet muss aber auch bei diesem Glase auf eine richtige Zusammensetzung gesehen werden, damit das zu Flaschen verwendete Glas die nöthige Widerstandsfähigkeit, z. B. gegen die Säure des Weines, hat. Bei der Verfertigung des Hohlglases ist wieder das Hauptwerkzeug die Pfeife und gleicht die Hohlglabrikation im Anfange vollkommen der Ausarbeitung des Walzenglases. Soll z. B. eine Flasche verfertigt werden, so wird zuerst an der Pfeife eine kleine Birne geblasen, diese auf dem Marbel bearbeitet und nach dem Wiederanwärmen in eine cylindrische Form gesteckt, in welche ein Strohhalm gelegt war, der beim Einbringen des heissen Glases sofort verbrennt, das Glas mit Russ überzieht und dadurch ein Anhaften der Form verhindert. Unter beständigem Drehen wird der Bauch der Flasche aufgeblasen, der sich den Wänden anpasst, während der wenig erwärmte Flaschenhals unverändert bleibt. Man nimmt die Flasche aus der Form, stellt die Pfeife mit dem Mundstück nach unten auf die Erde und drückt den noch weichen Flaschenboden nach innen ein, wodurch die bekannte Einwölbung der Flaschenböden erzeugt wird. Mit etwas Glasmasse befestigt man nun aussen in der Mitte dieser Ausbauchung das sogen. Hefteisen, ein mit Knopf versehener Eisenstock, an der Flasche, sprengt sie von der Pfeife ab, erwärmt den Flaschenhals um die Bruchkanten abzurunden und legt mit Hilfe des Fadeneisens um den oberen Rand des Halses einen Glasfaden, wodurch die bekannte Wulst entsteht. Darnach wird die Flasche in den Kühlöfen gebracht und dort das Hefteisen mit einem kurzen Schlag von der Flasche getrennt. Es bleibt in der Mitte des Flaschenbodens deshalb eine rauhe Stelle zurück, die der Nabel heisst. In neuerer Zeit setzt man, um bessere Böden zu erzielen in die Form den gusseisernen sogen. Patentboden ein, der eine halbkugelförmige Gestalt hat und es ermöglicht, die weitläufigen Operationen zur Formung des Bodens zu umgehen. Das Kühlen der Flaschen wurde früher in Nebenöfen vorgenommen, jetzt bedient man sich besonderer Flaschenkühlöfen. Es sind dies niedergewölbte Flammöfen, die gleichmässig auf einer Temperatur von 300—350° gehalten werden, so dass das Glas nicht wieder erweichen kann. Flaschen, welche moussirende Getränke aufnehmen sollen, müssen überall gleich stark im Glas und besonders gut abgekühlt sein, dieselben werden häufig besonderen Druckproben durch Einpumpen von Wasser unterworfen und bis auf 12 Atmosphären gepresst.

Säureballons werden aus demselben Glase und auch nach gleicher Methode wie Flaschen hergestellt. Nur dass ihrer Grösse wegen der Bläser von vornherein einen grösseren Posten Glas an die Pfeife nimmt. Da jedoch die Lungen des Bläfers nicht ausreichen, um den Ballon auf richtige Grösse aufzublasen, nimmt derselbe etwas Wasser in den Mund und bläst dies durch die Pfeife in den Ballon, gleichzeitig mit dem Daumen das Mundstück verschliessend. Der gebildete Wasserdampf bläst dann den Ballon auf.

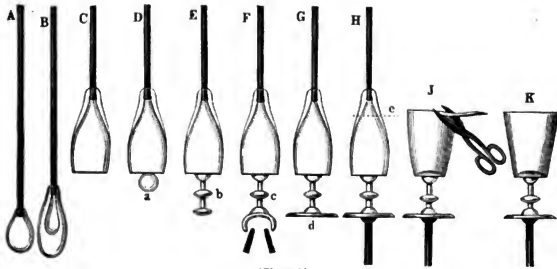
Die Herstellung des halbweissen Hohlglases ist genau die gleiche wie des Grünglases. Da aber bei diesem Glase auf möglichst geringe Färbung und auf sehr grosse Widerstandsfähigkeit gesehen wird, so muss selbstverständlich auf viel grössere Reinheit der Schmelzmaterialien gesehen, auch dem Läuterungsprocesse grössere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Aus halbweissem Hohlglas werden die in den Laboratorien gebräuchlichen Glasgefässe, wie z. B. Re-

torten, Kochkolben, Rollflaschen etc. hergestellt. Um eine Retorte herzustellen nimmt der Bläser zunächst ein genügendes Quantum Glas an die Pfeife und bläst den Hals der Retorte, dem durch Schwenken und Rollen auf dem Marbel die nöthige Form gegeben wird. Dann wärmt man das vordere dicke Stück wieder an und nun wird, indem der Glasbläser die Pfeife schräg über seinen Kopf hält, der Bauch der Retorte geblasen, der sich durch sein Eigengewicht herunter senkt, wodurch die Einknickung an einer Seite entsteht. Beim Blasen von Kochkolben mit langem Halse wird zuerst der Bauch geblasen und sofort die Pfeife zugehalten, damit die eingeblasene Luft nicht entweichen kann, dann schwenkt der Bläser die Pfeife im Kreise über seinen Kopf, so lange bis in Folge der Wirkung der Centrifugalkraft der Hals genügende Länge erreicht hat; durch Aufdrücken auf den Marbel wird schliesslich der flache Boden des Kolbens gebildet und der Kolben von der Pfeife abgesprengt. Roll- und Medicinflaschen, ebenso Lampencylinder werden in Formen geblasen. Die Lampencylinder kommen aus der Form an der einen Seite mit einem Boden verschlossen, dieser Boden wird abgesprengt und die Kante des Cylinders abgeschliffen. Es ist selbstverständlich, dass gerade bei diesen, häufigen und grellen Temperaturwechseln ausgesetzten Gegenständen, auf vorzügliche Kühlung gehalten werden muss.

Die Fabrikation des Weisshohlglases unterscheidet sich in nichts Wesentlichem von der der beiden vorher besprochenen. Da von diesem Glase vollständige Farblosigkeit und grosser Glanz gefordert wird, dasselbe auch ganz frei von Blasen, Schlieren oder Knoten sein soll, so muss schon auf die Herstellung des Gemenges die grösstmögliche Sorgfalt verwendet werden und dürfen nur völlig reine, insbesondere eisenfreie Schmelzmaterialien angewendet werden. Dessenwegen wird in dem Gemenge für Weisshohlglas nur gereinigter (mit Salzsäure und Wasser gewaschener) Sand oder Quarz verwendet und finden stets Entfärbungsmittel Verwendung. Die Weisshohlgläser sind gewöhnlich arm an Kalk, haben dagegen einen ziemlich hohen Gehalt an Kieselsäure. Nach dem Gehalt an Alkali können die Weisshohlgläser in Natrongläser, Natron-Kali- und Kaligläser eingetheilt werden. Die Kaligläser, hauptsächlich in Böhmen gefertigt, stellen das beste Weisshohlglas dar und führen den Namen Krystall-Glas, die Natron-Kali-Gläser werden als halbirtes Glas oder Halbkryrstall bezeichnet. Das Krystallglas zeichnet sich durch Schwerschmelzbarkeit, Härte, Glanz und völlige Farblosigkeit aus. Es wird insbesondere zu besseren Trinkgläsern, Karaffen und ähnlichen Gegenständen, dann auch zu optischen Zwecken und endlich zur Herstellung der in den Laboratorien vielgebrauchten schwer schmelzbaren Röhren verwendet.

Die aus Weisshohlglas hergestellten Fabrikate z. B. Trink- und Kelchgläser können nicht allein mittelst der Pfeife hergestellt werden, sie müssen, nachdem sie erblasen sind, auf dem sogen. Glasmacherstuhle vollendet werden. Es ist dies eine hölzerne Bank, auf der erhöht zwei Querleisten angebracht sind, auf welchen die Pfeife ruht. Auf dem Stuhle werden die Gläser »aufgetrieben«, d. h. es wird mit einem flachen Eisen ihrer oberen Oeffnung die gewünschte Weite gegeben, der Rand wird mit der Scheere beschnitten. Auch werden auf dem Stuhle die Füsse an Kelchgläser angesetzt. Alle derartigen Arbeiten werden unter dem gemeinsamen Namen Stuhlarbeit zusammengefasst.

Die nachstehende Figur, welche ohne Weiteres verständlich sein dürfte, zeigt die Herstellung eines Kelchglases.

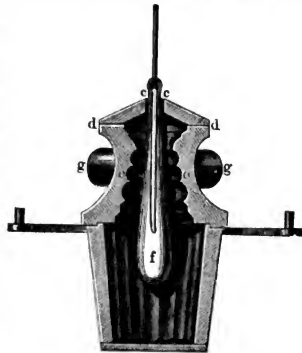


(Ch. 144.)

In neuerer Zeit wendet man statt der Stuhlarbeit, um rascher und billiger arbeiten zu können, die sogen. Formarbeit an, bei der, analog der Herstellung von Bouteillen, der betreffende Gegenstand in einer Form geblasen wird. Auf diese Weise hergestellte Gegenstände haben indess nicht die glatte Oberfläche, die scharfen Kanten und den lebhaften Glanz, wie solches mittelst Stuhlarbeit erreicht werden kann. Die Formen sind aus Gusseisen hergestellt und meistens zerlegbar, sie werden innen mit Colophoniumpulver bestreut um ein Anhaften des Glases zu verhindern. Soll ein Gegenstand in der Form geblasen werden so wird die Pfeife mit daran hängendem Glas eingeführt, die Form geschlossen und nun kräftig Luft eingeblasen, sodass sich die Glassmasse in die Vertiefungen der Form einfügt. Da indess diese Arbeit für die Glasbläser sehr anstrengend ist, benutzt man neuerding kleine Luftpumpen zum Eindrücken der Luft, welche auf das Mundstück der Pfeife aufgeschraubt werden können (58).

Die nachfolgende Figur zeigt die Form einer mittelst Formarbeit herzustellen Karaffe in dem Moment, wo eben die Pfeife mit dem Glase eingeführt und die Form luftdicht verschlossen wurde.

Es giebt dann noch eine Combination von Stuhlformarbeit, welche besonders bei Herstellung von Glasservicen, Fruchtschalen und ähnlichen Artikeln verwendet wird. Diese werden zuerst in einer Form geblasen und erhalten ihre Vollendung dann auf dem Stuhle. Bei der Anfertigung solcher Gegenstände ist es wünschenswerth, dass das Innere rund bleibt und nicht die Umrisse der äusseren Form erkennen lässt. Um dies zu erreichen wird das Glas zuerst bauchig aufgeblasen, wie bei einer Flasche und dann durch Eintauchen in heisse Glasschicht überzogen. Erst jetzt geht man in die Form und bläst völlig auf. Dabei passt sich das weiche äussere Glas der Form an, während der innere Theil, weil nicht mehr so flüssig, seine runde Form behält.



(Ch. 145.)

Bleihaltige Gläser: Bleikrystall. Dieses Glas ist seiner Zusammensetzung nach ein Blei-Kaliglas und kann als Doppelsilicat von kieselsaurem Kali und Blei betrachtet werden. Das kieselsaure Blei ist an und für sich gelb gefärbt, es verschwindet diese Färbung aber, wenn es mit genügenden Mengen von Kalisilicat zusammen geschmolzen wird. Statt Bleioxyd kann auch Wismuthoxyd verwendet werden, doch ist dessen Gebrauch im Grossen zu theuer, dagegen sind schon öfter Gläser hergestellt worden, die an Stelle von Blei, Zink enthalten. Der reine Bleikrystall ist absolut farblos und hat ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen als bleifreie Gläser. Zu seiner Herstellung ist die Benutzung vollständig reiner, insbesondere eisen- und manganfreier Schmelzmaterialien unerlässlich. Ebenso ist auf Herstellung des Gemenges, sowie auf den Schmelz- und Läuterungsprocess die grösste Sorgfalt zu verwenden. Früher hat man zur Erschmelzung des Bleikrystalles, um Reduction von Blei zu vermeiden, stets geschlossene Häfen angewendet, jetzt können, bei Anwendung der SIEMENS'schen Gasheizung, auch offene Häfen verwendet werden.

Im Folgenden geben wir einige Glassätze für Bleikrystall:

Sand . . .	300	300	100
Mennige . .	200	215	70
Pottasche .	100	110	30
Salpeter . .	—	10	—
Borax . . .	—	10	—
Glasscherben	300	—	—

Die Verarbeitung des Bleikrystalles ist ganz analog der des Hohlglases. Der Bleikrystall schmilzt zwar leichter als Hohlglas, wird aber doch nie so dünnflüssig wie dieses, wesswegen aus ihm geblasene Gegenstände niemals so scharfe Ecken haben, wie solche aus Hohlglas; auch erkaltet der Bleikrystall zu rasch. Dagegen eignet sich der Bleikrystall, wie kein bleifreies Glas, wegen seiner Weichheit und seines starken Lichtbrechungsvermögens zum Schleifen. Zu dem Zwecke wird das Glas von dem Schleifer gegen kantige, scharfe oder abgestumpfte Scheiben, die auf einer rasch rotirenden Welle sitzen gedrückt. Die Scheiben sowohl wie die verwendeten Schleifpulver sind in den verschiedenen Perioden sehr verschieden. Man beginnt das sogen. Rauhschleifen mit einer Eisenscheibe und mit Sand und Wasser; zum Einschleifen wird eine Sandsteinscheibe angewendet, dann werden die Gläser polirt mit einer Holzscheibe und Bimsstein und schliesslich unter Benutzung einer Korkscheibe und Zinnscheibe als Schleifpulver.

Wird Bleikrystall mit einem Alkali-Kalkglas zusammengeschmolzen, so entsteht der sogen. Halbkristall, also ein Blei-Kalk-Alkaliglas. Derselbe wird nur auf geringeres Hohlglas und auf Pressglas verarbeitet.

Flint- und Crown-Glas (optische Gläser). Das Flintglas ist ein bleihaltiges, dagegen das Crown-Glas ein bleifreies Glas. Die zu optischen Zwecken dienenden Linsen sind combinirt aus beiden Glassorten. Das Flintglas hat zwar ein sehr bedeutendes Lichtbrechungsvermögen, es bricht die verschiedenen Lichtstrahlen aber verschieden stark und Linsen, welche allein aus diesem Glase hergestellt sind, erzeugen deshalb an den Rändern gefärbte Bilder, wodurch die Schärfe des Bildes wesentlich beeinträchtigt wird. Dieser Uebelstand kann gehoben werden, wenn mit der Flint- eine Crown Glaslinse verbunden wird, man erhält dadurch ein achromatisches Linsenpaar.

Die Sätze für Flintglas sind ausserordentlich wechselnde, da bei deren Her-

stellung die optische Verwendung des herzustellenden Glases in Betracht zu ziehen ist:

	Flintglas		Crown Glas	
Sand	100	100	120	560
Mennige	128	106	—	—
Potasche	18	43	35	—
salpetersaures Blei	7	—	—	—
Kreide	—	—	15	63
Arsenik	—	—	1	3
Soda	—	—	20	203
Natronsalpeter . .	—	—	—	28

Die Fabrikation grosser, fehlerfreier, optischer Gläser ist auch heutzutage noch keine leichte Aufgabe, indessen ist es doch gelungen fehlerfreie Flintgläser mit einem Durchmesser von 83 Centim. sowie Crowngläser von 50 Centim. herzustellen.

Die Darstellung des Flintglases weicht einigermaassen von der anderer Gläser ab. Die Schmelze wird in einem Ofen erschmolzen, der nur einen gedeckten Tiegel enthält, welcher durch eine Thüre auf die Bank gebracht wird. Zu beiden Seiten der Bank befinden sich zwei Feuerungen, denen die Luft durch einen unter dem Ofen liegenden Canal zugeführt wird. Den Zug bewirken sechs niedere Schornsteine, die unter einem Blechmantel münden, der die Verbrennungsgase einem grossen Schornstein zuführt. In dem Glashafen ist ein Rührer angebracht, bestehend aus einem unerschmelzbaren Thoncyliner der in die Glasmasse taucht und einer daran befestigten eisernen Rührstange. Die Schmelzung wird in der Weise geleitet, dass man im Verlauf von etwa 10 Stunden die Charge nach und nach zugiebt und schmilzt und, wenn dies geschehen, rührt. Das Rühren wird in bestimmten Intervallen wiederholt, dann schwächt man das Feuer etwas (schürt kalt), um die Gasblasen entweichen zu lassen und erhitzt wieder und zwar so stark wie möglich, bis die Schmelze den höchsten Grad ihrer Dünnsflüssigkeit erreicht hat. Nun vermindert man den Luftzug, rührt aber fortwährend und so lange, bis das Glas dick zu werden beginnt. Man nimmt nun den Rührer heraus, verschliesst den Ofen dicht und lässt 8 Tage abkühlen. Nach dieser Zeit wird der Tiegel aus dem Ofen genommen; die Glasmasse bildet meist einen einzigen Block, der auf zwei Seiten angeschliffen wird, um fehlerhafte Stellen zu erkennen und darnach reine Stücke ausschneiden zu können. Diese Stücke werden nochmals bis zum Erweichen angewärmt, unter einer Presse in geeignete Bronzeformen gepresst und die so erhaltenen Linsen im Kühllofen gekühlt. Sie werden dann noch geschliffen und polirt.

Die Herstellung des Crownglases ist genau dieselbe wie die des Flintglases nur noch schwieriger wegen der erforderlichen grösseren Hitze. (Glassatz s. pag. 369.)

Aus bleihaltigem Glas werden meistens auch die Uhrgläser fabricirt. Zu ihrer Herstellung bläst man Glaskugeln von etwa 30 Centim. Durchmesser und schneidet aus ihnen die Uhrgläser heraus. Diese werden dann auf Thonformen gelegt, welche die Gestalt der Innenseite des Uhrglases haben und welche von den Gläsern soweit überragt werden, als nöthig ist, um den abwärts gebogenen Rand zu bilden. Man erwärmt nun in einer Muffel, wobei der die Form überragende Theil des Glases rascher weich wird, als der auf der Thonform aufliegende. So wie die Glasränder weich genug sind, nimmt man die Gläser aus dem Ofen und drückt einen passenden Hohlkegel aus Holz auf dieselben, der Rand wird auf

diese Weise nach abwärts gebogen und presst sich seitlich an die Thonform an. Der Rand wird dann noch polirt und die Kante abgeschliffen. Feinere Uhrgläser werden in der Mitte etwas eingeschliffen, und zeigen desshalb eine etwa 12 mm im Durchmesser betragende, nach Innen gewölbte concentrische Fläche. Solche Uhrgläser werden als Patent-Uhrgläser in den Handel gebracht.

Bleihaltiges Glas wird auch zur Herstellung sogen. Pressglases benutzt. Man giesst Glas in eine Metallform und presst dann mit Hilfe eines Hebels den Kern der Form in die flüssige Glassmasse hinein. Man entfernt den Kern erst wieder, wenn die Glassmasse soweit erstarrt ist, dass die Wand des Glasgefässes nicht mehr einsinken kann. Das Pressglas hat keine schöne Oberfläche, man vermeidet desshalb an Pressglasstücken grössere, glatte Flächen, bringt vielmehr reiche Ornamentirung an der Aussenseite an.

Glasröhren werden in der Weise dargestellt, dass ein Arbeiter an der Pfeife einen eiförmigen Hohlkörper bläst und ein anderer daran gegenüber der Pfeife, ein Hefteisen anbringt. Beide Arbeiter gehen nun in gerader Linie und entgegengesetzter Richtung auseinander und zwar so lange bis die Röhre den gewünschten Durchmesser hat. Man legt das Rohr noch weich auf Bretterunterlagen, damit es sich nicht verbiegt. Während des Ziehens der Röhren muss fortwährend Luft eingeblasen werden damit sich das Rohr nicht abflacht, auch ist es nothwendig das Glasrohr in gleichmässiger Drehung zu erhalten, um eine gleichmässige Kühlung zu erzielen.

Wird der an der Pfeife befestigte Glasposten vor dem Ausziehen nicht aufgeblasen, so erhält man statt Röhren massive Glasstäbe.

Die Glasperlen sind nichts weiter als gefärbte oder farblose Stücke von Glasröhren. Man sieht dies sehr deutlich an den langen Perlen, welche unter dem Namen Schmelzen bekannt sind. Sie werden einfach durch Zerschneiden von Glasröhren verschiedener Farbe erhalten. Auf die Fabrikation der sogen. Stickperlen wird grössere Sorgfalt verwendet. Dabei müssen zuerst ganz dünne Glasröhren ausgezogen werden, die über 100 Meter lang sind. Diese werden in etwa 1 Meter lange Stücke zerschnitten, nach ihrem Durchmesser sortirt und nach Art der Schmelzen, weiter in ganz kleine Stückchen zertheilt. Letztere erhitzt man in einer drehbaren eisernen Trommel mit Kalk- und Kohlenpulver, wodurch ein Zusammenschmelzen der einzelnen Perlen verhindert wird, solange bis sie rund geschmolzen sind. Kalk und Kohle werden nach dem Erkalten abgesiebt und die Perlen in geeigneter Weise, ebenfalls durch Sieben, nach ihrer Grösse sortirt. Die Stickperlenfabrication wird besonders in Murano betrieben.

Glaswolle. Werden Glasstäbe erweicht und sehr dünn ausgezogen, so erhält man einen Glasfaden, der ausserordentlich elastisch ist und sich wie Gespinnstfasern verspinnen lässt. Wird dieser Glasfaden z. B. mit einem heissen Eisen gekräuselt, so erhält man eine verfilzte Masse, die in ihrem Aeusseren der Watte sehr ähnlich ist und desswegen den Namen Glaswatte oder Glaswolle führt und welche in chemischen Laboratorien vielfach Verwendung findet.

Gefärbte Gläser. Man kann sowohl bleifreie wie bleihaltige Gläser färben, doch eignen sich Bleigläser besser zu dem erwähnten Zwecke. Die Färbung von Plan- und Hohlgläsern kann nach verschiedenen Methoden ausgeführt werden. Das Glas wird entweder in seiner ganzen Masse gefärbt indem man den Farbenzusatz mit der Glassmasse auf gewöhnliche Weise zusammenschmilzt oder aber es soll das Glas auf seiner inneren oder äusseren Seite nur mit einer dünnen Schicht gefärbten Glases überzogen werden, eine Operation welche man »Ueber-

fangen« des Glases nennt. Ueberfangglas kann nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Der Arbeiter taucht die Pfeife zuerst in geschmolzenes gefärbtes, dann in geschmolzenes farbloses Glas und bläst auf. Es wird auf diese Weise ein innen gefärbtes Hohlglas erhalten, das sich besonders zum Schleifen eignet, da immer nur vom farblosen Glase abgeschliffen wird, während der gefärbte Ueberzug überall gleich dick und gleich stark gefärbt bleibt. Sollen die Gläser nicht geschliffen werden, so kann man auch aussen gefärbtes Glas herstellen wenn die Pfeife in umgekehrter Reihenfolge in farbloses und gefärbtes Glas getaucht wird.

Nach der englischen Methode wird zuerst eine Hülle gefärbten Glases aufgeblasen, diese dann oben geöffnet, die Pfeife mit farblosem Glase eingeführt und dieses nun derart aufgeblasen, dass es sich gleichmässig an die gefärbte Hülle anlegt.

In Böhmen werden Stückchen gefärbten Glases an einem Eisenstab nahe zum Schmelzen erhitzt, dann auf der an der Pfeife befindlichen farblosen noch heissen Glasmasse gleichmässig vertheilt und schliesslich aufgeblasen.

Roths Glas kann dargestellt werden durch Zusatz von Kupferoxydul zur Schmelze. Man bedient sich hierzu gewöhnlich des Kupferhammerschlages, dem man zur Reduction des darin enthaltenen Kupferoxydes, welches Blaugrünfärbung hervorruft, etwas Russ oder Eisenfeile zusetzt. Man verwendet Kupferoxydulglas meist zum Ueberfangen, da es in ganzer Masse zu dunkel und undurchsichtig würde. Das schönste Roth erhält man jedoch mittelst Gold, das man in Form von Goldpurpur oder Goldchlorid der Glassmasse zusetzt.

Gelbes Glas erhält man durch Zusatz von Kohle oder besser von Antimonoxyd (Spiessglanz) zum Glase. Das schönste Gelb wird mit Silber erzielt: man überzieht den zu färbenden Gegenstand mit einer Mischung von Thon und Chlorsilber und erhitzt in einer Muffel. Es tritt dann das Silber in das Glas und ertheilt ihm die schöne gelbe Farbe. Grünlich gelb gefärbtes Glas gewinnt man durch einen Zusatz von Uranoxyd zur Glasschmelze.

Blaues Glas entsteht mittelst Kobaltoxyd oder Smalte. Grünes Glas liefern Zusätze von Chrom- oder Kupferoxyd. Ein geringeres Grün, wie es z. B. die Bouteillen zeigen, wird durch Eisenoxydul hervorgerufen.

Violettes Glas erhält man durch Zusatz von Manganoxyd, ein blaustichiges Violet durch Manganoxyd, dem man etwas Smalte zugesetzt hat.

Graues Glas, wie es zu den bekannten Schutzbrillen verwendet wird, erhält man durch gleichzeitige Anwendung von Braunstein, Eisenoxyd und Kupferoxyd; das Eisenoxyd kann aber auch durch Nickeloxyd ersetzt werden.

Das Milchglas kann dargestellt werden durch Zusatz von Knochenasche zu der farblosen Glasschmelze. Der phosphorsaure Kalk löst sich nicht in der Glasschmelze, bleibt vielmehr darin suspendirt und macht das Glas undurchsichtig. An Stelle von Knochenasche kann man auch Zinnoxid oder Baker-Guano nehmen. Ein sehr schönes Milchglas ist das sogen. Kryolithglas, welches durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Quarzsand und 1 Thl Kryolith nach BENRATH's Angabe (63) erhalten wird. Doch werden beim Zusammenschmelzen dieses Glases bedeutende Mengen von Fluorsilicium entwickelt, die nachtheilig auf Ofen- und Hafenmaterial wirken sollen. Um die Anwendung von Kryolith zu vermeiden, stellt KEMPNER (64) ein Gemisch von Flussspath und Feldspath, manchmal auch Schwerspath, dar und setzt dieses zur Mischung von Soda oder Potasche und Sand. TEDESCO (65) setzt zur Gewinnung von Milchglas der Glas-

mischung Alkalifluorid zu, das entweder aus kohlenurem Alkali und Fluorwasserstoff oder aus Alkalialuminat und Flusssäure gewonnen ist. Wird nach der ersten Methode dargestelltes Alkalifluorid benutzt, so setzt man dem Glasatz noch Thonerde zu.

Künstliche Edelsteine. Um Imitationen von Edelsteinen herzustellen, bedarf man einer äusserst reinen Glasmasse. Man stellt zu besagtem Zwecke eine eigene Glasmasse den sogen. Strass her, den man aus gepulvertem Bergkrystall, chemisch reinem kohlenurem Kali oder Aetzkali, Mennige, welche frei von Eisen, Kupfer und Mangan ist, sowie mehrmals umkrystallisirten Borax zusammenschmilzt. Die Materialien werden fein pulverisirt, gemengt und dann in hessischen oder Porzellan-Tiegeln zusammengeschmolzen. Nachstehender Glassatz eignet sich zur Gewinnung von Strass:

Bergkrystall	Mennige	Aetzkali	Borax	Arsenige Säure
300	462—470	163—168	18—22	0·5—1

Zur Imitation von Amethyst dienen als Färbmittel geringe Mengen Manganoxyd, Kobaltoxyd und Goldpurpur, für Smaragd wenig Kupferoxyd und Chromoxyd, für Rubin Manganoxyd, für Topas Zusatz von Spiessglanzglas mit ganz wenig Goldpurpur, für Saphir Beigabe von Smalte.

Emaille. Das Emailiren hat den Zweck, Metallgegenstände mittelst eines verschieden gefärbten, glasartigen Ueberzuges zu verziern, oder auch dieselben vor der Einwirkung der Luft oder anderer das Metall angreifender Agentien zu schützen. Soll blos ein weisser Ueberzug erzielt werden, so genügt einmaliges Auftragen und Aufschmelzen der Emaille, will man dagegen verschieden gefärbte Emaille darstellen, so schmilzt man zuerst einen weissen Grund auf und darüber erst die gefärbte Emaille, die natürlich leichter schmelzen muss als die weisse. Zur Herstellung der gewöhnlichen weissen Emaille wird gewöhnliches Krystallglas mit Zinnoxid und Bleioxid innig gemischt und zusammengeschmolzen. Das Gemisch von Zinnoxid und Bleioxid wird dadurch hergestellt, dass man eine Blei-Zinnlegirung an der Luft oxydirt. Die Zusammensetzung der zu oxydirenden Legirung ist wechselnd und schwankt zwischen 15 und 40 Thln. Zinn auf 85 resp. 60 Thle. Blei. Je weisser und undurchsichtiger eine Emaille sein soll, desto reicher muss sie an Zinnoxid sein, da jedoch durch viel Zinnoxid die Schmelzbarkeit der Emaille abnimmt, so hilft man sich durch Zusatz geringer Mengen Sand.

Mousselinglas. Dieses Glas hat seinen Namen von den Mousselin ähnlichen Zeichnungen, welche mittelst Emaille auf demselben hervorgebracht werden. Man schmilzt auf gewöhnlichem Tafelglas eine durch Zinnoxid getrübe Emaille oder eine Schicht gefritteten, leicht schmelzbaren Silicates auf, erhält im ersten Falle eine nur matte, im zweiten eine rauhe und undurchsichtige Musterung.

Aventurin. Der künstliche Aventurin ist ein von zahlreichen goldglänzenden krystallinischen Flittern durchsetztes Glas, das seines prächtigen Farbenspiels halber vielfach zu Schmuckgegenständen Verwendung findet. Man nimmt an, dass die Darstellung des Aventurin in Murano erfunden worden ist, doch wurde die Methode geheim gehalten und erst PETTENKOFER und HAUTEFEUILLE ist es gelungen die Verfahren anzugeben, welche dem venetianischen Aventurin wenigstens ähnliche Gläser liefern. Diese Bereitungsweisen beruhen darauf, dass mit Kupferoxyd gefärbte Glasschmelzen hergestellt werden, denen man metallisches Eisen zusetzt, wodurch eine Reduction und theilweise Ausscheidung des Kupfers bewirkt wird, welche in krystallinischem Zustande erfolgt. Desswegen ist möglichst

langsame Abkühlung Hauptbedingung für Erzielung eines schönen Aventurin-glases.

Irisirendes Glas. In neuerer Zeit kommen vielfach Luxusgegenstände aus Glas in den Handel, welche im auffallenden Lichte einen schönen Reflex in den Regenbogenfarben zeigen. Dieses sogen. irisirende Glas wird erhalten durch Aufstreichen einer Mischung von Harz, Lavendelöl und salpetersaurem Wismuth, dem noch etwas Goldjödür oder Cyangold zugefügt wurde, auf gewöhnliches Glas und Einbrennen dieses Ueberzuges in einer Muffel. Auch andere Metallsalze wirken irisirend.

Aetzen des Glases. Die Fähigkeit der Flusssäure, das Glas anzugreifen, benutzt man schon lange, um Zeichnungen in das Glas einzuätzen und zwar verwendet man die Flusssäure entweder in Dampfform oder als wässrige Lösung. Es wird das zu ätzende Glas mit einer der Einwirkung der Flusssäure widerstehenden Deckmasse, z. B. Wachs oder Paraffin, überzogen, die Zeichnung eingekritzelt und das bloßgelegte Glas mit Flusssäure behandelt. Nach vollzogener Aetzung entfernt man den Deckgrund mit einem entsprechenden Lösungsmittel. In neuerer Zeit wird auch ein mechanisches Aetzverfahren vielfach gebraucht, welches darin besteht, dass man mit Hilfe eines Luftstromes einen Sandstrahl gegen den zu ätzenden Gegenstand bläst. Auch hierbei werden Stellen des Glases, welche unangegriffen bleiben sollen, vor dem Aufblasen des Sandes mit Deckgrund versehen.

Hartglas. Das Hartglas (59) (elastisches Glas, Vulkanglas) ist im Jahre 1874 von DE LA BASTIE, und, wie es scheint, unabhängig davon auch von PIEPER erfunden worden. Das Verfahren von DE LA BASTIE besteht darin, dass die bereits fertig gestellten Glaswaaren nochmals auf mindestens Rothglut erhitzt und dann in einem etwa 300° warmen Bade (Oel, Paraffin, Glycerin) plötzlich abgekühlt werden. In dem Bade ist ein Geflecht aus Draht angebracht, auf das die Gegenstände beim Einbringen in das Bad gelegt werden. PIEPER benutzte zum Abschrecken seines Glases kein Bad, sondern bewirkt die Abkühlung durch Aufblasen von Luft oder Wasserdampf. Die auf diese Weise hergestellten Gläser zeigen eine bedeutende Härte, eine um Vieles stärkere Widerstandsfähigkeit gegen Stoss gegenüber gewöhnlichem Glas und sind wenig empfindlich gegen plötzliche Temperaturunterschiede. Trotz dieser entschiedenen Vorzüge hat sich das Hartglas eine weitere Verbreitung doch nicht erringen können, hauptsächlich wohl deshalb, weil es im Aeussern unansehnlich ist, sich nicht mit Diamant schneiden lässt, sondern, sowie es geritzt wird, explosionsartig in viele kleine Stückchen zerfährt und auch, wie in einzelnen Fällen, beobachtet worden ist, ohne nachweisbare äussere Ursache plötzlich mit starkem Knall in Stücke springt. Es ist unzweifelhaft, dass das Hartglas seine Eigenschaften Spannungserscheinungen verdankt, die ähnlich wie in den Glastränen durch die plötzliche Abkühlung hervorgerufen sind. Man ist gegenwärtig noch immer damit beschäftigt, Versuche zur Gewinnung von Hartglas mit besseren Eigenschaften zu machen und ist in dieser Hinsicht besonders das Verfahren von SIEMENS (60) bemerkenswerth, nach welchem er sein sogen. Presshartglas herstellt. SIEMENS härtet sein Glas nicht durch Abschrecken in Bädern, auch werden nicht die fertigen Gegenstände gehärtet, sondern man benutzt dabei die kalten und harten Flächen der Pressformen, um dem Glas gleichzeitig die gewünschte Form und auch die zur Härtung nothwendige Abkühlung zu ertheilen. SIEMENS wendet dieses Verfahren auch an zur Herstellung von Eisenbahnschwellen und Mühlsteinen aus Glas, die sich durch grosse Festigkeit auszeichnen sollen.

Das Wasserglas ist 1818 von v. FUCHS entdeckt worden. Man unterschei-

det Kali-, Natron- und Doppelwasserglas, in welch' letzterem beide Basen vorhanden sind. Als Säure fungirt im Wasserglas die Kieselsäure. Das Wasserglas kann erhalten werden durch Zusammenschmelzen von kohlensauen Alkalien mit Kieselsäure. Zur Fabrikation von Natronwasserglas kann an Stelle von Soda auch Glaubersalz verwendet werden, wie aus nachstehenden Sätzen für die drei Wasserglassorten ersichtlich ist:

	Kieselsäure	Potasche	Glaubersalz	Soda	Holzkohle
Kaliwasserglas	100	66·6	—	—	6·6
Natronwasserglas	{ 100	—	—	51·1	6·6
	{ 100	—	60	—	15—20
Doppelwasserglas	100	28·0	—	22·0	6·0

Das Wasserglas unterscheidet sich in seinem Aeusseren nicht von gewöhnlichem Glase, löst sich aber in siedendem Wasser leicht und vollständig auf. Man kann Wasserglas auch so herstellen, dass man Kieselsäure in heisser Natronlauge löst und eignet sich hierzu sehr gut die von LIEBIG (61) empfohlene Infusorien-erde. In den Handel kommen zwei Lösungen von bestimmter Concentration, die eine von 33%, die andere von 66% Gehalt an festem Silicat.

Die Smalte ist ein durch Kobaltoxyd blau gefärbtes, pulverisirtes Glas, das als blaue Farbe Verwendung findet, seit Einführung der Ultramarinfabrikation aber sehr in den Hintergrund gedrängt worden ist. Die Hauptbestandtheile der Smalte sind Kieselsäure, Kali und Kobaltoxyd, die man in Form von Sand, Potasche und irgend einem Kobalterz zusammenschmilzt.

Die Zusammensetzung zweier Smaltesorten sind aus den nachstehenden Analysen LUDWIG's (62) ersichtlich:

	Kiesel- säure	Kali u. Natron	Kobalt- oxyd	Eisen- oxydul	Thon- erde	Arsen- säure	Wasser, Kohlensäure
Smalte von Modum . .	70·86	21·41	6·49	0·24	0·43	Spur.	0·57
„ „ Schwarzenfels	66·20	16·31	6·75	1·36	8·64	—	0·67 0·25

Man schmilzt die Smalte in Flammöfen mit geneigter Sohle und lässt die geschmolzene Masse nach dem niedrigsten Theil des Ofens, dem Tümpel, abfließen, wo sie vollständig durchschmolzen und auch von der sogen. Speise (Schwefel- und Arsenverbindungen fremder Metalle) getrennt wird. Die Smalte wird nun in kaltem Wasser abgeschreckt und dann zuerst auf einer Kollermühle, dann auf einer Farbmühle zu dem gewünschten Feinheitsgrad vermahlen.

C. ENGLER und H. KAST.

Glycerin.*) Im Jahre 1779 entdeckte SCHEELE bei der Bereitung von Bleipflaster eine süßschmeckende Flüssigkeit. Dieselbe erhielt den Namen SCHEEL'sches

*) 1) BERTHELOT, Compt. rend. 38, pag. 668. 2) FRIEDEL u. SILVA, Bull. soc. 20, pag. 98. 3) PASTEUR, Ann. Chem. 106, pag. 338. 4) FLEMING, D. R. Pat. No. 12209. 5) WILSON, Jahresber. 1854, pag. 527. 6) WILSON u. PAYNE, Engl. Patent v. 24. Juni 1854. 7) KRAUT, D. R. Pat. No. 873 v. 1. April 1871. 8) NITSCHKE, DINGL. 209, pag. 145. 9) BERTHELOT, Jahresber. 1854, pag. 448. 10) SARG, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 70. 11) CROOKES, Chem. News 15, pag. 26. 12) HENNINGER, Bull. [2] 23, pag. 434. 13) ARMSTRONG, Ber. 1876, pag. 280. 14) DARMSFÄDTER, Ber. 1876, pag. 361. 15) ROOS, Ch. News. 33, pag. 57. 16) MENDELEJEFF, Jahresber. 1860, pag. 7, 19. Anm. 17) METZ, DINGL. Journ. 197, pag. 460. 18) SCHWEIKERT, DINGL. Journ. 210, pag. 318. 19) OPPENHEIM u. SALZMANN, Ber. 1874, pag. 1622. 20) HEINTZ, Ann. Phys. 93, pag. 431. 21) COUTTOLENE, Bull. [2] 36, pag. 133. 22) FABIAN, DINGL. J. 155, pag. 345. 23) SCHERING, Jahresber. 1875, pag. 1152. 24) GODEFROY, Ber. 7, pag. 1566. 25) FITZ, Ber. 9, pag. 1348; 10, pag. 276; 11, pag. 42, 1892; 13, pag. 134. 26) LINNEMANN u. ZOTTA, Ann. Supl. 8, pag. 254. 27) ZOTTA, Ann. 174, pag. 87. 28) GORUP-

Süss, Oelstüss oder Oelzucker und fand, obwohl sie bei der Seifensiederei in collosalen Quantitäten als Abfallprodukt auftrat, doch erst in der neueren Zeit ausgedehnte Verwendung in der Technik und Medicin.

- BESANEZ, Ann. 125, pag. 211. 29) BERTHELOT, Ann. 98, pag. 139. 30) TOLLENS, Ann. 156, pag. 130. 31) WERIGO, Chem. Centrbl. 1881, pag. 612. 32) PRZYBYTECK, Ber. 1881, pag. 2071. 33) SENIER u. LOWE, Soc. 1878, Bd. 1, pag. 438. 34) EMO, P. Beibl. 6, pag. 662. 35) CHAMPION u. PELLET, Monit. scient. [3] 3, pag. 1033. 36) MORAWSKI, Fr. 1882, pag. 129. 37) MUTER, Fr. 1882, pag. 130. 38) STROHMER, M. 5, pag. 55. 39) GERLACH, Chem. Indust. 1884, pag. 277. 40) HANRIOT, Ann. chem. [5] 17, pag. 118. 41) SOBRERO, Ann. 64, pag. 398. 42) RUDBERG, D. 187, pag. 207. 43) ADOR u. SAUER, Fr. 17, pag. 15. 44) HEMPEL, Fr. 20, pag. 82. 45) HESS, Chem. Ind. 1882, pag. 49. 46) MASSON, Ber. 1883, pag. 1697. 47) SCHIFF, Journ. 67, pag. 574. 48) SCHIFF u. BECHI, Zeitschr. 1866, pag. 147. 49) TOLLENS u. HENNINGER, Bl. 11, pag. 395. 50) BERTHELOT, Ann. Chem. [3] 41, pag. 216. 51) HÜBNER u. MÜLLER, Zeitschr. 1870, pag. 344. 52) LAUFER, Jahresber. 1876, pag. 343. 53) SCHWEIGER, Jahresber. 1851, pag. 444. 54) WÜRTZ, Ann. 102, pag. 339. 55) SCHMIDT, Ann. 200, pag. 100. 56) REBOUL, Ann. Supl. 1, pag. 233. 57) HANRIOT, Ann. Chem. [5] 17, pag. 62. 58) BERTHELOT, Ann. 92, pag. 302. 59) CLAUUS, Ann. 168, pag. 43. 60) REBOUL, Ann. Suppl. 1, pag. 225. 61) HENRY, Ber. 3, pag. 352. 62) MARKOWNIKOW, Ber. 6, pag. 1211. 63) TOLLENS, Ann. 156, pag. 164. 64) HÜBNER u. MÜLLER, Ann. 159, pag. 179. 65) OPPENHEIM, Ann. 133, pag. 383. 66) LINNEMANN, Ann. 136, pag. 48. 67) SCHORLENMER, Ann. 152, pag. 159. 68) FRIEDEL u. SILVA, Zeitschr. 1871, pag. 683. 69) FITTIG u. PFEFFER, Ann. 135, pag. 359. 70) CARIUS, Ann. 124, pag. 223. 71) BERTHELOT u. LUCA, Ann. Chem. [3] 48, pag. 304. 72) VELEV, Chem. N. 47, pag. 39. 73) BARTH, Ann. 124, pag. 340. 74) ZOTTA, Ann. 174, pag. 96. 75) HENRY, Ber. 1881, pag. 403. 76) MARKOWNIKOW, Jahresber. 1864, pag. 490. 77) MICHAEL u. NORTON, Am. J. 2, pag. 18. 78) WÜRTZ, Ann. 104, pag. 247. 79) LINNEMANN, Ann. 136, pag. 63. 80) BERTHELOT u. LUCA, Ann. 101, pag. 76. 81) HENRY, Ann. 154, pag. 369. 81a) REBOUL, Ann. Supl. 1, pag. 225. 82) HENRY, Ber. 7, pag. 758. 83) HENRY, Ber. 3, pag. 352. 84) REBOUL, Jahresber. 1860, pag. 459. 85) CLAUUS, Ann. 168, pag. 24. 86) HENRY, Ber. 1881, pag. 403. 87) REBOUL, Ann. Supl. 1, pag. 225. 88) HENRY, Ber. 3, pag. 351. 89) PELOUZE, Ann. 19, pag. 211; 20, pag. 48. 90) CLAEISSON, Journ. pr. Chem. [2] 20, pag. 4. 91) CARIUS, Ann. 124, pag. 226. 92) SCHÄFFELEIN, Ann. 148, pag. 11. 93) PELOUZE, Journ. pr. Chem. 36, pag. 257. 94) LIEBREICH, Ann. 134, pag. 29. 95) STRECKER, Ann. 123, pag. 359; 148, pag. 80. 96) HOPPE-SEYLER, Heft 2, pag. 427; 3, pag. 378. 97) HERMANN, Jahresber. 1866, pag. 743. 98) DIAKONOW, Jahresber. 1868, pag. 730. 99) GAMGEE u. BLANKENHORN, Ber. 12, pag. 1229. 100) THUDICHUM, Ber. 9, pag. 950. 101) LE BON, Compt. rend. 95, pag. 145. 102) LETTIS, Ber. 5, pag. 159. 103) BELOHOUBECK, Ber. 12, pag. 1872. 104) FERNBACH, Bl. 34, pag. 146. 105) LOEBISCH u. LOOS, Wien. Acad. Ber., Abth. 2, 84, pag. 1322. 106) MORAWSKI, Journ. pr. Chem. [2] 22, pag. 406. 107) DESTREM, Ann. ch. [5] 27, pag. 5. 108) SCHÖTLÄNDER, Ann. 155, pag. 230. 109) GEGERFELD, Ber. 4, pag. 919. 110) TOLLENS, Zeitschr. 1871, pag. 528. 111) LINNEMANN u. ZOTTA, Ann. Supl. 8, pag. 254; Ann. 174, pag. 90. 112) TOLLENS u. LOE, Berl. Ber. 1881, pag. 1946. 113) SILVA, Compt. rend. 93, pag. 418. 114) ALSBERG, Jahresber. 1864, pag. 495. 115) REBOUL, Ann. Supl. 1, pag. 239. 116) BERTHELOT, Ann. 92, pag. 303. 117) REBOUL u. LOURENÇO, Ann. 119, pag. 237. 118) REBOUL, Jahresber. 1860, pag. 464. 119) TOLLENS, Ann. 156, pag. 149. 120) BERTHELOT u. LUCA, Ann. 100, pag. 361. 121) BERTHELOT u. LUCA, Ann. 101, pag. 74. 122) HANRIOT, Ann. ch. [5] 17, pag. 94. 123) CLAUUS, Ann. 168, pag. 36. 124) DARMSTÄDTER, Ann. 148, pag. 124. 125) CLAUUS, Ann. 168, pag. 30; Ber. 8, pag. 244. 126) REBOUL, Ann. Supl. 1, pag. 224. 127) V. MEYER, Ber. 2, pag. 186. 128) HAURIOT, Ann. ch. [5] 17, pag. 99. 129) CARIUS, Ann. 124, pag. 221. 130) GEYERFELD, Bl. 23, pag. 160. 131) BRESLAUER, Journ. pr. Chem. [2] 20, pag. 192. 132) BERTHELOT u. LUCA, Ann. 101, pag. 67. 133) TOLLENS u. MÜNDELER, Zeitschr. 1871, pag. 252. 134) PREVOST, Journ. pr. Chem. [2] 12, pag. 160. 135) CLAUUS, Ber. 10, pag. 557. 136) DARMSTÄDTER, Ann. 148, pag. 123. 137) THORPE, S. 37, pag. 207. 138) HANRIOT, Ann. ch. [5] 17, pag. 96. 139) GEYERFELD, Bl. 23, pag. 160.

Die alkoholische Natur des Glycerins erkannte CHEVREUL, der die Fette in Glycerin und Säuren spaltete und sie deshalb den Aethern an die Seite stellte. Die dreiatomige Natur des Glycerins stellte BERTHELOT (1) fest, welcher zeigte, dass sich 3 Aeq. Säure mit 1 Mol. Glycerin verbinden und dieses mit der Phosphorsäure in Parallele brachte. Wir drücken heute die Constitution des Glycerins durch die Formel $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ aus.

Gewonnen wird das Glycerin nur aus den Fetten, welche die Glycerinäther der Fettsäuren sind, synthetisch kann es aber auf dem von FRIEDEL und SILVA (2) eingeschlagenen Wege dargestellt werden, indem man aus Aceton gewonnenes Propylchlorid, $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$, in Trichlorhydrin überführt und dieses durch Erhitzen mit Wasser in Glycerin umwandelt.

Bei der Alkoholgährung des Zuckers bildet sich immer eine kleine Menge Glycerin [PASTEUR (3)]. So enthalten die verschiedenen Wein- und Biersorten stets geringe aber wechselnde Mengen Glycerin.

Die Gewinnung des Glycerins wird fabrikmässig in den Stearinkerzenfabriken betrieben, in welchen man die Fette durch Verseifung mit Kalk oder Schwefelsäure (oder überhitztem Wasserdampf) zerlegt. Im ersten Fall scheidet sich fettsaurer Kalk aus, während das Glycerin in dem vorhandenen Wasser gelöst bleibt, im letzteren Fall wird auf Zusatz von Wasser zu der Lösung der Fette in concentrirter Schwefelsäure die Fettsäure als in der Kälte erstarrendes Oel abgeschieden, während das Glycerin sich in die wässrige Lösung begiebt.

Das reinste Glycerin lässt sich bei der Verseifung der Fette mit Wasser unter höherem Druck gewinnen, während die Schwefelsäure-Verseifungsmethode das unreinste und nur sehr schwierig völlig zu reinigende Produkt liefert.

Die Unterlage der Seifenfabriken enthält nur wenig Glycerin, daneben Kochsalz oder Chlorkalium, freies Alkali und Farbstoffe.

Zunächst neutralisirt man sie und dampft dann in offenen, flachen Pfannen ein bis der Siedepunkt 109° ist, wobei sich viel Salz abscheidet, das herausgenommen wird. Hierauf lässt man die Flüssigkeit in eine Destillirblase fließen und destillirt so lange, bis der Siedepunkt auf 193° gestiegen ist. Dann wird überhitzter Dampf in die Flüssigkeit geleitet, wobei Sorge zu tragen ist, dass die Temperatur constant 193° bleibt. Hierbei destillirt nun Rohglycerin über.

Zur Gewinnung des Glycerins aus den Unterlagen sind in neuerer Zeit verschiedene Verfahren patentirt worden, von welchen das FLEMING'sche (4) die Entfernung der Salze ohne Destillation zum Zweck hat. FLEMING lässt die eingedampfte Unterlage durch Gefässe fließen, deren Seitenwände aus Pergamentpapier gebildet ist, dessen äussere Fläche von fließendem Wasser gespült wird, analog wie bei der Gewinnung des Zuckers aus Melasse durch Osmose. Auch hier gehen die Salze durch das Pergamentpapier ins Wasser, während das Glycerin zurückgehalten wird. Letzteres ist jedoch ziemlich verdünnt.

Es ist in offenen Pfannen und dann im Vacuum zu concentriren.

Die Herstellung reinen Glycerins aus dem Rohglycerin erfordert zunächst eine Destillation mit überhitztem Dampf und Anwendung fractionirter Kühlung. Der Dampf kann anfangs, so-

140) BRESLAUER, Journ. pr. Chem. [2] 20, pag. 190. 141) LINNEMANN, Ann. 125, pag. 310. 142) REBOUL, Ann. ch. [3] 60, pag. 66. 143) CARIUS, Ann. 124, pag. 241. 144) VAN DEEN, Jahresber. 1863, pag. 501. 145) HUPPERT, PERLO, HEYNSIUS, Jahresber. 1863, pag. 501. 146) WERTHER, Journ. pr. Chem. 88, pag. 151. 147) KIRCHNER u. MEISSNER, Compt. rend. 81, pag. 188; 82, pag. 562. 148) LOURENÇO u. REBOUL, Ann. ch. [3] 67, pag. 299. 149) DEBUS, Ann. 106, pag. 79. 150) SOKOLOW, Ann. 106, pag. 95. 151) MULDER, Ber. 9, pag. 1902. 152) WARREN u. MÜLLER, Ann. 109, pag. 122. 153) BARTH, Ann. 124, pag. 341. 154) MELIKOW, Ber. 13, pag. 272. 155) MOLDENHAUER, Ann. 131, pag. 323. 156) BÖTTINGER, Ann. 196, pag. 92. 157) GARZAROLLI, Ann. 182, pag. 193. 158) HUPPERT, Ch. Centr. 1863, pag. 835. 159) HENRY, Ber. 4, pag. 706. 160) SOKOLOW, Ber. 6, pag. 679.

lange das Glycerin noch viel Wasser enthält, 300° heiss genommen werden, später aber ist die Temperatur constant zwischen 280 und 290° zu halten. Das erste Anheizen des Glycerins geschieht gewöhnlich durch eine besondere geschlossene Dampfschlange, erst von 280° lässt man überhitzten Dampf unmittelbar in die Flüssigkeit treten.

Zur Kühlung dienen 6 Kühlrohre, welche parallel in einer Ebene neben einander auf dem Boden eines Kühlwasserbehälters liegen. Die Kühlrohre sind durch Bogenstücke mit einander verbunden und letztere tragen nach unten sich abweigende Ablassröhren. Der Glycerindampf verdichtet sich leichter wie der Wasserdampf und es wird daher aus dem ersten Kühlrohr ein sehr concentrirtes, aus den folgenden Kühlröhren immer verdünnteres Glycerin ablaufen. Die letzte Röhre giebt nur reines Wasser.

Die verdünnteren Produkte werden durch abermalige Destillation mit überhitztem Dampf und fractionirte Kühlung weiter concentrirt.

Farbloser erhält man das Glycerin, wenn die Destillation unter vermindertem Luftdruck ausgeführt wird. Zu diesem Zweck muss der Apparat vollkommen dicht sein. Das Ende des Kühlrohrs wird mit einer kräftigen, doppelt wirkenden Luftpumpe verbunden, wobei ein Druck von 12·5 Millim. Barometerstand erreicht werden kann. In diesem Fall siedet das Glycerin schon bei 179·5°, statt bei 290°, und die ganze Operation ist in sehr kurzer Zeit beendigt.

Vollkommen wasserhell erhält man das Glycerin jedoch auch auf diese Weise nicht, sondern nur weit weniger gelblich als bei der Destillation ohne Vacuum. Zur vollkommenen Entfärbung ist Filtration durch Knochenkohle nöthig. In der Fabrik von SARG & Co. in Liesing bei Wien wird das Glycerin nach der unten erwähnten Methode von KRAUT noch durch Krystallisation gereinigt.

Das »gereinigte Glycerin« zeigt zwar in der Regel weder Geruch noch gelbliche Farbe, ist aber doch für viele, insbesondere medicinische Zwecke noch zu unrein. Es wird längere Zeit bei 100—110° mit Dampf behandelt, welcher leichter flüchtige, meist säureartige Bestandtheile mitreisst, schliesslich muss das Glycerin selbst noch einmal rectificirt werden, was dadurch geschieht, dass ein auf 170—180° überhitzter Dampfstrom in dasselbe eingeleitet wird. Durch fractionirte Kühlung trennt man dann die Glycerindämpfe vom Wasserdampf, wobei erstere sich als schwerer flüchtig in den ersten heissen Vorlagen verdichteten [WILSON (5), WILSON und PAYNE (6)].

Zur Reinigung des Glycerins kann auch die Krystallisation desselben benutzt werden, welche dadurch bewirkt wird, dass man feste Glycerinkrystalle in das auf 0—5° abgekühlte flüssige Glycerin einlegt [KRAUT (7), NITSCHKE (8)]. Die ab- geschiedenen Krystalle werden centrifugirt.

Im reinsten Zustand ist das Glycerin eine wasserhelle, syrupdicke Flüssigkeit, welche sehr süss schmeckt und völlig geruchlos ist. Während das Glycerin rasch abgekühlt selbst bei --40° nur zu einer gummiartigen Masse sich verdickt [BERTHELOT (9)], kam eine Sendung Glycerin, welche bei strenger Winterkälte von der Firma SARG in Wien nach England geschickt wurde, völlig zu Krystallen erstarrt an [SARG (10), CROOKES (11)]. Es hat sich seitdem herausgestellt, dass das Glycerin krystallisirt, wenn es längere Zeit hindurch einer Temperatur von nur 0° ausgesetzt wird [CROOKES, HENNINGER (12), ARMSTRONG (13), DARMSTADTER (14)].

Die kandiszuckerähnlichen Krystalle gehören nach ROOS (15) dem monoklinen System an. Ihr Schmelzpunkt ist sehr verschieden gefunden worden von 10—17°.

Das flüssige wie das krystallinische Glycerin ist sehr hygroskopisch, ersteres nimmt bis zu dem gleichen Gewicht Wasser auf. Das specifische Gewicht des aus krystallisirtem Glycerin hergestellten flüssigen ist 1·262 [MENDELEJEFF (16), METZ (17), SCHWEICKERT (18)].

Das Glycerin siedet constant bei 290° unter 760 Millim. Barometerdruck

[MENDELEJEFF, OPPENHEIM und SALZMANN (19)], doch verdampft es schon bei niedrigerer Temperatur langsam, und selbst bei 100° in merklicher Menge [HEINTZ (20)].

CONSTOLENE (21) stellte Versuche über die Verdampfung des wasserhaltigen Glycerins an.

In Wasser und Alkohol löst sich das Glycerin in jedem Verhältniss unter Wärmeentwicklung; wird es mit Schnee oder Eis gemischt, so tritt Temperaturniedrigung um 10° ein. In Aether und Chloroform ist Glycerin unlöslich.

Wässrige Glycerinlösungen gefrieren viel schwerer als Wasser und werden deshalb zum Füllen von Gasuhren verwendet. So gefriert eine 40proc. Lösung (spec. Gew. 1.105) erst bei -17.5°, eine 50proc. bei -31°. Eine Tabelle über die Gefrierpunkte verschieden concentrirter Glycerinlösungen hat FABIAN (22) gegeben.

Das Glycerin ist am Docht brennbar [SCHERING (23)], auch brennt es ruhig fort mit bläulicher Flamme, wenn es zuvor auf 150° erhitzt worden war [GODEFROY (24)].

Seiner chemischen Natur nach ist das Glycerin ein dreiatomiger Alkohol und besitzt die Constitution $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OH}) = \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$.

Bei der Gährung in höchstens 32proc. Lösung bei Gegenwart von Calciumcarbonat und einem Schizomyceten liefert es nach FITZ (25) normalen Butylalkohol, normalen Propylalkohol, wenig Aethylalkohol, Capronsäure, Buttersäure, Milchsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff. Bei Gegenwart anderer Spaltpilze entstanden Weingeist, Essigsäure, Buttersäure und wenig oder keine Bernsteinsäure.

Wird das Glycerin bei Gegenwart von Salzen destillirt, so zersetzt es sich und liefert z. B. bei Anwendung von 3 Thln. Chlorcalcium auf 20 Thle. Glycerin Acrolein, Aceton, Propionaldehyd, Allylalkohol, Phenol und Glycerinäther [LINNEMANN und ZOTTA (26), ZOTTA (27)].

Ozon oxydirt das Glycerin bei Gegenwart von Alkali zu Ameisensäure, Propion- und Kohlensäure [GORUP-BESANEZ (28)]. Braunstein und Schwefelsäure liefern ebenfalls Ameisensäure und Kohlensäure. Salpetersäure bildet Glycerinsäure und Oxalsäure.

Chlorgas erzeugt Glycerinsäure, Brom und Wasser ebenfalls, ausserdem Bromoform und Kohlensäure. Bei Abwesenheit von Wasser entsteht Dibromhydrin, Bromessigsäure, Bromwasserstoff und Acrolein.

Mit Oxalsäure erhitzt liefert Glycerin bei 100° Ameisensäure und Kohlensäure [BERTHELOT (29)]; bei 145–260° spaltet sich der zunächst entstandene Ameisensäureglycerinester in Allylalkohol, Kohlensäure und Wasser [TOLLENS (30)].

Verdünnte Salpetersäure erzeugt nach WERIGO (31) Glycerinsäure und eine einbasische, unkrystallisirbare Ketonsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$. PRZYBYTEK (32) fand einige andere Säuren.

Concentrirte Salpetersäure, welche mit Schwefelsäure gemischt ist, überführt das Glycerin in das sogen. Nitroglycerin (Salpetersäure-Glycerinäther).

Concentrirte Schwefelsäure löst das Glycerin unter Bildung von Glycerinsulfosäuren.

Die Erkennung des Glycerins in Bier etc. kann dadurch geschehen, dass man die zu prüfende von Ammoniaksalzen freie Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Alkohol extrahirt und diesen verjagt. Zu dem wässrigen Rückstand wird ein wenig Natron gebracht und dann mit der Flüssigkeit etwas Borax betupft, der am Oehr eines Platindrahts sich befindet und

hierauf in eine BUNSEN'sche Gasflamme gebracht wird. Färbt sich die Flamme in Folge der Bildung einer flüchtigen Borverbindung grün, so ist Glycerin vorhanden [SENIER und LOEWE (33)].

Die quantitative Bestimmung des Glycerins in reinen, wässrigen Glycerinlösungen kann durch Ermittlung des specifischen Gewichtes oder des Brechungsvermögens geschehen (LENZ). Folgende Tabelle hierfür gab EMO (34).

Procentgehalt	Spec. Gew. bei 0°	Procentgehalt	Spec. Gew. bei 0°
0	0·99987	50	1·1317
1	1·0021	55	1·1456
2	1·0045	60	1·1597
5	1·0120	65	1·1731
8	1·0198	70	1·1871
10	1·0244	75	1·1201
15	1·0371	80	1·2160
20	1·0504	85	1·2286
25	1·0641	90	1·2424
30	1·0769	95	1·2558
35	1·0905	98	1·2637
40	1·1048	100	1·2688
45	1·1184		

CHAMPION und PELLET (35) führen das Glycerin durch Vermischen mit einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure in Nitroglycerin über und wiegen dasselbe.

MORAWSKI (36) bindet das Glycerin an eine abgewogene Menge von Bleioxyd und trocknet das Produkt bei 130°. Die Gewichtszunahme giebt den Glycerinrest $C_3H_6O_2$.

Ueber Bestimmung des Glycerins in Bier und Wein s. d.

MUTER (37) bestimmt das Glycerin durch die Kupferoxydmenge, welche dasselbe bei Anwesenheit von Kali in Lösung erhalten kann.

Die Gehaltsbestimmung einer reinen, wässrigen Glycerinlösung kann nach STROHMER (38) durch Beobachtung ihres Brechungsexponenten geschehen, wozu eine Tabelle, welche Brechungsexponenten bei 17·5° specifisches Gewicht und Procentgehalt angiebt, dient.

GERLACH (39) bestimmte ebenfalls das specifische Gewicht reiner Glycerinlösungen und die Siedepunkte derselben, sowie mit Hilfe eines Vaporimeters die Dampfspannungen der Glycerinlösungen bei 100°.

Durch Beobachtung der Dampfspannung lässt sich der Gehalt an Glycerin feststellen.

Das Glycerin findet sehr mannigfache Anwendung, insbesondere zur Herstellung des Nitroglycerins und für cosmetische Zwecke. Dann auch zu Kittten mit Bleiglätte, zur Conservirung von Thierhäuten und ganzer Thiere, für Zwecke des Naturforschers zur Microscopie als Conservierungsmittel der Präparate, sowie in der Fabrikation feinen Leders. Mit Gelatine vereinigt bildet das Glycerin die Masse der Buchdruckwalzen und die Hectographenmasse.

Die gewöhnliche Tinte wird durch Zusatz von Glycerin in Copirtinte umgewandelt, der Modellirthon wird durch Glycerinzusatz plastisch erhalten und erhält beim schliesslichen Austrocknen keine Risse. Zur Herstellung feiner Seifen wird viel Glycerin gebraucht, da es die ätzende Wirkung der Seife auf zarte Haut aufhebt. Wie gross endlich der Gebrauch des Glycerins zum Verfälschen des Biers und Weins ist, entzieht sich jeder Controle.

Ester des Glycerins.

Salpetersäure-Glycerinester. Mononitrat, $C_3H_7(NO_3)O_2$, entsteht beim Vermischen von Glycerin mit 1:3 verdünnter Salpetersäure. Farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether schwer lösliche Flüssigkeit, welche durch Schlag nicht explodirt HANRIOT (40).

Glycerintrinitrat, $C_3H_5(NO_3)_3$, fälschlicher Weise gewöhnlich Nitroglycerin genannt, wurde von SOBRERO (41) im Jahre 1847 durch Auflösen von Glycerin in einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure und Zusatz von Wasser erhalten, wobei sich die Verbindung als ein farbloses Oel abschied. Es wird seit 1863 fabrikmässig dargestellt für Zwecke der Sprengtechnik (NOBEL's Fabrik) und hat durch die enorme Explosionswirkung alle übrigen Sprengmittel, insbesondere das Schiesspulver bei vielen Anwendungen, verdrängt.

Zur Fabrikation des Nitroglycerins verwendet man das reinste Glycerin, da unreines ein weniger haltbares Produkt liefert. Ursprünglich benutzte NOBEL zur sogen. Nitrirung ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, während man jetzt gewöhnlich ein Gemisch von Salpetersäure mit Schwefelsäure verwendet.

RUDBERG (42) construirte einen Apparat zur Vermischung der Materialien. Derselbe besteht aus einem mit pendelartiger Aufhängung versehenen, mit Blei ausgefüllten Gefäss, welches in einem mit Wasser gefüllten Kühltrog hin- und herbewegt werden kann. Zunächst lässt man das Säuregemisch einfließen und dann langsam das Glycerin, worauf der Process sofort stattfindet. Die Mischung fliesst direkt in einen mit kaltem Wasser gefüllten, grossen Behälter, in welchem sich das Sprengöl am Boden als schwere Oelschicht abscheidet, während die unverbrauchten Säuren sich im Wasser lösen.

Ein von KURZ angegebenes Verfahren bringt das Glycerin in feingetheiltem Zustand in das Säuregemisch, indem das in einer Röhre herabfliessende Glycerin durch einen mit kalter Luft gespeisten Strahlapparat zerstäubt wird. Das Glycerin-Luftgemisch nitriert sich glatt und schnell. Einblasen von kalter Luft in die Nitrirungsflüssigkeit bewirkt die rasche Vermischung und genügende Abkühlung. Sollte in Folge zu heftiger Reaction starke Entwicklung rothbrauner Dämpfe eintreten, so wird der Glycerinzufluss unterbrochen und stärker durch Luftblasen gekühlt. Auch das Waschen des rohen Nitroglycerins mit Wasser und Sodalösung zur vollständigen Entsäuerung wird durch Luftblasen befördert.

Der kalte Luftstrom, welcher bei der Nitrirung verwendet wird, wird dadurch hergestellt, dass die von einer Pumpe gelieferte Luft, ehe sie zur Verwendung gelangt, durch Schwefelsäure getrocknet und dann durch ein von Eis umgebenes Schlangenrohr geleitet wird.

In der der Firma NOBEL und Co. gehörenden Fabrik bei Lauenburg an der Elbe wird die Mischung der Materialien durch ein Rührwerk bewirkt, welches mit einer Transmission in Verbindung steht. Letztere geht durch eine Oeffnung des Erdwalls, welcher das Nitrirhäuschen umgibt und wird von ausserhalb dieses Walles stehenden Arbeitern gedreht. Sobald durch irgend einen unglücklichen Zufall die Temperatur des Nitrirungsgemisches einen gewissen Temperaturgrad überschreitet, ist dem Arbeiter befohlen, sich schleunigst zu flüchten und durch Oeffnen eines sehr grossen Ventils einer Wasserleitung das ganze Häuschen unter Wasser zu setzen.

MOBRAY in North Adams (Massachusetts) soll die Nitrirung in Steinkrügen ausführen, welche in kaltem Wasser stehen. CAPITAINE verwendet 650 Kilo Salpetersäure von 1.48 spec. Gew., 1300 Kilo conc. Schwefelsäure und 315 Kilo Glycerin und lässt die Flüssigkeit, welche durch bleierne, von Wasser durchströmte Kühlröhren abgekühlt wird, nicht über 18° warm werden. Die Ausbeute an Nitroglycerin schwankt zwischen 475–600 Kilo und ist im Winter grösser als im Sommer wegen der besseren Kühlung (BÖCKMANN, Die explosiven Stoffe. Wien. Hartleben. TETMAYER, Die NOBEL'schen Nitroglycerin-Präparate mit Berücksichtigung der Erfahrung beim Bau der Gotthardbahn. Zürich 1882).

Das reine Nitroglycerin bildet ein farbloses oder schwach gelbliches Oel, welches in Wasser untersinkt. Spec. Gew. 1.60 bei 15° (DE VRY, J. B. 55, pag. 626). Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Aether. Alkohol löst es in der

Wärme leichter als bei niederer Temperatur. Bei -20° krystallisirt das Nitroglycerin in langen Nadeln. Sein Geschmack ist gewürzhaft brennend und süß. Das Nitroglycerin ist in hohem Grade giftig und selbst das Einathmen seines Dampfes bewirkt Kopfschmerz. Alkalihydrosulfide und Ammoniumsulfid reduciren das Nitroglycerin zu Glycerin (BLOXAM, Ch. News. 47, pag. 169).

Wird eine geringere Menge Nitroglycerin entzündet, so brennt es langsam ab; ist die Schicht sehr dünn, so verbrennt es oft nur zum Theil. Spritzt man Nitroglycerin auf eine glühende Metallplatte, so verbrennt es sprühend aber ohne Explosion, besitzt aber die Platte eine etwas niedrigere Temperatur (z. B. 257°), so explodirt jeder darauf gebrachte Tropfen mit lautem Knall. Sehr heftige Explosion findet statt, wenn ein auf Eisenunterlage, z. B. einem Ambos, ausgebreiteter Tropfen mit dem eisernen Hammer geschlagen wird. Dabei explodirt in der Regel nur die direkt vom Hammer getroffene Stelle des Oeles, so dass man oft viele Hammerschläge ausführen muss, bis der äusserst dünn ausgebreitete Tropfen vollständig verbrannt ist.

Das erstarrte Nitroglycerin explodirt durch Stöss oder Schlag leichter als das flüssige. Grössere Mengen von unreinem Nitroglycerin, wie solches in den Fabriken zunächst hergestellt wird, sind hin und wieder aus unbekannter Ursache explodirt, insbesondere sind Explosionen während des Darstellungsprocesses vorgekommen, wenn durch Unachtsamkeit der Arbeiter das Gemisch aus Glycerin und Salpeterschwefelsäure sich zu sehr erwärmte, was bei zu raschem Zufließen in die Säuremischung oder mangelhafter Circulation des Kühlwassers eintreten kann. Vollkommen ungefährlich sind Lösungen des Nitroglycerins; von NOBEL wurde vorgeschlagen, dasselbe in Holzgeist gelöst an den Ort seiner Verwendung zu bringen und dort durch einfachen Wasserzusatz abzuscheiden. Die leichte Darstellbarkeit des Nitroglycerins veranlasste KOPP s. Z., dasselbe an Ort und Stelle der Verwendung, z. B. am Steinbruch, von einem eingetübten Arbeiter herstellen zu lassen, was auch merkwürdiger Weise ohne Unfall einige Zeit hindurch ausgeführt wurde. Die neueren Kenntnisse über die anscheinend zufälligen Explosionen des Nitroglycerins würden die Fortsetzung dieses gefährlichen Verfahrens nicht mehr rechtfertigen.

Das Nitroglycerin wird jetzt nirgends mehr in Oelform verwendet, da zu oft Unglücksfälle dadurch entstanden, dass das in die Bohrlöcher gegossene Oel danebenfloss, oder dass die Gefässe undicht wurden, in welchen es sich befand und so ein Benetzen der Steine etc. stattfand. Fällt dann ein Werkzeug auf eine so benetzte Fläche, so kann Explosion eintreten, welche sich dann den in der Nähe befindlichen Oelvorräthen mittheilt.

Am meisten wurde seither das Nitroglycerin nach der Erfindung NOBEL's mit Kieselguhr vermischt als sogen. Dynamit verwendet. Kieselguhr oder Infusorienerde, welche in der Lüneburger Heide und an anderen Orten Norddeutschlands weite Strecken des Bodens bildet, vermag wegen ihrer Porösität ca. $75\frac{1}{2}$ ihres Gewichtes an Sprengöl aufzusaugen, und der so gebildete plastische Teig kann in Patronen von Pergamentpapier gestopft werden, ohne dass das Oel heraus-sickert.

Derartige Dynamitpatronen sind weniger gefährlich wie Schiesspulverpatronen, da sie z. B. beim Entzünden ruhig, fast wie Stroh abbrennen. Ja es ist oft der Versuch gemacht worden, ganze Fässchen, die mit Dynamit gefüllt sind, mit der in der Hand gehaltenen Cigarre zu entzünden, worauf nur eine schwach sprit-

hende Flamme entstand, so dass die Person, welche die Entzündung bewirkte, dicht neben dem brennenden Fass stehen bleiben konnte.

Immerhin sind dies gewagte Experimente, da z. B. bei der von ABEL geleiteten Verbrennung einer von der englischen Regierung confiscirten grösseren Menge Dynamit (?) nur ein Theil der in einem langen Streifen auf dem Boden niedergelegten Masse ruhig abbrannte, während der andere mit furchtbarer Gewalt explodirte und einen Graben in dem Erdreich aufriß.

Dynamit explodirt, wenn es auf harter Unterlage mit dem Hammer geschlagen wird, mit lautem Knall. Die Explosion der Dynamitpatronen in den Bohrlöchern der Steinbrüche, Tunnels etc. wird durch die Entzündung eines stark mit Knallquecksilber gefüllten Kupferhütchens bewirkt, welches in die Patrone hineingeschoben wird, ehe man dieselbe in das Bohrloch einsetzt. Das Kupferhütchen befindet sich am Ende einer mit Schiesspulver gefüllten Zündschnur, welche aus dem Bohrloch heraushängt und an ihrem äusseren Ende entzündet wird, worauf sich die Arbeiter in Sicherheit zu bringen haben. Soll elektrische Zündung angewendet werden, so werden die Dräthe eines Inductionsapparates in die Knallquecksilberfüllung des Zündhütchens geführt, da Dynamit selbst durch Electricität nicht zur Explosion gebracht werden kann.

Kommen mehrere Dynamitpatronen in ein Bohrloch übereinander, so wird nur die oberste mit dem Zünder versehen. Durch zu tiefes Einstecken des Zünders in eine Patrone kann es geschehen, dass das Dynamit von dem Feuer der Zündschnur entzündet wird, ehe das Knallquecksilber explodirte. In diesem Fall explodirt die Patrone nicht, sondern brennt nur ab und erzeugt salpetrige Dämpfe, welche den Stollen erfüllen und für die Arbeiter nachtheilig sind. Gefrorene Dynamitpatronen explodiren nur bei Anwendung besonders starker Zünder und werden in der Regel dadurch aufgethaut, dass der Arbeiter sie in seine Hosentasche steckt, oder dass bei grösserem Bedarf die Patronen in Blechgefässe mit doppelten Wänden gelegt werden, deren Zwischenraum mit Wasser von 80° erfüllt ist. Bei ganz grossem Bedarf, z. B. an dem Tunnelbau der St. Gotthardbahn, hatte man besondere, mit Warmwasserheizung versehene Wärmhütten in Gebrauch. Das Aufthauen in der Nähe von Oefen oder gar auf denselben hat oftmals Unglücksfälle zur Folge gehabt.

In neuerer Zeit wird das Dynamit in solchen Fällen, bei welchen eine möglichst kräftige Explosion erzielt werden soll, durch die sogen. Sprenggelatine, ebenfalls eine Erfindung NOBEL's, ersetzt. Die Sprenggelatine gilt als das furchtbarste Sprengmittel, welches die heutige Technik kennt.

Ein Zusatz von 7—8% Collodiumwolle (Schiessbaumwolle) verwandelt das Nitroglycerin in eine gelatineartige Masse, welche auch beim stärksten Druck kein Nitroglycerin absondert, was die Handhabung der Sprenggelatine viel ungefährlicher macht als die des Dynamits. Die Sprenggelatine-Patronen bedürfen zu ihrer Explosion besonderer mit Zünder versehener Dynamitzündpatronen, da sie durch Knallquecksilberhütchen nicht sicher explodiren.

Es kommen auch Sprengstoffe in Anwendung, welche ausser Sprenggelatine noch schwarzpulverartige Zumischpulver enthalten. Ein Zusatz von 4% Kämpfer zur Gelatine macht den Sprengstoff in hohem Grade »schussicher«, d. h. unempfindlich gegen heftige mechanische Einwirkung. Die letztgenannte Wirkung führt den Namen Kriegs-Sprenggelatine.

TRAUZL's Cellulose-Dynamit besteht aus 75% Sprengöl und 25% Holz-

faserstoff. Schwächere Sprengmittel, welche bei Sprengarbeiten in weichen Gesteinen, wie Kalkstein und Kohlengruben, Braunkohlengruben, Lehmgruben etc. Verwendung finden, werden durch Erhöhung der Zumischmittel zum Sprengöl hergestellt, welche zum Theil sehr complicirt zusammengesetzt sind. So enthält der sogen. Lithofracteur ausser Nitroglycerin Bariumnitrat, Braunstein, Sägemehl, doppeltkohlensaures Natrium, Schwefelblüthen, Holzkohle und Kieselguhr. BROIN's Sprengpulver enthält Kaliumchlorat, Salpeter, Holzkohle, Holzmehl und 40% Nitroglycerin. Atlas-Dynamit von ENGELS (Deutsch. Pat. No. 10232) ist aus Schiessbaumwolle (18—28%), Nitroglycerin (44—55%), Pyropapier, Nitrostärke, Nitromannit und Wasserglas (1%) zusammengesetzt u. s. f. Die verschiedenartigen Zusätze können nur den einen Zweck haben, die Brisanz des explodirenden Sprengöles zu vermindern und so die Wirkung der Sprengmittel mehr in ein Heben und Brechen der Berglast, als in ein Zerpulvern der zunächst liegenden Steinmassen umzuwandeln, was besonders bei Steinkohlen- und Braunkohlenlagern, Sandsteinbrüchen etc. möglichst vermieden werden muss.

Die Bestimmung des Nitroglycerins in den Sprengmitteln richtet sich nach der Natur der Zusatzstoffe.

Aus reinem Kieselguhrydynamit kann man mit Aether das Sprengöl ausziehen und die ätherische Lösung in einem gewogenen Schälchen verdunsten. Der Rückstand ist im Exsiccator zu trocknen und zu wiegen.

Genauere Resultate erhält man bei Anwendung der Elementaranalyse (Stickstoffbestimmung) [ADOR und SAUER (43)] oder eines von HEMPEL (44) angegebenen Glasapparates, welchen man mit Quecksilber, 0.35 Grm. der Substanz und 5 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure füllt. Das aus dem Nitroglycerin sich entwickelnde Stickoxyd wird dem Volumen nach gemessen und hieraus der Nitroglyceringehalt der Substanz berechnet.

Eine ausführliche Arbeit über die Analyse der Nitroglycerinsprengmittel publicirte Hess (45).

Salpetrigsäure-Glycerinäther. Glycerintrinitrit, $C_3H_5N_3O_6$, bildet sich beim Einleiten von Salpetrigsäuregas in Glycerin. Bernsteinengelbe, bei 150° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit. Explodirt unter dem Hammer nicht. Zersetzt sich von selbst in kurzer Zeit; in zugeschmolzener Glasröhre aufbewahrt, zerschmettert sie dieselbe, sobald die Gasspannung gross genug geworden ist [MASSON (46)].

Arsenigsaures Glycerin, $C_3H_5 \cdot AsO_3$. Aus Arsenik und Glycerin. Fettartige Masse. Schmp. 50° [SCHIFF (47)].

Borsäures Glycerin, $C_3H_5 \cdot BO_3$. Aus Borsäureanhydrid und Glycerin. Glasige, gelbe Masse [SCHIFF und BECHI (48)].

Monoformin, $C_3H_5(OH)_2(HCO_2)$. Aus Glycerin und Oxalsäure bei 190°. Siedep. 165° im Vacuum. Zerfällt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck [TOLLENS und HENNINGER (49)].

Monoacetin, $C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2)$. Aus Glycerin und Eisessig bei 114stündigem Erhitzen auf 100° [BERTHELOT (50)].

Diacetin, $CH_2(C_2H_3O_2) \cdot CH(OH) \cdot (CH_2C_2H_3O_2)?$ Aus Glycerin und Eisessig bei 200—275°. Siedep. 280° [BERTHELOT, HÜBNER u. MÜLLER (51), LAUFER (52)].

Triacetin, $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$. Findet sich im Samenöl des Spindelbaums, *Evonymus europaeus* [SCHWEIZER (53), CHEVREUL]. Künstlich aus Tribromhydrin und Silberacetat [WÜRTZ (54)] oder Diacetin und Eisessig bei 250° (BERTHELOT), resp. Glycerin und Eisessig [SCHMIDT (55)]. Siedep. 268°. Spec. Gew. 1.174 bei 8°.

Monobutyryn, $C_3H_5(OH)_2(C_4H_7O_2)$. Aus Buttersäure und überschüssigem Glycerin bei 200° (BERTHELOT).

Dibutyryn, $CH_2(C_4H_7O_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(C_4H_7O_2)$. Ebenso bei 275° (BERTHELOT).

Tributyryn, $C_3H_5(C_4H_7O_2)_3$. Im Butterfett enthalten. Künstlich aus Dibutyryn und Buttersäure bei 240° (BERTHELOT).

Isovalerin, $C_3H_5(OH)_2(C_5H_9O_2)$.

Diisovalerin, $C_3H_5(OH)(C_5H_9O_2)_2$.

Triisovalerin, $C_{18}H_{32}O_6$, sind analog darzustellen (BERTHELOT).

Die Ester des Glycerins und der höheren Fettsäuren sind bei Artikel Fette nachzusehen.

Chlorhydrine sind Derivate des Glycerins, welche durch Ersatz der Hydroxylgruppen durch Chlor entstehen.

α -Monochlorhydrin, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$, entsteht aus Glycerin und Salzsäuregas bei 100° (BERTHELOT) oder aus Epichlorhydrin und Wasser bei 120° [REBOUL (56), HANRIOT (57)]. Zur Darstellung wird mit Salzsäuregas gesättigtes Glycerin 100 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad erhitzt. Das Produkt ist im Vacuum zu destillieren, bis alle Salzsäure entfernt ist, dann über freiem Feuer. Siedet bei 213° unter Zersetzung (HANRIOT). Bei 18 Millim. Druck siedet es bei 139° . Spec. Gew. 1.338 bei 0° . Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether.

β -Monochlorhydrin, $CH_2(OH) \cdot CHCl \cdot CH_2(OH)$. Bildet sich neben der α -Modification in kleiner Menge. Siedep. 146° bei 18 Millim. Druck. Spec. Gew. 1.328 bei 0° .

α -Dichlorhydrin, $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. Aus Glycerin und überschüssiger Salzsäure [BERTHELOT (58)] oder besser Chlorschwefel [CARIUS, CLAUS (59)]. Entsteht auch beim Schütteln von Epichlorhydrin mit Salzsäure [REBOUL (60)] und aus Chlorallyl und unterchloriger Säure [HENRY (61)]. Siedep. $176-177^\circ$ (Therm. ganz im Dampf). Spec. Gew. 1.396 bei 16° (WATT, Ber. 5, pag. 258). Löst sich in 9 Thln. Wasser von 19° [MARKOWNIKOW (62)].

β -Dichlorhydrin, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2(OH)$. Allylalkoholchlorid. Aus Allylalkohol und Chlor [TOLLENS (63), HÜBNER und MÜLLER (64)].

Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$. Aus Dichlorhydrin und Phosphorpentachlorid (BERTHELOT und LUCA) oder Jodallyl und Chlor [OPPENHEIM (65)] oder Isopropyljodür und Chlor [LINNEMANN (66)], Propan und Chlor [SCHORLEMMER (67)], ferner aus Propylenchlorid und Chlorjod bei 160° [FRIEDEL und SILVA (68)]. Darstellung aus Glycerin [FITZIG und PFEFFER (69)]. Siedep. 158° [CARIUS (70)]. Spec. Gew. 1.41 bei 0° , 1.417 bei 15° . Beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 160° geht es in Glycerin über und unterscheidet sich hierdurch von allen Isomeren.

Bromhydrine.

α -Monobromhydrin, $C_3H_7BrO_2$. Aus Glycerin und Phosphortribromid. Siedep. 180° bei 10 Millim. Druck. BERTHELOT und LUCA (71). Aus Glycerin und Bromwasserstoffsäure. Siedep. 160° bei 66 Millim. VELEY (72).

α -Dibromhydrin, $CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$. Neben dem vorhergehenden. Aus Glycerin und Brom, BARTH (73), oder Glycerinäther und Brom, ZOTTA (74). Siedep. 219° . Spec. Gew. 2.11 bei 18° , HENRY (75). Durch NH_3 geht dieses über in Glyceramin, flüssige in Wasser und Aether leicht lösliche Base [BERTHELOT und LUCA, Ann. Chem. 101, pag. 74; HAURIOT, Ann. chim. phys. (5) 17, pag. 94].

β -Dibromhydrin, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$. Allylalkoholbromid. Aus Allylalkohol und Brom [KEKULÉ, Ann. Suppl. I, pag. 138; MARKOWNIKOW (76), MICHAEL und NORTEN (77)]. Siedep. 212—214°.

Tribromhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$. Aus Jodallyl und Brom [WÜRTZ (48), Ann. 104, pag. 247], Bromallyl und Brom oder Isopropylbromid und Brom [LINNEMANN (79)] und aus Epibromhydrin oder Dibromhydrin und Phosphorpentabromid [BERTHELOT und LUCA (80); HENRY, Ann. 154, pag. 369]. Krystalle. Schmp. 16—17°. Siedep. 219—221°.

Chlorbromhydrine, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ [REBOUL (81), HENRY (82)] und $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ (HENRY), $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ [HENRY (83)].

Monojodhydrin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$. Aus Chlorhydrin und Jodkalium [REBOUL (84)].

Dijodhydrin, $\text{C}_3\text{H}_6\text{OJ}_2$. Analog [CLAUS (85)]. Aus Glycerin, Jod und Phosphor [HENRY (86)].

Chlorjodhydrine [REBOUL (87), HENRY (88)].

Bromjodhydrin (REBOUL).

Glycerinschwefelsäure, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{SO}_4\text{H}$. Entsteht beim Auflösen von 1 Thl. Glycerin in 2 Thln. Vitriolöl [PELOUZE (89)]. Sehr unbeständig. Beim Concentriren zerfällt sie in ihre Componenten.

Glycerindischwefelsäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{HSO}_4)_2$. Wird bei der Zersetzung der Glycerintrischwefelsäure durch Wasser gewonnen [CLAESSON (90), J. pr. (2) 20, pag. 4].

Glycerintrischwefelsäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{HSO}_4)_3$. Aus Glycerin und Chlorsulfosäure, $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$, bei 0° (CLAESSON). Hygroskopische Krystalle. Zerfällt bei Erwärmen mit Wasser völlig in Glycerin und Schwefelsäure. Salze sind amorph.

Glycerinmonosulfosäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Entsteht durch Oxydation von Thioglycerin mit Salpetersäure. Gummiartige Masse. Die Salze sind meist krystallisiert und sehr leicht löslich [CARIUS (91)].

Glycerindisulfosäure, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})$. Bildet sich bei Einwirkung von Kaliumsulfit auf Dichlorhydrin [SCHÄUFFELEN (92)], Epichlorhydrin (PAZSCHKE).

Glycerintrisulfosäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})_3$, entsteht beim Kochen von Trichlorhydrin mit Kaliumsulfitlösung (SCHÄUFFELEN).

Glycerinphosphorsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{PO}_4\text{H}_2$, ist im Menschenharn in geringer Menge enthalten und bildet sich künstlich aus Glycerin und Phosphorsäure oder Phosphorperoxyd [PELOUZE (93)], oder beim Kochen von Lecithin und Kephalin mit Barytwasser.

Lecithine sind phosphorhaltige Glyceride, welche im Gehirn, Eidotter, Schweinsgalle, Blut, Bier- und Weinhefe, Erbsen, Maiskörnern, Weizen, Caviar etc. gefunden worden sind. Sie sind wachsartig und hygroskopisch; quellen im Wasser nur auf, lösen sich aber leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Oelen. Beim Kochen mit Barytwasser zerfallen sie in Glycerinphosphorsäure, Cholin und eine Fettsäure (Stearin-, Palmitin- oder Oelsäure). Man gewinnt die Lecithine durch Extraction von Gehirn oder Eidotter mit Alkohol, nachdem zuvor Fette etc. durch Aether entfernt worden waren [LIEBREICH (94), STRECKER (95), HOPPE-SEYLER (96), HERMANN (97), DIAKONOW (98)].

Protagon, $\text{C}_{160}\text{H}_{308}\text{N}_2\text{PO}_3$, stellten GAMGEE und BLANKENHORN (99) aus Gehirn dar.

Kephalin, $\text{C}_{43}\text{H}_{79}\text{PNO}_{13}$, ist ebenfalls im Gehirn enthalten [THUDICHUM (100)].

Glycerinborsäure.

Glycerinborsaures Calcium wird durch Erhitzen gleicher Theile borsäuren Calciums und Glycerins auf 160° dargestellt.

Glycerinborsaures Natrium analog. Beide Salze sind nach LE BON (101) energische Antiseptica.

Metallverbindungen des Glycerins.

Natriumglycerat, $C_3H_7NaO_3$. Fügt man Glycerin zu der Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, so entsteht ein zerfliesslicher Krystallniederschlag von der Formel $C_3H_7NaO_3 \cdot C_3H_6O$. Der Krystallalkohol entweicht bei 100° und das Natriumglycerinat bleibt als weisses Pulver zurück. Wasser zerlegt es in Glycerin und Natriumhydrat [LETTES (102), BELOHOUBECK (103), FERNBACH (104)].

Dinatriumglycerat. Aus dem vorigen und Natriumalkoholat [LOEBISCH und LOOS (105)].

Bleiglycerat, $C_3H_6PbO_3$, entsteht beim Vermischen einer heissen Bleizuckerlösung mit Glycerin und Kaliumhydrat. Feine Nadeln. Bei Anwendung von Bleiessig entstehen die Verbindungen $Pb_3(C_3H_5O_3)_2$ und $Pb_4C_3H_6O_3PbO$ [MORAWSKI (106)].

Baryumglycerat, $C_3H_6BaO_3$, und Calciumglycerat, $C_3H_6CaO_3$. Durch Erhitzen von Glycerin mit Baryt oder Calciumhydrat [DESTREM (107)].

Natrium-Manganglycerat, $Na_2Mn(C_3H_5O_3)_2$. Aus Glycerin, Natronlauge und Mangansuperoxyd. Gelblichrothe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether mit rother Farbe [SCHOTTLÄNDER (108)].

Strontium-Manganglycerat, $SrMn(C_3H_5O_3)_2$. Aus Glycerin, Strontiumhydrat und Mangansuperoxydhydrat. Hellgelbes Pulver [SCHOTTLÄNDER].

Glycerinäther.

Glycerinäther (C_3H_5)₂O₃. Nebenprodukt bei der Darstellung von Allylalkohol aus Glycerin und Oxalsäure [GEYERFELDT (109), TOLLENS (110)]. Bildet sich bei der Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium [LINNEMANN und ZOTTA (111)]. Siedep. 171—172°. Bessere Ausbeute erzielt man nach TOLLENS und LOE (112) durch Destillation von Glycerin mit 2 Proc. Salmiak. S. auch SILVA (113). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Mit Wasser liefert es bei 100° Glycerin.

Aether des Glycerins.

Trimethyl-Glycerinäther, $C_3H_5(OCH_3)_3$, bildet sich beim Erhitzen von Acrolein mit Holzgeist und Essigsäure auf 100°. Siedep. 148°. Spec. Gew. 0.9483 bei 0°. Giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° Acrolein [ALSBERG (114)].

Aethyl-Glycerinäther, $C_3H_5(OH)_2(OC_2H_5)$. Aus Chlorhydrin und Natriumalkoholat bei 200°. Siedep. 225—230° [REBOUL (115)].

Diäthyl-Glycerinäther, $CH_2(OC_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OC_2H_5)$. Aus Glycerin, Bromäthyl und Kali bei 100° [BERTHELOT (116)], oder Dichlorhydrin und Natriumalkoholat. Siedep. 191° (REBOUL).

Triäthyl-Glycerinäther, $C_3H_5(OC_2H_5)_3$. (Triäthylin). Aus Diäthylin, Jodäthyl und Natrium oder Chlordiäthylin und Natriumalkoholat. Siedep. 185° [REBOUL und LOURENÇO (117)].

Isoamyl-Glycerinäther, $C_3H_7O_3(C_5H_{11})$. Aus Isoamylglycidäther und Wasser bei 200°. Siedep. 260—262° [REBOUL (118)].

Diisoamyl-Glycerinäther, $C_3H_6O_3(C_5H_{11})_2$. Aus Dichlorhydrin und Natriumisoamylalkoholat. Siedep. 238—240° (REBOUL).

Allyl-Glycerinäther, $C_3H_7O_3 \cdot C_3H_5$ (Monoallylin). Nebenprodukt der Darstellung von Allylalkohol aus Glycerin und Oxalsäure. Siedep. 240° nicht unersetzt. Löslich in 2–3 Vol. Wasser [TOLLENS (119)].

Triallyl-Glycerinäther, $C_3H_5O_3 \cdot (C_3H_5)_3$. Triallylin. Aus Glycerin, Jodallyl und Kali. Siedep. 232° [BERTHELOT und LUCA (120)].

Amidoderivate des Glycerin's.

Glyceramin, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2NH_2$, entsteht beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Dibromhydrin- oder Monochlorhydrinlösung. In Wasser und Aether leicht lösliche Flüssigkeit [BERTHELOT und LUCA (121), HANRIOT (122)].

Glycerdiamin, Diamidohydrin, $CH_2NH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2NH_2$, bildet sich aus Dichlorhydrin und alkoholischem Ammoniak bei 100° . Ausserdem entsteht Glycidamin, $CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH_2NH_2$ [CLAUS (123)].

Eine Base, $C_6H_{12}ClNO_2$, entsteht aus Epichlorhydrin und Ammoniak [DARMSTÄTTER (124)].

Dibromhydrin und Ammoniakgas liefert eine Base $C_6H_{12}BrNO_2$.

Chlorhydrinimid, $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$, ein amorpher in Säuren unlöslicher Körper, entsteht aus Dichlorhydrin und 4proc. alkoholischem Ammoniak [CLAUS (125)] und Epichlorhydrin und alkoholischem Ammoniak [RIBBOUL (126)].

Trimethylglycerammoniumchlorid, $CH_2(OH) \cdot CHOH \cdot CH_2N(CH_3)_3Cl$, bildet sich aus Trimethylamin und Monochlorhydrin bei 100° [V. MEYER (127), HANRIOT (128)].

Thioglycerine.

Monothioglycerin, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(SH)$. Aus Monochlorhydrin, Kaliumhydrosulfid und Alkohol. Zähflüssig. Spec. Gew. 1.295 bei 14.4° . Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich bei 125° . Durch verdünnte Salpetersäure wird es zu Glycerinsulfosäure oxydirt. Ein Wasserstoffatom im Thioglycerin ist durch Blei oder Quecksilber leicht vertretbar [CARIUS (129)].

Dithioglycerin, $CH_2(SH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(SH)$. Aus Dichlorhydrin und Kaliumhydrosulfid. Zähflüssig. Spec. Gew. 1.342 bei 14.4° . Löslichkeit wie oben. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Pyroglycerintrisulfosäure, $C_6H_{12}S_3O_{10}$. Zwei Wasserstoffatome können durch Schwer-Metalle ersetzt werden (CARIUS ib.).

Trithioglycerin, $C_3H_5(SH)_3$. Aus Trichlorhydrin und Kaliumhydrosulfid. Spec. Gew. 1.391 bei 14.4° . Die Lösung in absolutem Alkohol wird durch Aether und Wasser gefällt. 3 Wasserstoffatome können durch Schwermetalle leicht vertreten werden (CARIUS ib.).

Glycid, $C_3H_6O_2$ oder $CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$. Ist ein Anhydrid des Glycerins, aber zugleich ein einsäuriger Alkohol. HANRIOT stellte es dar durch Eintragen von Baryumoxyd in ein Gemenge von Glycerinmonochlorhydrin und Aether. GEYERFELD (130) und BRESLAUER (131) erhielten es aus Glycidacetat und gepulvertem Aetzatron.

Siedep. $161-163^\circ$. Spec. Gew. 1.165 bei 0° .

Mit Wasser vereinigt es sich zu Glycerin, mit Glycerin zu Polyglycerinen, Säuren erzeugen Ester des Glycerins. Ammoniakalische Silberlösung reducirt das Glycid schon in der Kälte.

Salzsaures Glycid oder Epichlorhydrin, $CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH_2Cl$, bildet

sich aus Glycerin und Phosphorpentachlorid und beim Erhitzen von Dichlorhydrin mit Salzsäure [BERTHELOT und LUCA (132)], ferner bei der Einwirkung von Kaliumhydrat oder Natriumhydrat auf Dichlorhydrin oder Allylalkoholchlorid [TOLLENS und MÜNDE (133), PREVOST (134), CLAUS (135)]. Siedep. 117° (Thermometer im Dampf) bei 755·5 Millim. Druck. Spec. Gew. 1·2040 bei 0° [DARMSTÄTTER (136), THORPE (137)].

Das Epichlorhydrin löst sich nicht in Wasser, dagegen zersetzt es sich bei 36stündigem Erhitzen mit Wasser in Chlorhydrin, Dichlorhydrin und Glycerin.

Concentrirte Salzsäure überführt es in α -Dichlorhydrin, concentrirte Schwefelsäure in Chlorhydrinschwefelsäure, Salpetersäure in Chlormilchsäure. Natriumamalgam reducirt das Epichlorhydrin zu Isopropylalkohol.

Wässriges Ammoniak erzeugt die Base $C_6H_{12}ClNO_2$ [HAURIOT (138)].

Essigsäures Glycid. Glycidacetat, $C_3H_5O_2 \cdot C_2H_3O_2$, entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit trockenem Kaliumacetat auf 150° [GEYERFELD (139), BRESLAUER (140)]. Siedep. 168—169°. Spec. Gew. 1·129 bei 20° .

Ein polymeres Glycidacetat, $(C_3H_5O_2 \cdot C_2H_3O_2)_2$, bildet sich als Nebenprodukt bei der Bereitung des Glycidacetats, sowie bei längerem Erhitzen des letzteren. Siedep. 258—261° [BRESLAUER (140)].

Epibromhydrin, C_3H_5BrO . Aus Dibromhydrin und Kalilauge und bei der Destillation von Acetobromid. Siedep. 138—140° [REBOUL, LINNEMANN (141), BERTHELOT und LUCA].

Epijodhydrin, C_3H_5JO . Aus Epichlorhydrin und Jodkalium. Siedep. 160 bis 180° (REBOUL).

Thioglycid, C_3H_4OS . Aus Epichlorhydrin und alkoholischem Kaliumhydro-sulfid [REBOUL (142)]. Zäh, allmählich erstarrende Flüssigkeit. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

Dithioglycid, $C_3H_6S_2$. Durch Erhitzen von Trithioglycerin, $C_3H_5(SH)_3$, auf 140° darzustellen. Amorphe, in Wasser und Aether unlösliche, in siedendem Alkohol spurenweise lösliche Masse [CARIUS (143)].

Glycerinaldehyd, $C_3H_6O_3$.

Bei der Oxydation des Glycerins beobachteten viele Forscher das Auftreten einer reducirenden wenig flüchtigen Substanz [VON DEEN (144), RUPPERT, PERLO, HEVNSIUS (145), WERTHER (146), KIRCHNER und MEISNER (147)].

RENARD erhielt die Substanz rein bei der Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoffgas auf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertes Glycerin. Weisse, amorphe Masse, $4C_3H_6O_3 + H_2O$. Schmp. 71—72°. Siedep. 130—135°, wobei Sublimation eintritt. Bei der Oxydation giebt der Aldehyd Ameisensäure oder Essigsäure.

Polyglycerine, d. h. Verbindungen, welche sich durch Aneinanderlagerung mehrerer Glycerinmoleküle bilden, entstehen unter Austritt der Elemente des Wassers beim Erhitzen von Glycerin mit Monochlorhydrin oder Epichlorhydrin [LOURENCO und REBOUL (148)]. Es entsteht gleichzeitig Di- und Triglycerin.

Diglycerin, Pyroglycerin, $C_6H_{14}O_5$. Zähflüssig. Siedep. 220—230° bei 10 Millim. Druck. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem. Unlöslich in Aether.

Triglycerin, $C_6H_{20}O_7$. Sehr zähflüssig. Siedep. 275—285° bei 10 Millim. Druck.

HEUMANN.

Glycidsäuren.)* Säuren, welche die im Aethylenoxyd und in allen »Glycidverbindungen« vorhandene Atomgruppe =C-C= enthalten.



Die Bezeichnung »Glycid« wurde zuerst 1860 von REBOUL (1), auf das damals noch hypothetische, später (2), wirklich dargestellte erste Anhydrid des Glycerins $\text{CH}_2\text{-CH}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ angewandt.



Der diesem einatomigen Alkohol entsprechenden Säure, $\text{CH}_2\text{-CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, der einfachsten »Glycidsäure«, wird im specielleren Sinne dieser Name beigelegt.

Die Säure entsteht durch Abspaltung von Salzsäure mittelst alkoholischer Alkalilauge aus den beiden Chlormilchsäuren, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

In analoger Weise sind die nächsten Homologen der Glycidsäure aus den Chloroxybuttersäuren erhalten worden. Umgekehrt liefern die Glycidsäuren durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren wieder die entsprechenden substituirten Säuren der Milchsäurereihe.

Glycidsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{-CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. (Oxyacrylsäure. Epihydrin-säure. Aethylenoxydcarbonsäure). Von MELIKOFF 1880 entdeckt (3).



Gewinnung. In die mit 2–3 Thln. Alkohol verdünnte Chlormilchsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (α -Chlorhydracrylsäure), wird unter Abkühlung und Umschütteln kalte, alkoholische Kalilauge eingetragen. Nach dem zuerst sich abscheidenden Chlorkalium krystallisirt an den Wänden des Gefäßes das Kaliumsalz der Glycidsäure (3).

Auf gleiche Weise wurde aus der β -Chlormilchsäure, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, mittelst alkoholischer Natronlauge das glycidsaure Natrium gewonnen (4).

Zur Abscheidung der freien Säure versetzt man die möglichst concentrirte wässrige Lösung des Alkalisalzes mit Schwefelsäure, schüttelt mit Aether aus und lässt diesen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten (3).

Farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von saurer Reaction und schwachem, an Fettsäuren erinnerndem Geruch, mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether, nicht destillirbar, beim Erhitzen Dämpfe gebend, welche die Schleimhäute stark angreifen.

Durch Eisenvitriol werden die Säure und ihre Salze nicht roth gefärbt, wie dies bei der isomeren Brenztraubensäure der Fall ist.

Mit den Halogenwasserstoffsäuren verbindet sich die Glycidsäure leicht zu den β -Halogenmilchsäuren (3, 15, 17), erhitzt sich z. B. mit rauchender Salzsäure bis zum Sieden der Mischung, indem β -Chlormilchsäure entsteht. Beim Erhitzen der Glycidsäure oder ihrer Salze mit Wasser bildet sich Glycerin-

*) 1) REBOUL, Ann. chim. phys. (3) 60, pag. 5. 2) GEFERFELD, Bull. soc. chim. (2) 23, pag. 160; Ber. 1875, pag. 186. 3) MELIKOFF, Ber. 1880, pag. 271. 4) ERLÉNMEYER, Ber. 1880, pag. 457. 5) MELIKOFF, Ber. 1884 (Ref.), pag. 420. 6) ERLÉNMEYER u. MÜLLER, Ber. 1882, pag. 49. 7) C. KOLBE, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 369. 8) MELIKOFF, Ber. 1882, pag. 2586. 9) DERS., Ber. 1883, pag. 1268. 10) PAZSICHKE, Journ. pr. Chem. (2) 1, pag. 97. 11) HARTENSTEIN, Ebend. 7, pag. 298. 12) MORAWSKI, Ebend. 10, pag. 68. 13) DERS., Ebend. 11, pag. 430. 14) SCHERKS, Ann. 227, pag. 236. 15) MELIKOFF, Ber. 1880, pag. 956, 958. 16) DERS., Ber. 1880, pag. 1265. 17) DERS., Ber. 1881, pag. 937. 18) ERLÉNMEYER, Ber. 1880, pag. 1077. 19) DERS., Ber. 1880, pag. 305. 20) GLASER, Ann. 147, pag. 98. 21) PLÖCHL, Ber. 1883, pag. 2815. 22) DERS., Ber. 1884, pag. 1616. 23) ZELINSKY, Ber. 1885 (Ref.), pag. 105.

säure (3). Ammoniak und Glycidsäure addiren sich zu (β ?)-Amidomilchsäure (16, 18).

Kaliumsalz, $C_3H_3O_3K + \frac{1}{2}H_2O$ (3). Krystallisirt aus heissem Alkohol in kugelförmigen Aggregaten kleiner Prismen. Ueber 80° zersetzt sich das Salz und geht in eine zerfliessliche, braune Masse über. Beim Erhitzen an der Luft, sowie beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure entzündet es sich plötzlich unter Verbreitung eines an verkohlenden Weinstein erinnernden Geruchs.

Natriumsalz, $C_3H_3O_3Na + \frac{1}{2}H_2O$ (4). Krystallisirt aus heissem Alkohol in warzenförmigen Gruppen kleiner Nadeln. Zersetzt sich in der Hitze, wie das vorige Salz.

Das Ammoniaksalz, $C_3H_3O_3 \cdot NH_4$, scheidet sich beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure als klebrige Masse ab, die aber über Schwefelsäure allmählich in Prismen krystallisirt (17).

Das Calciumsalz ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser und wird durch Alkohol als pulveriger Niederschlag gefällt (3). — Das Silbersalz, $C_3H_3O_3Ag$, krystallisirt aus heissem Wasser in ziemlich grossen, rhombischen Tafeln. Es verpufft beim Erhitzen (3). — Das Zinksalz, $(C_3H_3O_3)_2Zn + H_2O$, wird aus seiner wässrigen Lösung durch Aetheralkohol als klebrige, zu einem amorphen Pulver eintrocknende Masse gefällt (17).

Von den nächsten Homologen der Glycidsäure, den »Propylenoxydcarbon-säuren«, $C_4H_6O_3$, sind alle drei Isomeren bekannt. Sie leiten sich von den drei Crotonsäuren ab, wie die Glycidsäure von der Acrylsäure, und lassen sich aus den Crotonsäuren gewinnen, indem man zu diesen unterchlorige Säure addirt und aus den entstehenden Chloroxybuttersäuren durch alkoholische Kalilauge Salzsäure abspaltet:

α -Methylglycidsäure, $CH_3 - C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H \\ | O \end{matrix}$. Durch Einwirkung von alkoho-

lischer Kalilauge auf die (aus Methacrylsäure und unterchloriger Säure entstehende) Chloroxyisobuttersäure, $CH_2Cl \cdot C(OH) \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$, gewonnen (5). Dickliche, stark saure Flüssigkeit. Mit Salzsäure verbindet sie sich unter starker Erwärmung wieder zu jener Chloroxyisobuttersäure, mit Ammoniak zu Amidooxyisobuttersäure, mit Wasser schon in der Kälte sehr leicht zu der α -Methylglycerinsäure, $CH_2(OH) \cdot C(OH) \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$. Auch das Kaliumsalz wird durch Erwärmen seiner wässrigen Lösung schnell in dasjenige dieser Säure übergeführt.

β -Methylglycidsäure, $CH_3 \cdot CH \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix} - CH \cdot CO_2H$ (5). Dargestellt durch Ein-

wirkung von alkoholischer Kalilauge auf die aus α -Crotonsäure und unterchloriger Säure entstehende Chloroxybuttersäure (6, 5). — $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$. Die Säure krystallisirt aus Aether in rhombischen Prismen, die bei 84° schmelzen und sich sowohl in Aether, wie in Wasser leicht lösen.

Mit concentrirter Salzsäure liefert die β -Methylglycidsäure eine Chloroxybuttersäure, welche mit derjenigen, aus welcher sie dargestellt wurde, nicht identisch ist und welche durch alkoholische Kalilauge wieder in β -Methylglycidsäure übergeführt wird. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht dieselbe Bromoxybuttersäure, welche durch Addition von Brom zu α -Crotonsäure und Kochen der entstandenen Dibrombuttersäure mit Wasser erhalten wird (7). Mit Ammoniak verbindet sich die β -Methylglycidsäure zu Amidooxybuttersäure, mit Methylamin zu einer Methylamidooxybuttersäure (23) mit Wasser zu der β -Methylglycerinsäure, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Die letztere Umwandlung erleidet sie indess viel weniger leicht, als die α -Methylglycidsäure.

Das β -methylglycidsäure Kalium, $C_4H_5O_3K + \frac{1}{2}H_2O$, ist aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether fällbar.

Die als »Butylglycidsäure« bezeichnete dritte Propylenoxydcarbonsäure, $CH_2 - CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, ist auf analogem Wege wie die vorige Verbindung durch



Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf diejenige Chloroxybuttersäure gewonnen worden, welche durch Addition von unterchloriger Säure zur β -(Iso-) Crotonsäure entsteht (8, 9).

Die Säure ist eine bewegliche Flüssigkeit, die den Geruch der fetten Säuren besitzt und beim Erwärmen erstickende Dämpfe verbreitet. Mit Salzsäure, Ammoniak und Wasser giebt sie leicht die betreffenden Additionsprodukte. Die mit Salzsäure entstehende Chloroxybuttersäure (Schmp. 82—83°) ist identisch mit derjenigen, aus welcher die Butylglycidsäure dargestellt wurde. Die Aufnahme von Wasser geschieht allmählich schon in der Kälte, momentan beim Erhitzen. Die dabei entstehende Butylglycerinsäure ist identisch mit derjenigen, welche aus α -Chlorhydrin mittelst Cyankalium erhalten wird. Auch die Salze der Butylglycidsäure gehen sehr leicht durch Wasseraufnahme in diejenigen dieser Butylglycerinsäure über.

Epihydrincarbonsäure, $(C_4H_6O_3)_x$. Das aus dem Epichlorhydrin, $CH_2 - CH \cdot CH_2Cl$, durch Cyankalium erhaltene Epicyanhydrin, $CH_2 - CH \cdot CH_2 \cdot CN$,



liefert beim Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht, wie zu erwarten wäre, die Butylglycidsäure oder das Chlorwasserstoff-Additionsprodukt derselben, sondern eine als Epihydrincarbonsäure bezeichnete Säure (10, 11), welche nach ihren ganz abweichenden Eigenschaften höchst wahrscheinlich als ein Polymerisationsprodukt betrachtet werden muss (4, 8).

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden, schief abgestumpften Prismen, leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser. Schmp. 225° (10). Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht normale Buttersäure, beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd verflüchtigt sich ein basischer Körper (Propylenoxyd?) (11).

Das Bariumsalsz ist leicht löslich in Wasser, durch Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln fällbar. — Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure lässt sich durch Fällung das Silbersalz als weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, das Bleisalz in farblosen, durchsichtigen Blättchen erhalten.

Oxycitraconsäure, $C_5H_6O_5 = C(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$. Diese Säure wurde



von MORAWSKI aus der Chlorcitramalsäure (12), sowie aus Citra- oder Meta-Dichlorbrenzweinsäure oder -Dibrombrenzweinsäure (13), durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser gewonnen. SCHERKS (14) erkannte, dass man sie im Sinne der obigen Formel als eine zweibasische Glycidsäure aufzufassen habe.

Darstellung. Man sättigt eine sehr verdünnte Lösung von citraconsaurem Natrium mit Chlorgas, verreibt aus der filtrirten Flüssigkeit durch schwaches Erwärmen das überschüssige Chlor und fällt mit essigsäurem Barium. Das krystallinisch ausgeschiedene chlorcitramalsäure Barium wird als feines, trocknes Pulver in siedendes Barytwasser eingetragen. Nach kurzem Kochen erstarrt das Ganze zu einem krystallinischen Brei von oxycitraconsaurem Barium. Dieses Salz wird durch Salzsäure zersetzt und die freie Säure der Lösung durch Aether entzogen. 100 Grm. Citraconsäure geben 25 Grm. reine Säure (14).

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie krystallisirt aus Wasser sehr schön in grossen, farblosen monoklinen Krystallen, die 1 Mol.

Krystallwasser enthalten und schon an trockner Luft verwittern. Ueber 100° erweicht die Säure und schmilzt dann unter Aufschäumen bei 160° , wobei sie in das Anhydrid der Citraweinsäure übergeht. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Säure grösstentheils in Kohlensäure und Propionaldehyd: $C_3H_6O_3 = C_3H_6O + 2CO_2$; ein kleinerer Theil geht durch Wasseraufnahme in Citraweinsäure über (12, 13, 14). Auch die Salze erleiden die entsprechenden Zersetzungen. Nascirender Wasserstoff wirkt nicht auf die Oxycitraconsäure ein. Von Brom wird diese in wässriger Lösung ebenfalls nicht angegriffen (12). Dagegen verbindet sich die Säure sehr leicht mit Salzsäure (13) und mit Bromwasserstoff (14) zu den krystallisirbaren Säuren $C_3H_7ClO_3$ und $C_3H_7BrO_3$ (Hydrochlor- und Hydrobrom-Oxycitraconsäure). Jodwasserstoff reducirt die Oxycitraconsäure bei 100 bis 110° zu Citramalsäure (13).

Salze (12). $C_3H_4O_3(NH_4)_2$ wird als zunächst dickflüssige, über Schwefelsäure allmählich krystallisirende Masse erhalten. — $C_3H_5O_3(NH_4)$. Mikroskopische Prismen. — $C_3H_4O_3K_2$ und $C_3H_4O_3Na_2$ sind nicht krystallisirbar. — $C_3H_5O_3K$. Mikroskopische Prismen. Weniger leicht löslich als die freie Säure. — $C_3H_4O_3Ba + 4H_2O$. Glänzende Nadeln. Kaum löslich in kaltem, reichlich in heissem Wasser. — $C_3H_4O_3Sr + 4H_2O$. Feine Nadeln. Leichter löslich als das vorige Salz. — Das neutrale Calciumsalz ist sehr leicht löslich und krystallisirt in mikroskopischen Pyramiden. — Das Magnesiumsalz trocknet gummiartig ein. — $C_3H_4O_3Pb + 4\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser, namentlich in heissem. — Das Silbersalz ist ein weisser, sehr schnell unter Bräunung sich zersetzender Niederschlag. — Mit Eisenchlorid giebt das neutrale Kaliumsalz einen röthlich braunen Niederschlag, der sich beim Kochen unter Bildung von Kohlensäure und einem Eisenoxydulsalz zu einer dunkelbraungrünen Flüssigkeit löst.

Phenylglycidsäure, $C_9H_8O_3 = C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, für diese Ver-

bindung wurde früher (19) diejenige sehr unbeständige Säure gehalten, welche zuerst von GLASER (20) aus der Phenyl- α -brommilchsäure, $C_6H_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, oder der Phenyl- α -chlormilchsäure durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge gewonnen und als »Phenylxyacrylsäure« bezeichnet worden war.

PLÖCHL (11) erkannte indess diese Säure als die β -Hydrozimmtsäure, $C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Er wies hingegen nach, dass die Phenyl- β -brommilchsäure, $C_6H_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bei der gleichen Behandlung mit Alkalien gleichzeitig α -Hydrozimmtsäure, $C_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und die wirkliche Phenylglycidsäure, $C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, liefere. Die letztere Säure allein erhielt er

aus der Benzoylimidozimmtsäure, $C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, deren Anhydrid sich

bildet, wenn Benzaldehyd mit Hippursäure und Essigsäureanhydrid erhitzt wird. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 120° oder durch Kochen mit Alkalien wird diese Benzoylimidozimmtsäure in Benzoësäure, Ammoniak und Phenylglycidsäure gespalten (21, 22).

Die Phenylglycidsäure ist eine sehr starke Säure, welche Benzoësäure aus ihren Salzen frei macht und deshalb von dieser durch fractionirte Fällung mit Salzsäure getrennt werden kann. Sie scheidet sich allmählich in mikroskopischen, sechstheiligen Täfelchen aus, ist selbst in heissem Wasser sehr wenig löslich, leicht löslich in Aether und Alkohol, aus Chloroform in atlasglänzenden Blättchen krystallisirbar.

Sie schmilzt bei 154 — 155° unter Kohlensäureentwicklung. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt.

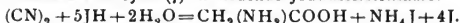
Die Säure verbindet sich nicht, wie die Glycidsäuren der Fettreihe, mit Bromwasserstoff oder mit Wasser, liefert aber beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° eine bei 189—190° schmelzende Phenyl-(?)-Amidomilchsäure. Mit Natriumamalgam bildet sie die Phenylmilchsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (β -Phenylhydracrylsäure). Vergl. die nach dem Druck erschienene Arbeit über Glycidsäuren von P. MELIKOFF, Ann. 234, pag. 197.

O. JACOBSEN.

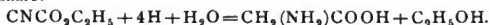
Glycocoll,*) Amidoessigsäure, Glycin, Leimsüss, $CH_2 \overset{NH_2}{\underset{\begin{array}{c} | \\ CO-OH \end{array}}{CO}}$ ($\begin{array}{c} CH_2-NH_2 \\ | \\ CO-O \end{array}$)
 oder $\begin{array}{c} CH_2-NH_3-O-CO \\ | \\ CO-O-NH_3-\dot{C}H_2 \end{array}$). Das Glycocoll findet sich neben Glycogen in dem Muskelgewebe der Muschel *Pecten irradians* (1). Es wurde zuerst durch Kochen von Leim (2) mit Schwefelsäure dargestellt, und später durch Zersetzung der Hippursäure (3) und Glycocholsäure (4) mit Salzsäure gewonnen. Syntetisch ist es auf verschiedenen Wegen dargestellt worden. Es entsteht durch Einwirkung von Ammoniak oder kohlenurem Ammoniak (6) auf Bromessigsäure (5) resp. Chloressigsäure (6).



Durch Einleiten von Cyan (7) in siedende Jodwasserstoffsäure:

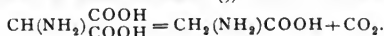


Durch Reduction von Cyankohlensäure (8) in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure:

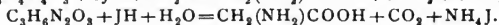
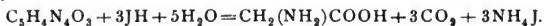


*) 1) CHITTENDEN, Ann. 178, pag. 273. 2) BRACONNOT, Ann. ch. et phys. (2) 13, pag. 114. 3) DESSAIGNES, Ann. 58, pag. 322. 4) STRECKER, Ann. 65, pag. 130. 5) PERKIN u. DUPPA, Ann. 108, pag. 113. 6) NENCKI, Ber. 16, pag. 2827. 7) EMMERLING, Ber. 6, pag. 1351. 8) WALLACH, Ann. 184, pag. 13. 9) BAYER, Ann. 131, pag. 295. 10) LJUBAVIN, Ber. 15, pag. 3087. 11) STRECKER, Ann. 146, pag. 142. 12) MENSCHUTKIN, Ann. 153, pag. 105. 13) CURTIUS, J. pr. Ch. 26, pag. 150 ff. 14) HORFORD, Ann. 60, pag. 1 ff. 15) ENGEL, Jahresber. 1875, pag. 733. 16) HORBACZEWSKI, Ber. 15, pag. 2678. 17) HEINTZ, Ann. 145, pag. 214. 18) DESSAIGNES, Ann. 82, pag. 235. 19) DRECHSEL, J. pr. Ch. 20, pag. 475. 20) SCHABUS, Jahresb. 1854, pag. 676. 21) KRAUT u. HARTMANN, Ann. 133, pag. 100. 22) FRANCHIMONT, Ber. (R.) 17, pag. 168. 23) CURTIUS, Ber. 16, pag. 753. 24) KRAUT, Ann. 177, pag. 267; 182, pag. 172. 25) HEINTZ, Ann. 150, pag. 67. 26) Ders., Ann. 148, pag. 177. 27) LIEBIG, Ann. 62, pag. 310. 28) STRECKER und ROSENGARTEN, Ann. 157, pag. 1 ff. 29) SCHMIDT, Ann. 217, pag. 270 ff. 30) MYLIUS, Ber. 17, pag. 286. 31) TRAUBE, Ber. 15, pag. 2110. 32) BAUMANN und VON MERING, Ber. 8, pag. 588. 33) SCHIFFER, Jahresb. 1883, pag. 1037. 34) VOLHARD, Ann. 123, pag. 261. 35) SALKOWSKI, Ber. 8, pag. 639. 36) SCHULTZEN, Z. Ch. 1867, pag. 616. 37) SCHEIBLER, Ber. 2, pag. 292; 3, pag. 155. 38) LIEBREICH, Ber. 3, pag. 161. 39) FRÜHLING u. SCHULZ, Ber. 10, pag. 1070. 40) RITTHAUSEN u. WEGER, J. pr. Ch. 30, pag. 32. 41) LIEBREICH, Ber. 2, pag. 12. 42) GRIESS, Ber. 8, pag. 1406. 43) KRAUT, Ann. 182, pag. 172—180. 44) LIEBREICH, Ber. 2, pag. 167. 45) MEYER, Ber. 4, pag. 736. 46) HEINTZ, Ann. 129, pag. 37. 47) Ders., Ann. 132, pag. 1 ff. 48) HEINTZ, Ann. 140, pag. 217. 49) Ders., Ann. 146, pag. 214 ff. 50) BRÜHL, Ann. 177, pag. 199 ff. 51) HOFMANN, Jahresber. 1862, pag. 333. 52) CURTIUS, Ber. 17, pag. 1662. 53) KRAUT u. HARTMANN, Ann. 133, pag. 105. 54) HEINTZ, Ann. 122, pag. 257 ff. 55) Ders., Ann. 145, pag. 49. 56) Ders., Ann. 136, pag. 213 ff. 57) Ders., Ann. 124, pag. 297. 58) Ders., Ann. 124, pag. 297. 59) Ders., Ann. 138, pag. 300. 60) LÜDDECKE, Ann. 147, pag. 272. 61) HEINTZ, Ann. 145, pag. 229. 62) Ders., Ann. 140, pag. 264. 63) CURTIUS, Ber. 16, pag. 2230. 64) Ders., Ber. 17, pag. 953. 65) BUCHNER und CURTIUS, Ber. 18, pag. 2371. 66) Dies., Ber. 18, pag. 2377. 67) CURTIUS, Ber. 18, pag. 1302. 68) Ders., Ber. 18, pag. 1283.

Durch Erhitzen von Amidomalonsäure (9) für sich oder mit Wasser:



Durch Einwirkung von Cyanammonium und Schwefelsäure auf Glyoxal (10), $\text{COH}\cdot\text{COH}$, wo letzteres wahrscheinlich zuerst Formaldehyd, CH_2O , bildet, endlich durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Harnsäure (11) und Hydantoin-säure:



Bei der Pankreasverdauung von Leim und Elastin ist ebenfalls Glycocoll aufgefunden worden.

Darstellung. Zur Darstellung aus Hippursäure (13) wird 1 Thl. derselben mit 4 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäurehydrat, 2 Thle. Wasser) 10–12 Stunden am Rückflusskühler gekocht, nach 24stündigem Stehen die ausgeschiedene Benzoesäure durch Filtration und Ausziehen der Lösung mit Aether entfernt, und mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt. Das bis zur beginnenden Krystallisation eingedampfte Filtrat liefert das Glycocoll in grossen, gut ausgebildeten Krystallen. Zur Darstellung aus Monochloressigsäure (6) wird dieselbe am besten mit trockenem kohlen-saurem Ammoniak erhitzt.

Das Glycocoll (13) bildet farblose, durchsichtige Krystalle, welche dem monoklinen System angehören. Es bräunt sich bei 228° und schmilzt (13) zwischen 232 und 236° unter Gasentwicklung mit dunkler Purpurfarbe. Spec. Gew. 1.1607. Löslich (14) in 4.3 Thln. kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Der Geschmack ist süss. Es färbt sich mit Eisenchlorid intensiv roth. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird das Glycocoll in Glycolsäure umgewandelt. Durch Erhitzen mit Harnstoff soll Harnsäure (16) entstehen.

Salze. Glycocoll verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen, jedoch ist der basische Charakter vorherrschend. Mit starken Basen (13), z. B. den Alkalien Barium- und Thalliumhydrat, geht es keine Verbindungen ein; dagegen vereinigt es sich mit den meisten schweren Metalloxyden zu Salzen, welche nach dem Verhalten des Silbersalzes wohl als Metallamine angesehen werden müssen. Mit Ausnahme des Silber- und Palladiumsalzes krystallisiren dieselben sämmtlich mit 1 Mol. Wasser: Die neutralen Salze mit Säuren können sich noch mit einem Molekül Glycocoll zu halbsauren Salzen vereinigen.

Bleisalz (14, 17), $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$. Farblose Prismen.

Cadmiumsalz (18), $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$. Seideglänzende Blätter.

Kupfersalz (14), $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Blaue Nadeln, welche in Alkalien löslich sind.

Quecksilbersalz (18), $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$. Kleine Krystalle.

Palladiumsalz (19), $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Pd}$. Hellgelbe, lange Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Silbersalz (13), $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\text{Ag}$. Klare, durchsichtige, klinobasische Krystalle, Prismen oder Tafeln, welche am Lichte grau werden, bei Ausschluss desselben jedoch ohne Veränderung bleiben. Zersetzt sich erst oberhalb 100° .

Zinksalz (13, 18), $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$. Seideglänzende Blätter. Wird bereits durch Wasser zersetzt.

Salzsaures Salz (14, 20), Neutrales Salz, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2\cdot\text{HCl}$. Zerfliessliche, rhombische Säulen, in absolutem Alkohol wenig löslich. Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$, bildet orangerothe Säulen.

Halbsaures Salz (13, 21), $(\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2)_2\cdot\text{HCl}$. Farblose, rhombische Nadeln.

Salpetersaures Salz (14, 22), $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2\cdot\text{NO}_3\text{H}$. Monokline Tafeln oder Nadeln. Schmilzt bei 145° unter Schäumen.

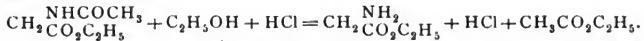
$(C_2H_5NO_2)_2NO_3H$ (18). Krystallinische Masse.

Salpetrigsaures Salz (64), $C_2H_5NO_2 \cdot NO_2H$. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf das in trockenem Aether suspendirte, salzsaure Salz dargestellt, bildet grosse, farblose Krystalle, welche leicht unter Verlust von 2 Mol. Wasser in Diazoessigsäureäthyläther übergehen.

Schwefelsaures Salz (14), $(C_2H_5NO_2)_2 \cdot SO_4H_2$. Glänzende Säulen oder Tafeln, löslich in Wasser, in absolutem Alkohol unlöslich.

Das essigsäure (14) und oxalsäure Salz (14) sind ebenfalls krystallinisch. Mit Chlorbarium, Chlorkalium, Chlornatrium, salpetersaurem Kalium, Blei, Kupfer, Silber und Zink entstehen krystallinische Doppelsalze.

Glycocoläthyläther (23), $CH_2 \overset{NH_2}{CO_2} C_2H_5$. Der Aether lässt sich aus Glycocolsilber darstellen. Das salzsaure Salz entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung von Glycocol (23) in absolutem Alkohol, und durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Acetylglycocoläther (23) mit Salzsäure in der Wärme:



Das jodwasserstoffsäure Salz (21, 24) wird durch Erhitzen von Glycocol mit Jodäthyl und absolutem Alkohol auf 115–120° erhalten und liefert beim Behandeln mit Chlorsilber den salzsauren Aether. Eine concentrirte, wässrige Lösung des letzteren oder besser das in trockenem Aether suspendirte Salz wird durch die berechnete Menge Silberoxyd unter Bildung des freien Aethers zersetzt, welcher ein farbloses Oel von eigenthümlichen, an Cacao erinnerndem Geruche bildet (64). Siedet bei 149°. Der Aether ist stark basisch und ungemein leicht zersetzlich. Siehe Glycocolimidanhydrid. Mit concentrirten Säuren wird Kohlensäure abgespalten. Beim Eindampfen mit sehr verdünnter Salzsäure wird das salzsaure Salz regenerirt. Bei der Destillation bildet sich eine hoch schmelzende Base.

Salzsaures Salz (23), $CH_2 \overset{NH_2HCl}{CO_2} C_2H_5$. Grosse, bei 144° schmelzende Krystalle. Unzersetzt flüchtig, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bildet ein lösliches Platindoppelsalz.

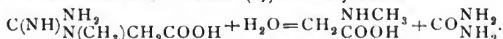
Jodwasserstoffsäures Salz (21, 24), $CH_2 \overset{NH_2HJ}{CO_2} C_2H_5$. Rhombische Krystalle.

Glycocolimidanhydrid (23), CH_2NHCO_2 oder $(CH_2NHCO_2)_2$, bildet sich beim Stehen des feuchten Glycocoläthers neben der eben erwähnten, hoch schmelzenden Base. Beim Stehen der wässrigen Lösung des Glycocoläthers oder beim Eindampfen derselben wird es ohne die Base erhalten. Grosse Tafeln, löslich in heissem Wasser und Alkohol. Sublimirt gegen 280° unter vorherigem Schmelzen in langen Nadeln. Bildet ein Platindoppelsalz.

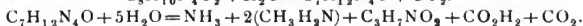
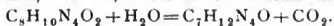
Glycocolamid, $CH_2 \overset{NH_2}{CONH_2}$. Dasselbe entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Glycocol (25) mit alkoholischem Ammoniak auf 155–165° und als salzsaures Salz neben Di- und Triglycolamidsäure bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monochloressigsäureäther (26). Das freie Amid wird durch Silberoxyd aus dem salzsauren Salz abgeschieden und bildet eine feste, in Wasser leicht lösliche Substanz, welche alkalisch reagiert und sich sehr leicht mit Säuren, sogar mit Kohlensäure vereinigt. Beim Kochen mit Wasser wird das Amid in Glycocol und Ammoniak zerlegt.

Salzsaures Salz, $C_2H_5N_2O_2 \cdot HCl$, wird aus seiner wässrigen Lösung durch Aetheralkohol in langen Nadeln abgeschieden, welche dem monoklinen System angehören. Das Platindoppelsalz, $(C_2H_5N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, bildet klinorhombödrische Prismen. Mit Goldchlorid entsteht ein in rhombischen Prismen krystallisirendes Salz.

Methylglycocoll, Sarkosin, $\text{CH}_2\overset{\text{NHCH}_3}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}$. Dasselbe entsteht neben Harnstoff beim Kochen von Kreatinin (27) mit Barytwasser:



Es bildet sich ferner beim Kochen von Caffein mit Barytwasser und beim Erhitzen desselben mit Salzsäure auf 240° . Im ersteren Falle wird zuerst unter Abspaltung von Kohlensäure Caffeidin, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$, gebildet, welches dann in Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Kohlensäure und Ameisensäure zerfällt.



Synthetisch wird es durch Erhitzen von Monochloressigsäureäther mit conc. wässrigem Methylamin auf $120-130^\circ$ erhalten. Das Sarkosin bildet farblose rhombische Säulen (34) von schwach süßem Geschmack, sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Es schmilzt (30) zwischen 210 und 220° unter Bildung von Methylamin, Kohlensäure, Wasser und Sarkosinanhydrid. Durch Einwirkung von Chlorcyan (31) wird ebenfalls Sarkosinanhydrid, Methylhydantoin, Salzsäure oder Wasser gebildet. Innerlich genommen geht das Sarkosin grösstentheils unverändert durch den Organismus (32, 33).

Kupfersalz (29, 35), $(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet lasurblaue Krystalle.

Salzsaures Salz (27, 34), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln. Das Platindoppelsalz (29), $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet gelbe monokline Krystalle. Golddoppelsalz (28), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, krystallisirt in gelben, in Wasser schwerlöslichen Nadeln.

Salpetersaures Salz (22), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2\text{H}$, ist krystallinisch und schmilzt gegen 70° .

Schwefelsaures Salz (28), $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)_2\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Vierseitige, in Wasser leicht lösliche Tafeln.



Entstehung bereits erwähnt wurde, lässt sich am besten durch trockene Destillation des Sarkosins und Umkrystallisiren des Destillats aus Alkohol darstellen. Farblose Prismen, welche bei $149-150^\circ$ schmelzen und bitter schmecken. In Wasser sehr leicht löslich. Es siedet gegen 350° unter geringer Zersetzung. Das Anhydrid wird durch Kochen mit Salzsäure und Schmelzen mit Aetzkali in Sarkosin zurückverwandelt; bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali entsteht Dimethyloxamid und Oxalsäure. Mit Säuren liefert es keine Salze; mit einzelnen Metallsalzen jedoch Doppelverbindungen.

Platindoppelsalz, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$, aus dem Anhydrid und saurem Platinchlorid entstehend, krystallisirt in leicht löslichen, sechsseitigen Tafeln. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol entsteht ein in Würfeln krystallisirendes Salz mit 2 Mol. Wasser.

Golddoppelsalz, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Violett spiegelnde Prismen.

Nitrososarkosin (36), $\text{CH}_2\overset{\text{N}(\text{NO})\text{CH}_3}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}$, entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in eine heisse wässrige Lösung von Sarkosin. Dickes Oel. Das Kupfersalz, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, bildet lange Nadeln.

Trimethylglycocoll, Betain, Oxyneurin, $\text{CH}_2\overset{\text{N}(\text{CH}_3)_3}{\underset{\text{COO}}{\text{C}}} > + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\overset{\text{N}(\text{CH}_3)_3}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}$. Dasselbe findet sich in der Runkelrübe, *Beta vulgaris* (37), jedoch nicht frei oder als Salz, sondern in festerer Verbindung (38). Es ist ferner in den Pressrückständen der Baumwollensamen (40) nachgewiesen worden.

Es entsteht durch Oxydation von Bilinearin (41), $\text{CH}_2\overset{\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}}{\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}}$, durch Einwirkung von Trimethylamin (44) auf Monochloressigsäure, und durch Behandlung von Glycocoll (42) mit 3 Mol. Jodmethyl, Methylalkohol und Aetzkali. Sein Methyläther (43) wird durch Behandlung von Glycocollsilber mit Jodmethyl erhalten.

Zur Darstellung (39) wird am besten die Elutionslauge der Zuckerrübenmelasse benutzt. Die mit Schwefelsäure annähernd neutralisirte Lauge wird zunächst zum Syrup eingedampft, dann Alkohol und soviel Schwefelsäure zugesetzt um die anorganischen Basen in Sulfat umzuwandeln, von diesen abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Die so erhaltene Masse wird mit Alkohol ausgezogen und dann in die Lösung Salzsäure eingeleitet, worauf in Alkohol schwer lösliches salzsaures Betain in langen Nadeln auskrystallisirt, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Durch Behandlung der wässrigen Lösung mit frisch gefälligem Silberoxyd wird die freie Base erhalten.

Das Betain wird aus Alkohol in grossen, glänzenden Krystallen abgeschieden (37); durch Aether wird es in glänzenden Blättchen gefällt (42). Es zerfliesst an der Luft zu einem farblosen Syrup. In Wasser sehr leicht löslich. Die bei 25° gesättigte Lösung hat ein spec. Gew. von 1.1177 und enthält 61.8% Betain. Bei 100° oder beim Stehen über Schwefelsäure geht es unter Wasserverlust in $\text{CH}_2\overset{\text{N}(\text{CH}_3)_3}{\text{C}_2\text{COO}}$ über. Beim Erhitzen wird es unter Entwicklung von Trimethylamin und Abscheidung von Kohle zersetzt. Beim Kochen mit conc. Kali wird Trimethylamin entwickelt. Einsäurige Base.

Salzsaures Salz (37), $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NO}_2\cdot\text{HCl}$. Monokline Tafeln. Luftbeständig, leicht löslich in Wasser.

Golddoppelsalz (37), $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NO}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_2$. Dünne Nadeln oder Blättchen.

Platindoppelsalz (38), $(\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Federförmige Krystalle.

Zinkdoppelsalz (44), $(\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2\cdot\text{ZnCl}_2$. Mikroskopische Krystalle.

Betainmethylätherjodür (43), $\text{CH}_2\overset{\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}}{\text{C}_2\text{CO}_2\text{CH}_3}$, ist aus Jodmethyl und Glycocollsilber analog der Aethylverbindung dargestellt.

Phosphorbetain (45), $\text{CH}_2\overset{\text{P}(\text{CH}_3)_3}{\text{C}_2\text{COO}}$, entsteht durch Einwirkung von Trimethylphosphin auf Monochloressigsäure und wird beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung im Vacuum als strahlig, krystallinische Masse erhalten.

Jodwasserstoffsäures Salz, $\text{C}_3\text{H}_7(\text{CH}_3)_2\cdot\text{PO}_2\cdot\text{JH}$, krystallisirt in schönen Blättchen.

Platindoppelsalz, $(\text{C}_3\text{H}_{11}\text{PO}_2\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Orange gelbe, rhombische Krystalle, in Wasser leicht löslich.

Das Golddoppelsalz bildet lange, gelbe Nadeln. Das salpetersaure Salz ist ebenfalls krystallinisch.

Aethylglycocoll, $\text{CH}_2\overset{\text{NHC}_2\text{H}_5}{\text{C}_2\text{COOH}}$, entsteht neben Aethylglycolamidsäure beim Kochen von Monochloressigsäure (47) mit wässrigem Aethylamin. Aus der Lösung beider Substanzen wird die Aethylglycolamidsäure durch Bleioxyd abgeschieden, das Aethylglycocoll in das Kupfersalz übergeführt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Base (46) krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen, welche sehr rasch Wasser anziehen. Sie schmeckt süsslich, metallisch. Ueber 160° erhitzt schmilzt sie unter Zersetzung. Einsäurige Base.

Kupfersalz (47), $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2)_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus Wasser in dunkelblauen, schief rhombischen Prismen, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich.

Salzsaures Salz (47), $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2\cdot\text{HCl}$, krystallisirt aus Wasser in grossen rhombischen Tafeln, welche gegen 186° schmelzen und gegen 200° sublimiren. In Wasser leicht, in Alkohol

weniger leicht löslich. Das Platindoppelsalz (47), $(C_4H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$, krystallisirt in orangerrothen, durchsichtigen, rhombischen Prismen. In Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht, in Aether unlöslich.

Quecksilberchlorid-Aethylglycocoll (47), $C_4H_9NO_2 \cdot 2HgCl_2$. Farblose, rhombische Prismen.

Diäthylglycocoll (48), $CH_2 \overset{N(C_2H_5)_2}{\underset{COOH}{C}}$, wird durch Einwirkung von Diäthylamin auf Monochloressigsäure dargestellt und bildet sehr zerfliessliche, Rhomboëdern ähnliche Krystalle, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Sublimirt bei 100° .

Kupfersalz (49), $(C_6H_{11}NO_2)_2Cu + 4H_2O$. Blaue, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen.

Salzsaures Platindoppelsalz, $(C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Krystalle, welche oberhalb 120° schmelzen.

Aethyläther (43), $C_6H_{11}NO_2 \cdot C_2H_5$, aus Glycocollsilber und Jodäthyl entstehend, ist eine bei 177° (corr.) siedende Flüssigkeit, welche bei -10° noch nicht fest wird. Spec. Gew. = 0.919 bei 15° . Er verbindet sich mit Jodäthyl.

Triäthylglycocoll, $CH_2 \overset{N(C_2H_5)_3}{\underset{COO}{C}}$. Beim Erhitzen von Monochloressigsäureäther (50, 51) mit Triäthylamin entsteht das Chlorid des Triäthylglycocolläthyläthers, $CH_2 \overset{N(C_2H_5)_3}{\underset{COOC_2H_5}{C}}Cl$, welches durch Kochen mit Baryt (50) oder mit Silberoxyd unter Abspaltung von Alkohol in das salzsaure Trimethylglycocoll übergeführt wird. Dasselbe (50) bleibt beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure als strahlig krystallinische, ungemein hygroskopische Masse zurück, welche schon beim Erhitzen auf 105° eine geringe Zersetzung erleidet. Die Base siedet zwischen 210° und 230° unter Zersetzung, Bildung von Triäthylamin und Abscheidung von Kohle. Beim Kochen mit Barythydrat und Aetzkali bleibt sie unverändert.

Das salzsaure Salz (50), welches eine krystallinische, sehr zerfliessliche Masse bildet, liefert ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz (43), $(C_8H_{17}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Morgenrothe, monokline Prismen.

Salpetersaures Salz (51), $C_8H_{17}NO_2 \cdot NO_3H$, wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether in Nadeln gefällt.

Jodwasserstoffsäures Salz (51), $C_8H_{17}NO_2 \cdot JH$. In Wasser äusserst leicht lösliche Krystalle.

Triäthylglycocolläthylätherchlorür, $CH_2 \overset{N(C_2H_5)_3}{\underset{COOC_2H_5}{C}}Cl$, dessen Darstellung oben erwähnt ist, wird durch Zersetzung seines Platindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung im luftleeren Raum in langen Nadeln abgeschieden, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das Jodür wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocollsilber erhalten.

Platindoppelsalz (43, 51), $(C_{10}H_{22}NO_2Cl)_2PtCl_4$, krystallisirt in Rhomben.

Golddoppelsalz (51), $C_{10}H_{22}NO_2Cl \cdot AuCl_3$, bildet bei 100° schmelzende Nadeln.

Triäthylphosphidoessigsäure (51), $CH_2 \overset{P(C_2H_5)_3}{\underset{COO}{C}}$, das Chlorür ihres Aethyläthers entsteht durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Monochloressigsäureäther, und liefert beim Behandeln mit Silberoxyd die Base als strahlige Masse.

Acetylglycocoll, Acetursäure (52), $CH_3 \overset{NHCOCH_3}{\underset{COOH}{C}}$, entsteht durch Erhitzen von Glycocollsilber (52, 53) mit Acetylchlorid und von Glycocoll (52) mit Acetanhydrid. Zur Darstellung werden am besten 40 Grm. fein gepulvertes

trockenes Glycocoll mit 60 Grm. Acetanhydrid und 250 Grm. Benzol 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Benzol abdestillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Die Acetursäure wird aus der Lösung vollkommen rein ausgeschieden. Die Säure krystallisirt beim Verdunsten ihrer verdünnten, wässerigen Lösung im Vacuum, in glänzenden, optisch, zweiachsigen Krystallen, welche aus knieförmigen Zwillingen mit schief abgeschliffenen Endflächen bestehen. Schmp. 206°. 27 Thle. Säure sind bei 15° in 1000 Thln. Wasser löslich. In kaltem Alkohol löslich, noch leichter in heissem, unlöslich in Aether und Benzol. Färbt sich mit Eisenchlorid roth. Die Acetursäure vereinigt sich mit Basen und Säuren, hat jedoch einen vorwiegend sauren Charakter. Sie zersetzt kohlen-sauren Baryt. Die Aether sieden unzersetzt. Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. Die Verbindungen mit Säuren werden leicht zersetzt.

Ammoniumsalz, $C_4H_6NO_3 \cdot NH_4 + H_2O$. Nadeln oder grosse, schmale Tafeln. Verwittert über Schwefelsäure.

Bariumsalz, $(C_4H_6NO_3)_2Ba + 5H_2O$, wird beim Ueberschichten seiner wässerigen Lösung mit Alkohol in zarten Nadeln abgeschieden, welche rasch Wasser anziehen.

Kupfersalz, $(C_4H_6NO_3)_2Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$. Blaue Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol.

Thalliumsalz, $C_4H_6NO_3 \cdot Tl + 2H_2O(?)$. Kleine, dem Anatas ähnliche Krystalle.

Silbersalz, $C_4H_6NO_3 \cdot Ag$. Krystallinisch. Mit Nickel, Blei, Magnesium und Quecksilber entstehen ebenfalls krystallinische Salze.

Methyläther, $C_4H_6NO_3 \cdot CH_3$, aus Jodmethyl und acetursäurem Silber erhalten, krystallisirt aus Aether in farblosen, rhombischen Tafeln, welche bei 58.5 schmelzen. Siedep. 254° (712 Millim.). In Aether schwer, leicht in Alkohol, Wasser, Chloroform löslich.

Acetyläther, $C_4H_6NO_3 \cdot C_2H_5$, durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Acetursäure erhalten, krystallisirt aus wasserfreiem Aether in zollgrossen, durchsichtigen, rhombischen Platten, welche bei 48° schmelzen. Siedep. 260° (712 Millim.). Sehr hygroskopisch und leicht löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln.

Aceturamid, $CH_2 \begin{matrix} NHC\text{O}CH_3 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}$. Durch Erwärmen von Acetursäureäther mit wässrigem Ammoniak dargestellt, krystallisirt aus Wasser in farblosen, rhomboëdrischen Tafeln, welche bei 137° schmelzen. In Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether.

Diglycolamidsäure, $NH \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$. Dieselbe (54) entsteht neben Glycocoll, Triglycolamidsäure und wenig Glycolsäure beim Kochen von Monochloressigsäure mit wässrigem Ammoniak. Triglycolamidsäure giebt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 190—200° Diglycolamidsäure.

Zur Darstellung wird Monochloressigsäure mit wässrigem Ammoniak (55) zum Sieden erhitzt und das verdampfende Ammoniak so lange erneuert, bis alle Chloressigsäure zersetzt ist, ein Zeitpunkt, welcher dadurch festgestellt wird, dass eine Probe der Flüssigkeit, nach dem Ausfällen mit Silberlösung, Entfernung des Silbers durch Schwefelwasserstoff und Kochen mit Aetzkali keine Chlorreaction mehr zeigt. Der gebildete Salmiak wird nun zunächst durch Auskrystallisiren fortgeschafft, dann die syrupartige Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, um die Triglycolamidsäure zu fällen, und dieses so oft wiederholt, bis sämtliche Triverbindung entfernt ist, welche aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Das Filtrat wird mit Ammoniak schwach übersättigt, der auskrystallisirende Salmiak entfernt, und mit frisch gefälltem kohlen-saurem Zink gekocht. Der Niederschlag besteht aus diglycolamidsaurem Zink, welches durch Schwefelwasserstoff (56) zerlegt wird, während Glycocollzink in Lösung bleibt.

Die Diglycolamidsäure (54, 57) bildet farblose, rhombische Prismen. In kaltem Wasser schwer, leichter in siedendem löslich. Die Lösung reagirt sauer. 1 Thl. löst sich bei 5° in 41 Thln. Wasser. In Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt über 200° unter Zersetzung. In salpetersaurer Lösung wird sie in der Kälte in

eine Nitroverbindung übergeführt, in der Wärme wird Oxalsäure gebildet. Diglycolamidsäure vereinigt sich mit Säuren und Basen zu Salzen, von denen die ersteren theilweise schon durch Wasser zersetzt werden.

Salzsaures Salz (56), $C_4H_7NO_4 \cdot HCl$, krystallisirt in dünnen, rechtwinkligen Tafeln, in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht löslich, und daraus durch Aether fällbar.

Salpetersaures Salz (56), $C_4H_7NO_4 \cdot NO_3H$. Hygroskopische Krystallmasse.

Schwefelsaures Salz (56), $(C_4H_7NO_4)_2 \cdot SO_4H_2$. Kleine Prismen, wird durch Wasser zersetzt.

Saures Ammoniumsalz (58), $C_4H_6NO_4 \cdot NH_4$, scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in grossen, rhombischen Prismen ab. In Wasser leicht löslich, in Aether und Alkohol unlöslich.

Bariumsalz (58). Neutrales und saures, $(C_4H_6NO_4)_2Ba$, sind beide amorph (54).

Kupfersalz, $(C_4H_6NO_4)Cu + 2H_2O$. Kleine, blaue, prismatische Krystalle (58).

Silbersalz, $C_4H_6NO_4Ag_2$. Mikrokrystallinisches, schweres Pulver.

Zinksalz (58), $(C_4H_6NO_4)HZn$. Kleine, farblose, quadratische Tafeln. Schwer löslich, auch in kochendem Wasser.

Diglycolsäurediamid (26), $NH \begin{matrix} CH_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CONH_2 \end{matrix}$. Dasselbe entsteht neben Glycocolamid und Triglycolamidsäuretriamid, bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monochloressigsäther und kann aus seinem salzsauren Salz durch Silberoxyd abgeschieden werden. Das Amid krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln, aus heissem Alkohol in kleinen Blättchen oder flachen Nadeln. In Wasser nicht sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol fast unlöslich. Starke Base von kühlendem, Ekel erregendem Geschmack. Schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Salzsaures Salz, $C_4H_9N_3O_2 \cdot HCl$, krystallisirt in schiefer rhombischen Prismen, leicht in Wasser, schwer in Alkohol.

Platindoppelsalz, $(C_4H_9N_3O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Goldgelbe, glänzende, rhombische Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich.

Golddoppelsalz, $C_4H_9N_3O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Dünne, gelbe, sechsseitige Tafeln. In kaltem Wasser nicht leicht löslich, noch schwerer in Alkohol.

Nitrosodiglycolamidsäure (59), $N(NO) \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$. Das Kalksalz wird durch Eintragen von salpetrigsäurem Kalk in eine salpetersaure (spec. Gew. = 1.32) Lösung von Diglycolamidsäure, Neutralisiren mit Kalk, Ausziehen des Calciumnitrats aus dem zur Trockne verdampften Rückstande mit Alkohol und Umkrystallisiren des Ungelösten aus Wasser dargestellt. Die Säure wird am besten aus dem Bariumsalze mittelst Schwefelsäure gefällt. Sie krystallisirt aus Wasser in rechtwinkeligen oder sechsseitigen Tafeln. In Wasser leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Schmilzt oberhalb 100° unter Zersetzung.

Bariumsalz, $C_4H_4N_2O_3Ba$, krystallisirt beim Abdampfen auf dem Wasserbade in krystallinischen Krusten mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , bei $56-60^\circ$ in deutlichen rhombischen Prismen mit 2 Mol. H_2O .

Calciumsalz, $C_4H_4N_2O_3Ca + H_2O$. Setzt sich beim Verdunsten der Lösung bei 100° in Krystallkrusten ab, welche aus kleinen Nadeln bestehen. Im Vacuum entsteht ein wasserreicheres Salz.

Silbersalz, $C_4H_4N_2O_3Ag_2$. Farblose, schiefer rhombische Säulen. Auch in heissem Wasser schwer löslich.

Aethyldiglycolamidsäure (47), $N(C_2H_5) \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$, entsteht neben Aethylglycocol bei der Einwirkung von Aethylamin auf Monochloressigsäure. Sie wird aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. In kleiner Menge wird sie bei der Reduction der Triglycolamidsäure (66) mit Zink und Schwefelsäure erhalten. Die Säure krystallisirt in kurzen, rhombischen Prismen. In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol wenig, in Aether unlöslich. Schmilzt unter Zersetzung.

Kupfersalz, $C_6H_9NO_4 \cdot Cu$. Blaue, quadratische, mikroskopische Tafeln, in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Aethyläther (61), $C_6H_9NO_4(C_2H_5)_2$. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Diglycolamidsaures Silber dargestellt, bildet ein zwischen 200° und 220° siedendes Oel.

Triglycolamidsäure, NCH_2COOH , entsteht (54, 60) neben Glycocoll
 CH_2COOH
 CH_2COOH

und Diglycolamidsäure beim Kochen von Monochloressigsäure mit Ammoniak, besonders reichlich, wenn eine conc. Lösung der Chloressigsäure angewandt wird. (Siehe Diglycolamidsäure). Die Säure bildet kleine, luftbeständige Krystalle von prismatischem Habitus. In Wasser schwer löslich. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 0.1338 Thle. In Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt oberhalb 190° unter Zersetzung. Bei der trockenen Destillation (60) entsteht kohlen-saures Ammoniak, Dimethylamin, Kohlenoxyd und wahrscheinlich Sumpfgas. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie zum Theil in Diglycolamidsäure, durch Jodwasserstoff in Essigsäure und Ammoniak übergeführt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf $200-220^\circ$ entsteht hauptsächlich Diglycolamidsäure. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Ammoniumsalz (54), $C_6H_6NO_6 \cdot H(NH_4)_2 + H_2O$, scheidet sich beim Ueberschichten seiner wässrigen Lösung mit Alkohol in langen Nadeln aus.

Bariumsalz (60), $C_6H_6NO_6 \cdot HBa + H_2O$. Rhombische, in Wasser schwer lösliche Säulen. $(C_6H_6NO_6)_2Ba_3 + 4H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, quadratischen Tafeln, welche mit Essigsäure das saure Salz liefern.

Bleisalz (80), $C_6H_6NO_6 \cdot HPb + 2H_2O$. Klinorhombische Säulen. 1 Thl. in 30 Thln. Wasser löslich. $(C_6H_6NO_6)_2Pb_3$. Mikroskopische Tafeln.

Eisenoxydsalz (60). Apfelgrüne Blättchen.

Kaliumsalz (60), $C_6H_6NO_6 \cdot HK_2 + H_2O$. Farblose Nadeln. In Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich.

Silbersalz (54), $C_6H_6NO_6Ag_3$. In Wasser fast unlösliches, weisses Krystallpulver. Explosiv.

Aethyläther (62), $C_6H_6NO_6(C_2H_5)_3$. Durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten, ist ein dickes, bei $280-290^\circ$ nicht ganz ohne Zersetzung siedendes Oel von fruchtartigem Geruche.

Triglycolamidsäuretriamid (62), NCH_2CONH_2 , bildet sich beim Stehen
 CH_2CONH_2
 CH_2CONH_2

des Aethyläthers mit einer Lösung von alkoholischem Ammoniak und krystallisirt aus siedendem Alkohol in zarten, farblosen, mikroskopischen Blättchen, aus heissem Wasser in rechtwinkeligen Tafeln. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Verbindet sich mit Säuren; die Salze bilden beim Kochen Ammoniak.

Salzsaures Salz, $C_6H_{12}N_4O_3 \cdot HCl$. Rhombische Prismen, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich.

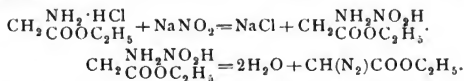
Platindoppelsalz, $(C_6H_{12}N_4O_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Goldgelbe, rechteckige Tafeln oder Blättchen in Wasser schwer löslich.

Golddoppelsalz, $C_6H_{12}N_4O_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Goldglänzende Nadeln oder lange Blättchen, in Wasser schwer löslich. Mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxalsäure entstehen ebenfalls krystallinische Salze.

Anhang zu Glycocoll. Diazoessigäther und Derivate.

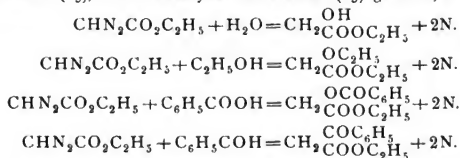
Diazoessigsäureäthyläther, $CH \begin{matrix} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{matrix} COOC_2H_5$. Derselbe entsteht aus dem

salpetrigsaurem Glycocolläthyläther (54), $\text{CH}_2\overset{\text{NH}_2\text{NO}_2\text{H}}{\text{COOC}_2\text{H}_5}$, durch freiwillige Zersetzung, durch Erhitzen auf 50° und durch Destillation mit Wasserdämpfen. Er wird dementsprechend auch durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf Salze des Glycocolläthers (63) und von salpetriger Säure auf den freien Aether, in letzterem Falle voraussichtlich unter vorhergehender Entstehung von Diazoamidessigäther gebildet.



Zur Darstellung (63) versetzt man die concentrirte, wässrige Lösung von salzsaurem Glycocolläther mit salpetrigsaurem Natron, extrahirt das abgeschiedene Oel mit Aether, lässt es einige Zeit mit Barytwasser stehen und destillirt mit Wasserdämpfen, wobei der grösste Theil unzersetzt übergeht. Das Oel wird in Aether gelöst, mit Calcium getrocknet und der Aether auf dem Wasserbade verdunstet.

Der Diazoessigäther ist eine goldgelbe, sehr flüchtige Flüssigkeit, neutral reagirend und von eigenthümlichem, starken Geruch. Er siedet (64) in ganz reinem Zustande unzersetzt bei 143° (721 Millim.). Löslich in Alkohol und Aether, kaum in Wasser. Der Diazoessigäther ist sehr reactionsfähig. Die Halogene und Halogenwasserstoffsäuren erzeugen unter Entbindung von Stickstoff Halogensubstitutionsproducte der Essigsäure (64). Durch Einwirkung von Wasser entsteht Glycolsäure, durch Alkohole und organische Säuren werden Derivate der Glycolsäure (65), durch Aldehyde Ketonsäuren (65) gebildet, z. B.



Durch Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (66), z. B. Benzol und Toluol, entstehen unter Verlust von Stickstoff die Aether von Säuren, deren Constitution bis jetzt nicht aufgeklärt ist.



Wird Diazoessigäther längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so vereinigen sich 4 Mol. des Aethers unter Abspaltung von 6 Atomen Stickstoff zu sogen. β -Azinbernsteinsäureäther, welcher grosse Aehnlichkeit mit dem aus Diazobernsteinsäureäther dargestellten α -Azinbernsteinsäureäther besitzt.



Durch Reduction des Diazoessigäthers mit Zink in Eisessiglösung entsteht Hydrazinessigäther.

Diazoessigäther löst sich in wässrigen Alkalien. Die Lösung enthält nach einiger Zeit die Salze der Diazoessigsäure, welche längere Zeit beständig sind, jedoch beim Eindampfen und auch beim Verdunsten im Vacuum zersetzt werden. Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak wird Diazoessigäther in Pseudo-diazoacetamid und

Diazoacetamid (68), $\text{CH}(\text{N}_2)\text{CONH}_2$, übergeführt. Zur Darstellung werden je 5 Grm. Diazoessigsäuremethyläther mit der zehnfachen Menge 25proc.

wässrigen Ammoniaks in Röhren eingeschlossen, unter oftmaligem Schütteln fünf Wochen der Winterkälte ausgesetzt. Man trennt die Lösung in den Röhren von dem ungelösten Pseudodiazoacetamid-Ammonium, dampft im Vacuum ein, löst die zurückbleibende gelbe Masse in kaltem, absolutem Alkohol, lässt über Schwefelsäure abdunsten und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch nochmaliges Lösen in Alkohol.

Das Diazoacetamid krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum in gelben, durchsichtigen Tafeln, aus Alkohol in goldgelben Prismen. Beim Kochen der wässrigen Lösung tritt Zersetzung ein. Das Amid wird bei 112° undurchsichtig und schmilzt unter heftiger Gasentwicklung bei 114° . Es reducirt salpetersaures Silber, Quecksilberoxydul und essigsäures Kupfer. Durch Jod wird es in Dijodacetamid übergeführt.

Pseudodiazoacetamid (68), $(C_2H_3N_3O)_3$. Das Ammoniumsalz entsteht neben dem vorigen bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazoessigsäuremethyläther. Seine Bildung wird durch Kälte begünstigt. Die gut gekühlte, wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt auf Zusatz von Essigsäure das freie Amid. Dasselbe bildet ein äusserst feines, krystallinisches Pulver von rein gelber Farbe. In kaltem Wasser, in Salzsäure, in Eisessig ist es schwer löslich und erleidet in diesen Lösungsmitteln Zersetzung. In Alkohol, Aether und Benzol fast unlöslich. Er schmilzt gegen 170° unter Zersetzung. Die wässrige Lösung röthet Lackmuspapier. Das Pseudodiazoacetamid enthält zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome. Die Salze sind zum Theil schwer löslich.

Ammoniumsalz, $(C_2H_3N_3O)_3 \cdot 2NH_4$, bildet citronengelbe Nadeln. Schmilzt gegen 155° unter Zersetzung.

Silbersalz, $(C_2H_3N_3O)_3 \cdot Ag_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe, mikroskopische Kryställchen, in Wasser fast unlöslich.

Quecksilber, Kupfer und Bleisalze bilden ebenfalls schwer lösliche Niederschläge.

A. WEDDIGE.

Glycoside.*) Als Glycoside oder Glucoside bezeichnet man diejenigen, grossentheils natürlich vorkommenden und zwar fast ausschliesslich im Pflanzenreich auf-

*) 1) ROCHLEDER, Journ. pr. Chem. 72, pag. 385. 2) SCHIFF, Ber. 1881, pag. 302. 3) ROCHLEDER, Journ. pr. Chem. 71, pag. 414. 4) TIEMANN u. REIMER, Ber. 1875, pag. 515. 5) BRUNNER, Ber. 1873, pag. 96. 6) E. SALKOWSKI, Chem. Centralbl. 1880, pag. 394. 7) WÖHLER u. LIEBIG, Ann. 22, pag. 1. 8) PIRIA, Ann. chim. phys. (2) 69, pag. 281; Ann. 30, pag. 151. 9) STAS, Ann. chim. phys. (2) 69, pag. 367; Ann. 30, pag. 192. 10) HESSE, Ann. 176, pag. 89. 11) LAURENT, Ann. chim. phys. (3) 36, pag. 330. 12) BERTHELOT, Compt. rend. 41, pag. 452. 13) SCHÜTZENBERGER, Ann. 160, pag. 95. 14) MICHAEL, Compt. rend. 89, pag. 355; Ber. 1879, pag. 2260. 15) Ders., Ber. 1882, pag. 1922. 16) SCHIFF, Ann. 154, pag. 5. 17) MICHAEL, Ber. 1881, pag. 2097. 18) HILASIEWITZ, Ann. 143, pag. 290. 19) ZANON, Ann. 58, pag. 21. 20) PLANTA, Ann. 155, pag. 145. 21) REINSCH, N. Jahrb. Pharm. 34, pag. 300. 22) FAUST, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 730. 23) ROCHLEDER, Journ. pr. Chem. 87, pag. 1. 24) Ders., Ebend. 101, pag. 415. 25) FREMY, Ann. chim. phys. 58, pag. 101. 26) MINOR, Arch. Pharm. 38, pag. 130. 27) RAAB, KASTNER'S Arch. 10, pag. 121. 28) BROUGHTON, Pharm. J. Trans. 9, pag. 418 (1867). 29) SONNENSCHNEIN, Ber. 1876, pag. 1182. 30) TROMMSDORFF, Ann. 14, pag. 189, 205. 31) JONAS, Ann. 15, pag. 266. 32) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Ann. 87, pag. 186; 88, pag. 356. 33) ZWENGER, Ann. 90, pag. 63. 34) ROCHLEDER, Wien. akad. Ber. 13, pag. 169. 35) Ders., Ebend. 16, pag. 1. 36) Ders., Ebend. 20, pag. 351. 37) Ders., Ebend. 23, pag. 1. 38) Ders., Ebend. 24, pag. 32. 39) Ders., Ebend. 48, pag. 236. 40) Ders., Ebend. 55, pag. 819. 41) Ders., Ebend. 57, pag. 693. 42) SCHIFF, Ber. 1870, pag. 366. 43) Ders., Ber. 1871, pag. 472. 44) Ders., Ber. 1880, pag. 1950. 45) LIEBERMANN u. KNIETSCH, Ber. 1880, pag. 1590.

tretenden Verbindungen, welche unter verschiedenen Einflüssen, wie namentlich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, unter Aufnahme von Wasser in einen Zucker

- 46) TIEMANN u. WILL, Ber. 1882, pag. 2072. 46) STOKES, Chem. soc. J. 12, pag. 126. 48) SCHIFF, Ann. 161, pag. 71. 49) LIEBERMANN u. MASTBAUM, Ber. 1881, pag. 475. 50) NACHBAUER, Ann. 107, pag. 243. 51) TIEMANN u. LEWY, Ber. 1877, pag. 2218. 52) HLASIWETZ, Ber. 1871, pag. 550. 53) HLASIWETZ u. GRABOWSKI, Ann. 139, pag. 99. 54) TIEMANN u. REIMER, Ber. 1879, pag. 993. 55) WILL, Ber. 1883, pag. 2106. 56) WILL u. ALBRECHT, Ber. 1884, pag. 2098. 57) PECKOLT, Arch. Pharm. 192, pag. 34. 58) ROHQUET u. BOUTRON, Ann. chim. phys. (2) 44, pag. 352. 59) HÜBSCHMANN, Pharm. Centralbl. 1839, pag. 493. 60) GEISELER, Repert. Pharm. (2) 19, pag. 289. 61) WINCKLER, Ebend. 16, pag. 327. 62) DERS., Ebend. 15, pag. 1. 63) HEUMANN, Ebend. 29, pag. 82. 64) DERS., Ebend. 31, pag. 241. 65) RIEGEL, Jahrb. Pharm. 1841, pag. 342. 66) LEHMANN, Jahresber. f. Pharmacogn. 1874, pag. 196. 67) WICKE, Ann. 79, pag. 79; 81, pag. 241. 68) DERS., Ann. 83, pag. 175. 69) HENSCHEN, Jahresb. f. Pharmacogn. 1872, pag. 378. 70) RITTHAUSEN u. KREUSSLER, Journ. pr. Chem. (2) 2, pag. 333. 71) GEISELER, Arch. Pharm. 141, pag. 142. 72) DUFLOS, Ebend. 33, pag. 190. 73) JORISSON, Ber. 1883, pag. 2683; 1884, pag. 171. 74) HENRY u. BOUTRON, Journ. de Pharm. 22, pag. 118. 75) WINCKLER, Repert. Pharm. (2), 17, pag. 156. 76) SIMON, Ann. 31, pag. 263. 77) NEUMANN, Repert. Pharm. (2) 25, pag. 360. 78) WIEDTMANN u. DENK, Ann. 8, pag. 202. 79) SIMON, Ann. 16, pag. 225. 80) LIEBIG u. WÖHLER, Ann. 24, pag. 45. 81) TROMMSDORFF, Ann. 27, pag. 224. 82) BETTE, Ann. 31, pag. 211. 83) KEERSTEIN, Jahresb. 1856, pag. 679. 84) BOUCHARDAT, Compt. rend. 19, pag. 1174. 85) WITTSTEIN, Chem. Centralbl. 1865, pag. 142. 86) WÖHLER, Ann. 41, pag. 155. 87) FALK, Ber. 1881, pag. 1724. 88) LUDWIG, Arch. Pharm. 137, pag. 273. 89) MUNK, Zeitschr. physiol. Chem. 1, pag. 357. 90) COPPOLA, Gazz. chim. ital. 8, pag. 60. 91) WÖHLER, Ann. 66, pag. 239. 92) SCHIFF, Ann. 154, pag. 337. 93) FILETI, Ber. 1879, pag. 296. 94) SCHIFF, Compt. rend. 69, pag. 1237. 95) FELDHAUS, Arch. Pharm. (2) 114, pag. 33; 116, pag. 41. 96) DENK, Ann. 33, pag. 360. 97) FRERICHS u. WÖHLER, Ann. 65, pag. 337. 98) MORIGGIA u. OSSI, Ber. 1876, pag. 198. 99) KOFLIKER u. MÜLLER, Würzb. Ber. 1856, pag. 30. 100) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2) 26, pag. 57. 101) MULDER, Ann. 28, pag. 305. 102) DE VRIJ u. LUDWIG, Journ. pr. Chem. 103, pag. 253. 103) RUMF, Repert. Pharm. 6, pag. 6 (1836). 104) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (3) 9, pag. 250; Ann. 48, pag. 349. 105) PIANTA u. WALLACE, Ann. 74, pag. 262. 106) LINDENBORN, Dissert. Würzburg 1867. 107) v. GERICHTEN, Ber. 1876, pag. 1121. 108) TE WATER, Arch. experim. Pathol. 16, pag. 61. 109) HOLDEN, Pharm. J. Trans. (3) 11, pag. 413. Ber. 1881, pag. 1112. 110) LILLY, Pharm. J. Trans. 1882, pag. 305; Ber. 1882, pag. 2746. 111) KAWALIER, Ann. 82, pag. 241; 84, pag. 356. 112) ZWENGER u. HIMMELMANN, Ann. 129, pag. 203. 113) MAISCH, Amer. Journ. Pharm. 46, pag. 314. 114) GERHARDT, Traité de chimie IV, pag. 265. 115) STRECKER, Ann. 107, pag. 228. 116) DERS., Ann. 118, pag. 292. 117) HLASIWETZ und HABERMANN, Ann. 177, pag. 334. 118) SCHIFF, Ann. 206, pag. 159. 119) DERS., Ber. 1881, pag. 2559. 120) DERS., Ber. 1882, pag. 1841. 121) SCHIFF u. PELLIZZARI, Ann. 221, pag. 365. 122) MICHAEL, Ber. 1881, pag. 2097. 123) HABERMANN, Monatsh. Chem. 4, pag. 753. 124) MICHAEL, Ber. 1885 Ref., pag. 118. 125) LEWIN, Ber. 1884 Ref., pag. 142. 126) LEFRANC, Compt. rend. 67, pag. 954; Journ. pr. Chem. 107, pag. 181. 127) DERS., Journ. de Pharm. (4) 10, pag. 325. 128) DERS., Compt. rend. 76, pag. 438. 129) KUBLY, Jahresber. Pharmacogn. 1866, pag. 120. 130) FAUST, Ann. 165, pag. 229. 131) CHAPOTEAUT, Compt. rend. 98, pag. 1052. 132) GIRARD, Ebend. 73, pag. 426; Zeitschr. Chem. 1871, pag. 335. 133) WALZ, N. Jahrb. Pharm. 9, pag. 65, 217; 16, pag. 8. 134) FRANÇOIS, PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2) 44, pag. 296. 135) LIEBIG, POGG. Ann. 21, pag. 38. 136) ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Journ. pr. Chem. 51, pag. 415. 137) ROCHLEDER, Ebend. 85, pag. 284. 138) DERS., Ebend. 102, pag. 16. 139) HERMANN, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 571. 140) KATZUJAMA, Arch. Pharm. (3) 13, pag. 334. 141) PELLETIER und CAVENTOU, Ann. chim. phys. 8, pag. 275. 142) PELLETIER, Ebend. 51, pag. 194; Ann. 6, pag. 27. 143) PREISSER, Ann. 52, pag. 375. 144) ARPPE, Ann. 55, pag. 102. 145) WARREN DE LA RUE, Ann. 64, pag. 1. 146) SCHÜTZENBERGER, Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 52. 147) SCHALLER, Bull. soc. chim. (2) 2, pag. 414. 148) HLASIWETZ u.

und irgend welche andere, nicht zu den Zuckerarten gehörende Körper gespalten werden.

- GRABOWSKI, Ann. 141, pag. 329. 149) LIEBERMANN u. VAN DORP, Ann. 163, pag. 97. 150) KOSTANECKI und NIEMENTOWSKI, Ber. 1885, pag. 250. 151) DRAGENDORFF und KUBLY, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 411. 152) GREENE, Amer. Journ. Pharm. 50, pag. 250. 153) PELLETIER u. CAVENTOU, Journ. de Pharm. (2) 7, pag. 112. 154) WINCKLER, Ann. 17, pag. 161; Ann. 40, pag. 323. 155) SCINEDERMANN, Ann. 45, pag. 277. 156) HLASIWETZ, Ann. 79, pag. 145. 157) SCHWARZ, Journ. pr. Chem. 56, pag. 76. 158) DE VRIJ, Journ. de Pharm. (3) 37, pag. 255. 159) DERS., Pharm. J. Trans. (3) 4, pag. 181. 160) NOWAK, Jahresber. Pharmacogn. 1873, pag. 118. 161) REMBOLD, Ann. 145, pag. 5. 162) HLASIWETZ, Ann. 111, pag. 182. 164) ROCHLEDER, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 537. 165) LIEBERMANN und GIESEL, Ber. 1883, pag. 926. 166) OUDEMANS, Recueil des trav. chim. 2, pag. 160 (1883). 167) LIEBERMANN, Ber. 1884, pag. 868. 168) HÖHN, Arch. Pharm. (2) 139, pag. 213. 169) KEMP, Jahresber. Pharmacogn. 1870, pag. 91. 170) ÖDIER, BERZELIUS' Jahresber. 4, pag. 247. 171) PELIGOT, Compt. rend. 47, pag. 1034. 172) LÜCKE, Arch. f. pathol. Anat. 19, pag. 189. 173) SCHLOSSBERGER, Ann. 98, pag. 105. 115. 174) SCHMIDT, Ann. 54, pag. 208. 175) DERS., MÜLLER'S Arch. Physiol. 1848, pag. 461. 176) LEUCKART, Arch. f. Naturgesch. 18, pag. 22 (1851). 177) LASSAIGNE, BERZEL. Jahresber. 24, pag. 699. 178) PAYEN, Ebend., pag. 700. 179) STÄDELER, Ann. 111, pag. 21. 180) BERTHELOT, Compt. rend. 47, pag. 227. 181) SUNDWICK, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 384. 182) LEDDERHOSE, Ebend., pag. 213; Ber. 1876, pag. 1200. 183) BÜTSCHLI, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1874, pag. 362. 184) LEDDERHOSE, Zeitschr. physiol. Chem. 4, pag. 139. 185) NIETZKI, Arch. Pharm. (3) 8, pag. 327. 186) VAUQUELIN, Journ. de Pharm. 10, pag. 416. 187) BRACONNOT, Journ. de Phys. 84, pag. 338. 188) HERBERGER, Rep. Pharm. 35, pag. 368. 189) BASTICK, Pharm. J. Trans. 10, pag. 239. 190) WALZ, N. Jahrb. Pharm. 9, pag. 16, 225. 191) DERS., Ebend. 16, pag. 10. 192) HENKE, Arch. Pharm. (3) 21, pag. 200. 193) LEBOURDAIS, Ann. chim. phys. (3) 24, pag. 58. 194) MEISSNER, N. Jahrb. Pharm. 1818, pag. 22. 195) HÜBSCHMANN, SCHWEIGG. Zeitschr. Pharm. 1858, pag. 216. 196) HARTIG, Jahrb. f. Förster 1861. 1. pag. 263. 197) KUBEL, Journ. pr. Chem. 97, pag. 243. 198) HAARMANN, Inaug.-Dissert. Berlin 1872. 199) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. 1874, pag. 608. 200) TIEMANN, Ber. 1875, pag. 509. 201) DERS., Ber. 1875, pag. 1127. 202) DERS., Ber. 1876, pag. 409. 203) TIEMANN u. MENDELSON, Ber. 1876, pag. 1278. 204) LIPPMANN, Ber. 1883, pag. 44. 205) HÖHNEL; Botan. Zig. 1877, pag. 785. 206) SINGER, Monatsh. Chem. 3, pag. 395. 207) TIEMANN u. REIMER, Ber. 1875, pag. 515. 208) HAARMANN u. REIMER, Ber. 1884, Ref. pag. 392. 209) TIEMANN u. NAGAI, Ber. 1875, pag. 1140. 210) WALZ, N. Jahrb. Pharm. 5, pag. 1; 10, pag. 145. 211) BUCHNER u. HERBERGER, Repert. Pharm. 37, pag. 203. 212) KAYSER, Ann. 51, pag. 81. 213) W. MAYER, Ann. 83, pag. 121. 214) DERS., Ann. 92, pag. 125; 95, pag. 161. 215) LAURENT, Compt. rend. 35, pag. 379. 216) W. MAYER, Ann. 95, pag. 129. 217) JOHNSTON, Phil. Trans. 1840, pag. 342. 218) SPIRGATIS, Ann. 116, pag. 289. 219) KAYSER, Ann. 51, pag. 101. 220) SAMELSON, Dissert. Breslau 1883. 221) KELLER, Ann. 104, pag. 63; Ann. 109, pag. 209. 222) NEISON u. BAYNE, Ber. 1874, pag. 826. 223) SPIRGATIS, Journ. pr. Chem. 92, pag. 97; Ann. 139, pag. 41. 224) RIBAN, Compt. rend. 57, pag. 798; 63, pag. 476 u. 480; Chem. Centralbl. 1864, pag. 367; 1866, pag. 973; 1867, pag. 91. 225) KRUKENBERG, Ber. 1885, pag. 992. 226) QUADRAT, Journ. pr. Chem. 56, pag. 68. 227) ROCHLEDER u. MAYER, Ebend. 74, pag. 1. 228) V. ORTH, Ebend. 64, pag. 10. 229) FILIOLI, Compt. rend. 50, pag. 1184. 230) WEISS, Journ. pr. Chem. 101, pag. 65. 231) KAYSER, Ber. 1884, pag. 2228. 232) SALADIN, Journ. chim. méd. 6, pag. 417. 233) MUTSCHLER, Ann. 185, pag. 214. 234) HERBERGER u. BUCHNER, Repert. Pharm. 37, pag. 36. 235) DE LUCA, Compt. rend. 44, pag. 723. 236) DERS., Ebend. 47, pag. 295. 328. 237) DERS., Ebend. 87, pag. 297. 238) MARTIUS, N. Repert. Pharm. 8, pag. 388 (1859). 239) FLÜCKIGER, Arch. Pharm. (3) 10, pag. 532. 240) GIRARD, Compt. rend. 67, pag. 820; Zeitschr. Chem. 1868, pag. 66. 241) CHAMPION, Compt. rend. 73, pag. 114. 242) GMELIN u. BAER, SCHWEIGG. Journ. 35, pag. 1. 243) VAUQUELIN, Ann. de chim. 84, pag. 174. 244) ENZ, Viertelj. Pharm. 8, pag. 25. 245) ZWENGER, Ann. 115, pag. 1. 246) ROCHLEDER, Journ. pr. Chem. 90, pag. 442. 247) STÜNKEL, Ber. 1879, pag. 109.

Der Zucker, welcher hierbei entsteht, ist in vielen Fällen gewöhnliche Dextrose (wie bei dem Salicin, dem Populin, dem Coniferin und anscheinend bei

- 248) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2) 3, pag. 277. 249) STENHOUSE, Ann. 98, pag. 166. 250) HOMOLLE, Journ. de Pharm. (3) 7, pag. 57; Pharm. Centralbl. 1845, pag. 449. 251) KOSMANN, Pharm. Centralbl. 1846, pag. 140, 141. 252) HOMOLLE u. QUÉVENNE, Mém. sur la digitaline. Paris 1851; N. Repert. Pharm. 9, pag. 2. 253) HENRY, Journ. de Pharm. (3) 7, pag. 460. 254) LANCELOT, Ann. 12, pag. 251. 255) TROMMSDORFF, Ann. 24, pag. 240. 256) LEBOURDAIS, Ann. 67, pag. 251. 257) WALZ, Jahrb. Pharm. 14, pag. 20. 258) DERS., Ebend. 21, pag. 29. 259) DERS., Ebend. 24, pag. 86. 260) DERS., N. Jahrb. Pharm. 8, pag. 322. 261) DERS., Ebend. 9, pag. 302. 262) DERS., Ebend. 10, pag. 319. 263) BUIGNET, Zeitschr. anal. Chem. 1, pag. 236. 264) DELFFS, N. Jahrb. Pharm. 9, pag. 25. 265) KOSMANN, Chem. Centralbl. 1861, pag. 109. 266) LEFORT, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 309. 267) NATIVELLE, Journ. de Ph. (4) 9, pag. 255; 16, pag. 430; 20, pag. 81. 268) GOERZ, Jahresber. Pharmacogn. 1873, pag. 48. 269) SCHMIEDEBERG, Arch. experim. Pathol. 3, pag. 16. 270) GRANDEAU, Zeitschr. analyt. Chem. 1864, pag. 255. 271) BRANDT u. DRAGENDORFF, Jahresber. Pharmacogn. 1869, pag. 511. 272) PALM, Zeitschr. analyt. Chem. 1884, pag. 22. 273) GEISSLER, Arch. Pharm. (3) 7, pag. 289. 274) WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 1, pag. 364, 495. 275) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Wien. akad. Ber. 9. pag. 307; 11, pag. 371. 276) WILLIGK, Ebend. 9, pag. 302. 277) SCHWARZ, Ebend. 9, pag. 298. 278) KAWALIER, Ebend. 9, pag. 290. 279) THAL, Ber. 1883, pag. 1502. 280) LATIN, Pharm. J. Trans. (3) 11, pag. 192. 281) H. MEYER, Arch. experim. Pathol. 16, pag. 163. 282) BINSWANGER, Ann. 76, pag. 356. 283) BUCHNER, Ann. 87, pag. 218; Ztschr. Chem. 1865, pag. 699. 284) CASSELMANN, Ann. 104, pag. 77. 285) PHIPSON, Compt. rend. 47, pag. 153. 286) ENZ, Viertelj. Pharm. 16, pag. 106. 287) LIEBERMANN u. WALDSTEIN, Ber. 1876, pag. 1775. 288) KEUSSLER, Jahresber. Pharmacogn. 1877, pag. 161. 289) HESSE, Ann. 117, pag. 349. 290) GMELIN, Ann. 34, pag. 354. 291) SALM-HORSTMAR, POGG. Ann. 97, pag. 637. 292) DERS., Ebend. 100, pag. 607. 293) DERS., Ebend. 107, pag. 327. 294) STOKES, Chem. soc. J. 12, pag. 126. 295) ROCHLEDER, Wien. akad. Ber. 40, pag. 37. 296) DERS., Ebend. 48, pag. 236. 297) DERS., POGG. Ann. 107, pag. 331. 298) WURTZ, Rép. chim. pure 1, pag. 473. 299) MÜLLER u. RUMMEL, Chemikerzeitung 1880, pag. 189. 300) KROMAYER, Arch. Pharm. (2) 110, pag. 27. 301) WALZ, N. Jahrb. Pharm. 13, pag. 281. 302) ERDMANN, Ann. Supplem. V, pag. 223. 303) BENTE, Ber. 1875, pag. 476. 304) ERDMANN, Ann. 138, pag. 1. 305) HABERMANN, Ann. 197, pag. 105. 306) ROBIQUET, Ann. chim. 72, pag. 143. 307) BERZELIUS, POGG. Ann. 10, pag. 243. 308) VOGEL, Journ. pr. Chem. 28, pag. 1. 309) LADE, Ann. 59, pag. 224. 310) GORUP-BESANZ, Ann. 118, pag. 236. 311) HABERMANN, Wien. akad. Ber. 80, pag. 731. 312) RÖSCH, Dissertat. Erlangen 1877. 313) ROUSSIN, Jahresber. Pharmacogn. 1875, pag. 301. 314) SESTINI, Gazz. chim. ital. 8, pag. 454. 315) WESELSKY u. BENEDIKT, Ber. 1876, pag. 1158. 316) GRIESSMEYER, DINGL. Polytechn. J. 209, pag. 228. 317) HIRSCH, Pharm. J. Trans. (3) 1, pag. 749. 318) MARTIN, Viertelj. Pharm. 10, pag. 259. 319) DEROSNE, Journ. de Pharm. (2) 27, pag. 25. 320) GUIGNET, Compt. rend. 100, pag. 151. 321) BERZELIUS, Lehrb. III. Aufl. 6, pag. 446. 322) MARCHAND, Journ. chim. méd. 21, pag. 517. 223) WALZ, Jahrb. Pharm. 14, pag. 22; 21, pag. 1; 24, pag. 4. 324) DERS., N. Jahrb. Pharm. 10, pag. 65. 325) KRAUT, GMELIN'S Handb. 7, pag. 1373. 326) HARTSEN, Arch. Pharm. (3) 6, pag. 209. 327) VERNET, Compt. rend. 92, pag. 360. 328) HUSEMANN u. MARMÉ, Ann. 135, pag. 55. 329) BASTICK, Pharm. J. Trans. 12, pag. 174. 330) LEBRETTON, Journ. de Pharm. 14, pag. 377. 331) BRANDES, Arch. Pharm. 27, pag. 120. 332) HILGER und HOFFMANN, Ber. 1876, pag. 26. 333) HOFFMANN, Ber. 1876, pag. 685. 334) TIEMANN u. WILL, Ber. 1881, pag. 946. 335) PFEFFER, Botan. Zeitung 1874, pag. 481. 336) PATERNO u. BRIOSI, Ber. 1876, pag. 250. 337) DE VRIJ, Jahresber. Pharmacogn. 1866, pag. 134. 338) DEHN, Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1865, pag. 564. 339) HOFFMANN, Ber. 1876, pag. 690. 340) DERS., Arch. Pharm. (3) 14, pag. 139. 341) BLAS, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 316. 342) BERNAYS, Repert. Pharm. (3) 21, pag. 306. 343) SCHMIDT, Ann. 51, pag. 338. 344) PATERNO u. OGIALORO, Gazz. chim. ital. 9, pag. 64. 345) HÖHN, Arch. Pharm. 191, pag. 215. 346) SCHUNCK, Journ. pr. Chem. 66, pag. 321. 347) DERS., Ebend. 73, pag. 268; 74, pag. 99, 174; 75, pag. 376. 348) SCHUNCK u. RÖMER, Ber. 1879, pag. 2311.

vielen anderen Glycosiden); in manchen Fällen aber entstehen besondere Glycosen (wie die »Crocose« aus dem Crocin, die »Phlorose« aus dem Phloridzin).

- 349) SCHUNCK, Chem. Centralbl. 1857, pag. 957. 350) HOPPE-SEYLER, Arch. pathol. Anat. 27, pag. 388. 351) CARTER, Jahresber. 1860, pag. 590. 352) BAUMANN, Zeitschr. physiol. Chem. 1, pag. 60. 353) BAUMANN u. TIEMANN, Ber. 1879, pag. 1098. 354) SCHUNCK, Chem. news 37, pag. 223. 355) WILL, Ber. 1885, pag. 1311. 356) TIEMANN, Ber. 1885, pag. 1595. 357) STOCKMANN, Ber. 1885 Ref., pag. 283. 358) CERVELLO, Arch. experim. Pathol. 15, pag. 235. 359) Ders., Gazz. chim. ital. 14, pag. 493. 360) MORDAGNE, Ber. 1885 Ref., pag. 566. 361) CLASSEN, Ebend. 362) TANRET, Compt. rend. 100, pag. 277. 363) KUBLY, Ber. 1885 Ref., pag. 338. 364) MICHAEL, Ber. 1883, pag. 2510. 365) TIEMANN, Ber. 1884, pag. 241. 366) Ders., Ber. 1886, pag. 49. 367) Ders., Ber. 1886, pag. 155. 368) HILGER, Arch. Pharm. (3) 23, pag. 831. 369) LIEBERMANN, Ber. 1885, pag. 1969. 370) WILL u. LEYMAN, Ber. 1885, pag. 3180. 371) v. LIPPMANN, Ber. 1885, pag. 3335. 372) TIEMANN, Ber. 1885, pag. 3481. 373) TIEMANN u. KEES, Ber. 1885, pag. 1657. 374) SCHOONBROODT, Jahresber. Pharmacogn. 1869, pag. 19. 475) SKEY, Ber. 1873, pag. 627. 376) MUSTAFIA, Ber. 1879, pag. 2266. 377) DUNSTAN u. SHORT, Ber. 1884, Ref., pag. 359. 378) KAYSER, Ber. 1885, pag. 3417. 379) CLOËZ u. GUIGNET, Compt. rend. 74, pag. 994. 380) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. 1878, pag. 2200. 381) KAMP, Ann. 100, pag. 300. 382) GIRARD, Bull. soc. chim. 21, pag. 219. 383) HENRY, Jahresber. 1876, pag. 896. 384) GREENISH, Jahresber. Pharm. 1879, pag. 36. 385) LUDWIG u. KROMAYER, Arch. Pharm. (2) 108, pag. 263. 386) KROMAYER, Ebend. (2) 124, pag. 37. 387) LIEBELT, Dissert. Halle (1875). 388) ANDERSON, Ann. 71, pag. 216. 389) STEIN, Journ. pr. Chem. 97, pag. 234. 390) ROCHLEDER, Wien. akad. Ber. 7, pag. 806. 391) STENHOUSE, Chem. Centralbl. 1865, pag. 528. 392) BUSSY, Ann. 34, pag. 223. 393) RITTHAUSEN, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 273. 394) WILL u. KÖRNER, Ann. 119, pag. 376; 125, pag. 257. 395) WINCKLER, Pharm. Centralbl. 1849, pag. 504. 396) LUDWIG u. LANGE, Ztschr. Chem. 1860, pag. 430, 577. 397) WILL, Wien. akad. Ber. 61, pag. 178. 398) VULPIUS, Arch. Pharm. (3) 23, pag. 299. 399) SCIMIEDEBERG, Arch. experim. Pathol. 16, pag. 151. 400) GREENISH, Pharm. J. Trans. (3) 11, pag. 873. 401) REINSCH, Repert. Pharm. (2) 26, pag. 12; 28, pag. 18. 402) HLASIWETZ, Journ. pr. Chem. 65, pag. 419. 403) WALZ, Jahrb. Pharm. 5, pag. 284; 6, pag. 10. 404) Ders., N. Jahrb. Pharm. 13, pag. 174. 405) Ders., Ebend. 13, pag. 355. 406) DELFFS, Ebend. 9, pag. 25. 407) PALLOTTA, SCHWEIGG. Journ. 44, pag. 147. 408) THUBEUF, Ann. 5, pag. 204; 14, pag. 76. 409) BATKA, Ann. 11, pag. 313. 410) POGGIALE, Ann. 13, pag. 84. 411) PETERSEN, Ann. 15, pag. 74; 17, pag. 166. 412) DELFFS u. GMELIN, Ann. 110, pag. 174. 413) WALZ, N. Jahrb. Pharm. 12, pag. 155. 414) MARQUIS, Arch. Pharm. (3) 6, pag. 331. 415) FLÜCKIGER, Ebend. (3) 10, pag. 532. 416) HARNACK, Arch. experim. Pathol. 18, pag. 1. 417) CARBONCINI, Ann. 24, pag. 242. 418) BERTAGNINI, Ann. 92, pag. 109. 419) BERTAGNINI u. DE LUCA, Ann. 118, pag. 124. 420) DE KONINCK, Ann. 15, pag. 75, 258. 421) DIEHL, Repert. Pharm. 66, pag. 225. 422) PETERSEN, Ann. 15, pag. 178. 423) STAS, Ann. 30, pag. 192. 424) ROCHLEDER, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 711. 425) TRINICUS, Ann. 227, pag. 271. 426) SCHIFF, Ann. 229, pag. 371. 427) MARCHAND, Journ. pr. Chem. 16, pag. 374; 17, pag. 306. 428) MULDER, Ebend. 17, pag. 298. 429) LIEBIG, Ann. 30, pag. 217. 430) STRECKER, Ann. 74, pag. 184. 431) LÖWE, Zeitschr. analyt. Chem. 1876, pag. 28. 432) ROCHLEDER, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 237. 433) SCHIFF, Ber. 1881, pag. 303. 434) BOUCHARDAT, Compt. rend. 18, pag. 299. 435) HESSE, Ann. 176, pag. 116. 436) WILHELMY, POGG. Ann. 81, pag. 527. 337) SCHIFF, Ann. 156, pag. 1. 438) Ders., Ann. 172, pag. 356. 439) SCHMIDT u. HESSE, Ann. 119, pag. 103. 440) BUCKINGHAM, Chem. Centralblatt 1873, pag. 797. 441) ROCHLEDER, Journ. pr. Chem. 98, pag. 205. 442) HLASIWETZ, Ebend. 67, pag. 104; 72, pag. 395. 443) KAWALIER, Journ. pr. Ch. 60, pag. 321. 144) Ders., Ebend. 64, pag. 16. 445) GUARESCHI, Ber. 1879, pag. 683. 446) PODWYSSOTZKI, Arch. experim. Pathol. 13, pag. 29. 447) WALZ, N. Jahrb. Pharm. 11, pag. 21, 178. 448) CHEVREUL, Journ. chim. méd. 6, pag. 158. 449) BRANDT, Arch. Pharm. 21, pag. 25. 450) BOLLEY, Ann. 37, pag. 101. 451) RIGAUD, Ann. 90, pag. 283. 452) HLASIWETZ, Ann. 96, pag. 123. 453) Ders., Ann. 112, pag. 96. 454) Ders., Ann. 127, pag. 362. 455) LIEBERMANN u. HAMBURGER,

Einige dieser eigenthümlichen Glycosen scheinen nicht gährungsfähig zu sein, einige (wie die »Lokose« aus der Lokaonsäure) sind optisch inaktiv. Gewisse

- Ber. 1879, pag. 1178. 456) LÖWE, Zeitschr. analyt. Chem. 1875, pag. 233. 457) FÖRSTER, Ber. 1882, pag. 214. 458) ZWENGER u. DRONKE, Ann. 123, pag. 145. 459) STEIN, Journ. pr. Chem. 85, pag. 351. 460) ROCHLEDER, Ebend. 77, pag. 34. 461) HLASIWETZ, Ann. 142, pag. 237. 462) NEUBAUER, Ber. 1872, pag. 800. 463) LÖWE, Zeitschr. analyt. Chem. 1873, pag. 127. 464) WAGNER, Chem. Centralbl. 1859, pag. 892. 465) GINTL, Journ. pr. Chem. 104, pag. 491. 466) SMITH, Amer. Journ. Pharm. 51, pag. 118. 467) ZWENGER u. DRONKE, Ann. Suppl. 1, pag. 257. 468) MANDELIN, Jahresber. 1883, pag. 1369. 469) STEIN, Journ. pr. Chem. 106, pag. 1. 470) BOLLEY, Ann. 115, pag. 54. 471) DERS., DINGL. polyt. Journ. 162, pag. 143. 472) ROCHLEDER, Journ. pr. Chem. 98, pag. 379. 473) DERS., Ebend. 100, pag. 247. 474) BOLLEY, Ebend. 91, pag. 238. 475) EDLER, DINGL. polytechn. Journ. 231, pag. 445, 526. 476) HERZIG, Monatsh. Chem. 6, pag. 863. 477) SCHÜTZENBERGER u. PARAF, Zeitschr. Chem. 1862, pag. 41. 478) HLASIWETZ u. PFAUNDLER, Journ. pr. Chem. 94, pag. 65. 479) GAUTIER, Bull. soc. chim. (2) 33, pag. 582. 480) HERZIG, Monatsh. Chem. 6, pag. 884. 481) DERS., Ebend. 5, pag. 72. 482) LIEBERMANN, Ber. 1884, pag. 1680. 483) LUDWIG, Arch. Pharm. (2) 136, pag. 64; 142, pag. 199. 484) STEIN, Journ. pr. Chem. 58, pag. 399. 485) DERS., Ebend. 88, pag. 280. 486) SPIESS u. SOSTMANN, Chem. Centralbl. 1865, pag. 1054. 487) WEISS, Pharm. Centralbl. 1842, pag. 903. 488) BORNTÄGER, Ann. 53, pag. 385. 489) ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Ann. 82, pag. 197. 490) FILHOL, Vierteljahrschr. Pharm. 13, pag. 412. 491) SCHUNCK, Ann. 66, pag. 174. 492) DERS., Ann. 81, pag. 336. 493) DERS., Journ. pr. Chem. 67, pag. 154. 494) HIGGIN, Ebend. 46, pag. 1. 495) ROCHLEDER, Ann. 80, pag. 321. 496) DERS., Ann. 82, pag. 205. 497) DERS., Ber. 1870, pag. 292. 498) GRÄBE u. LIEBERMANN, Ann. Suppl. 7, pag. 296. 499) E. KOPF, Jahresber. 1861, pag. 938. 500) LEROUX, Ann. chim. phys. (2) 43, pag. 440. 501) PELOUZE u. GAY-LUSSAC, Ebend. 44, pag. 220. 502) DIES., Ebend. 48, pag. 111. 503) BRACONNOT, Ebend. 44, pag. 296. 504) PESCHIER, Ebend. 44, pag. 418. 505) LASCH, Pharm. Centralbl. 1835, pag. 651. 506) DUFLOS, SCHWEIGG. Journ. 67, pag. 25. 507) PIRIA, Ann. chim. phys. (2) 69, pag. 281. 508) DERS., Ebend. (3) 14, pag. 257. 509) DERS., Ebend. (3) 44, pag. 366. 510) MARCHAND, Journ. pr. Chem. 17, pag. 306. 511) GERHARDT, Ann. chim. phys. (3) 7, pag. 215. 512) WÖHLER, Ann. 67, pag. 360. 513) BUCHNER, Ann. 88, pag. 284. 514) LISENKO, Zeitschr. Chem. 1864, pag. 577. 515) TISCHANOWITSCH, Chem. Centralbl. 1861, pag. 613. 516) BOUCHARDAT, Compt. rend. 18, pag. 299. 517) DERS., Ebend. 19, pag. 602; 20, pag. 110, 1635. 518) HESSE, Ann. 176, pag. 89. 519) MOITESSIER, Jahresber. 1866, pag. 676. 520) STÄDELER, Journ. pr. Chem. 72, pag. 250. 521) LAVERAN u. MILLON, Ann. chim. phys. (3) 12, pag. 145. 522) RANKE, Journ. pr. Chem. 56, pag. 1. 523) HERBERGER, Jahrb. Pharm. 1, pag. 157; Arch. Pharm. (2) 24, pag. 304. 524) SCHABUS, Jahresber. 1854, pag. 628. 525) MULDER, Journ. pr. Chem. 18, pag. 356. 526) PIRIA, Ann. 56, pag. 65; 97, pag. 254. 527) MAJOR, Jahresber. 1854, pag. 628. 528) PERKIN, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 126. 529) O. SCHMIDT, Ebend. 1865, pag. 516. 530) SCHIFF, Ann. 154, pag. 1. 531) PICCARD, Ber. 1873, pag. 890. 532) TIEMANN u. REIMER, Ber. 1875, pag. 515. 533) WEITH, Ber. 1877, pag. 979. 534) BAUMANN u. HERTER, Zeitschr. physiol. Chem. 1, pag. 244. 535) MUNK, Ebend. 1, pag. 357. 536) COPPOLA, Gazz. chim. ital. 8, pag. 60. 537) SCHMIDT, Ann. 119, pag. 92. 538) v. LIPPMANN, Ber. 1879, pag. 1648. 539) HALLWACHS, Ann. 101, pag. 372. 540) PIRIA, Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 278. 541) BIOT u. PASTEUR, Compt. rend. 34, pag. 606. 542) HERBERGER, Arch. Pharm. 46, pag. 104; 47, pag. 250. 543) WITTESTEIN, Viertelj. Pharm. 6, pag. 47. 544) SCHIFF, Ber. 1881, pag. 317. 545) DERS., Ann. 210, pag. 126. 546) DERS., Ber. 1879, pag. 2032. 547) DERS., Ann. 218, pag. 185. 548) TIEMANN u. KEES, Ber. 1885, pag. 1955. 549) LIEBERMANN u. HÖRMANN, Ann. 196, pag. 299. 550) FLEURY, Journ. pr. Chem. 26, pag. 226. 551) KANE, Ebend. 29, pag. 481. 552) GELLATLY, Chem. Centralbl. 1858, pag. 477. 553) SCHÜTZENBERGER, Ann. chim. phys. (4) 15, pag. 118. 554) BINSWANGER, Repert. Pharm. (3) 4, pag. 47, 145. 555) WINCKLER, Pharm. Centralbl. 1850, pag. 266. 556) LEFORT, Compt. rend. 63, pag. 840, 1081; 67, pag. 343. 557) STEIN, Journ. pr. Chem. 105, pag. 97. 558) SCHRADER, GEHLEN's Journ. 8, pag. 548. 559) BLEY, Ann. 4, pag. 283. 560) BUSSY, Ann. 7, pag. 168. 561) STÜTZ, Ann. 218, pag. 231. 562) BRACONNOT, Ann. chim. phys. 52, pag. 294. 563) HENRY et BOUTRON, Journ. de Pharm. 14, pag. 247; 19, pag. 4. 564) LE BEUF, Compt. rend. 31, pag. 652. 565) QUÉVENNE, Journ. de Pharm. (2) 22, pag. 460; 23, pag. 270. 566) BOLLEY, Ann. 90, pag. 211. 567) SCHARLING, Ann. 74, pag. 351. 568) DEROSNE, HENRY u. PAYEN, Ann. 37, pag. 352. 569) BUSSY, Journ. de Pharm. (3) 19, pag. 348. 570) MALAPERT, Ebend. (3) 10, pag. 339. 571) CRAWFORD, Ch.

Glycoside liefern bei der Spaltung überhaupt keine Glycosen, sondern andere, den eigentlichen Zuckerarten nahe stehende Körper, wie Chinovit, $C_6H_{12}O_4$ (aus Chinovin), und namentlich Isodulcit, $C_6H_{14}O_6$ (aus Quercitrin, Naringin u. a.).

Im Allgemeinen sind die Glycoside als ätherartige Derivate der betreffenden Zuckerarten aufzufassen. Beispiele einfachster Art sind in dem Bornesit und dem Dambonit, dem natürlichen Methyl- resp. Dimethylester des als Dambose bezeichneten Zuckers, bekannt geworden. Die meisten Glycoside besitzen aber eine weniger einfache Zusammensetzung. Die bei ihrer Spaltung neben der Glycose einzeln oder zu mehreren entstehenden Verbindungen können den verschiedensten Körperklassen der aromatischen oder der Fett-Reihe angehören. Sie können Kohlenwasserstoffe sein (wie in dem bisher einzig bekannten Falle des Pikrocrocins) oder Alkohole (Saligenin aus Salicin, Coniferylalkohol aus Coniferin), Aldehyde (Benzaldehyd aus Amygdalin, Jalapinol aus Jalapin), Säuren (Vanillinsäure aus Glucovanillinsäure), Diketone (Alizarin aus Ruberythrinsäure), Nitrile (Blausäure neben Benzaldehyd aus Amygdalin), Senföle (Allylsenföle neben Schwefelsäure aus der Myronsäure, Sinalbinsenföle neben Schwefelsäure aus dem Sinalbin), Phenole (Hesperetin aus Hesperidin), Dioxycumarine (Aesculetin und Daphnetin aus Aesculin resp. Daphnin), Basen (Solanidin aus Solanin).

In sehr vielen Fällen ist die chemische Natur der Spaltungsprodukte noch nicht näher bekannt.

Die Spaltung der Glycoside wird durch Kochen oder Ueberhitzen mit reinem Wasser entweder garnicht oder nur sehr langsam (89) bewirkt, viel leichter aber durch Erhitzen mit verdünnten Säuren, meistens auch mit Alkalien. Man wendet gewöhnlich verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure an. Nicht immer ist die Wahl gleichgültig. Das Saponin z. B. wird leicht durch Salzsäure, aber nicht durch Schwefelsäure gespalten (1). In manchen Fällen bewirkt auch Oxalsäure die Spaltung.

Alkalien spalten aus einigen Glycosiden (z. B. aus Amygdalin, resp. der daraus entstehenden Amygdalinsäure, ebenso aus Ononin, resp. Onospin) keinen

Centralbl. 1857, pag. 604. 572) CHRISTOPHSON, Arch. Pharm. (3) 6, pag. 432, 481, 503; Inaug.-Dissert. Dorpat 1874. 573) ROCHLEDER, SCHWARZ und PAYR, Journ. pr. Chem. 85, pag. 275. 574) ROCHLEDER, Ebend. 102, pag. 98. 575) SCHIAPARELLI, Gazz. chim. ital. 13, pag. 422. 576) OVERBECK, Arch. Pharm. (2) 77, pag. 134. 577) PROCTER, Ztschr. Chem. 1861, pag. 153. 578) ROSOLI, Monatsh. Chem. 5, pag. 94. 579) LUDWIG, Arch. Pharm. (2) 119, pag. 42; 190, pag. 69. 580) KUBLY, Jahresber. Pharmacogn. 1866, pag. 148. 581) STRICA und BISCARO, Gazz. chim. ital. 15, pag. 238. 582) v. JARMERSTEDT, Arch. experim. Path. 11, pag. 22. 583) EYKMAN, Ber. 1884, Ref. pag. 442. 584) PASCHKIS, Arch. Pharm. (3) 23, pag. 541. 585) WILL u. LAUBENHEIMER, Ann. 199, pag. 150. 586) EYKMAN, Ber. 1884, Ref. pag. 441. 587) PETROZ und ROBINET, Arch. Pharm. 13, pag. 253. 588) BERNAYS, Repert. Pharm. 33, pag. 17; Ann. 40, pag. 320. 589) KROMAYER, Arch. Pharm. (2) 105, pag. 9. 590) DERS., Ebend. (2) 109, pag. 18. 591) DERS., Ebend. (2) 109, pag. 216. 592) DERS., Ebend. (2) 113, pag. 19. 593) POLEX, Ebend. (2) 17, pag. 75. 594) MEHLET, Ann. 40, pag. 319. 595) SPIRGATIS, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 667. 596) OGLIALORO, Ber. 1879, pag. 296. 597) BLAS, Jahresber. 1868, pag. 768. 598) OUDEMANS, Journ. pr. Chem. 100, pag. 409. 599) ROCHLEDER u. KAWALIER, Wien. akad. Ber. 29, pag. 10, 19; Journ. pr. Chem. 74, pag. 8, 19. 600) BOWREY, Chem. soc. J. 1878. 1, pag. 252. 601) TANRET, Compt. rend. 91, pag. 886. 602) LEWY, Ebend. 32, pag. 510. 603) ZANDER, Pharm. Z. f. Russl. 20, pag. 661. 604) HÜBSCHMANN, Verh. d. schweiz. Apothekervereins 1845. 605) ENZ, Viertelj. Pharm. 5, pag. 196. 606) BRUNNER u. CHUARD, Ber. 1886, pag. 595. 607) DOTT, Ber. 1886 (Ref.) pag. 211. 608) BUGNET, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 282. 609) TANRET, Compt. rend. 102, pag. 518. 610) ROCHLEDER, Phytochemie (1854), pag. 328. 611) SACHS, Handb. der Experim.-Physiologie der Pflanzen (1865), pag. 369. 612) HERZIG, Wien. akad. Ber. 92, pag. 1046. 613) SMORAWSKI, Ber. 1879, pag. 1595.

Zucker ab. Wo sie solche Spaltung bewirken (wie beim Crocin u. s. w.) wird durch sie der Zucker natürlich leicht weiter zersetzt. Dagegen kann man häufig, auch wenn es sich um die Isolirung beider Componenten handelt, Barytwasser für die Spaltung der Glycoside verwenden.

Diese Spaltung wird ferner meistens sehr leicht, und zwar schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur durch gewisse Fermentkörper bewirkt. Von solchen »glycosidspaltenden Fermenten« ist am bekanntesten der Eiweissstoff der Mandeln, das »Emulsin«, welches im frischen und gelösten Zustande nicht nur das Amygdalin, sondern auch das Salicin, das Aesculin und die meisten anderen Glycoside zu spalten vermag. (Ueber die Darstellung trocknen Emulsins für diesen Zweck vergl. Bull. Annal. 69, pag. 145. ORTLOFF, Arch. Pharm. (2) 45. pag. 24, 129.) Die Spaltung erfolgt durch Emulsin gewöhnlich weniger vollständig als durch verdünnte Säuren.

Zu jenen Fermentkörpern gehören ferner derjenige des Speichels, das »Erythrozym« der Krappwurzel, das »Myrosin« des Senfsamens. Die wässrigen Auszüge sehr vieler anderer Pflanzentheile (z. B. von Roggen-, Weizen- oder Erbsenmehl) wirken wegen eines Gehalts an Emulsin oder ähnlichen Fermentkörpern ebenfalls glycosidspaltend (vergl. 76, 69, 73). Auch durch das Fäulnisferment des Darminhalts werden z. B. Amygdalin und Salicin gespalten (87). Bei manchen Glycosiden lässt sich die Spaltung auch durch alkoholische oder durch Milchsäure-Gährung hervorrufen. Verschiedene, selbst nahe verwandte Glycoside können sich den einzelnen Spaltungsmitteln gegenüber sehr verschieden verhalten. Während z. B. das Salicin durch Emulsin leicht gespalten wird, ist letzteres auf Populin (Benzoylsalicin) ohne Einfluss. Populin, Phloridzin, Phillyrin, die dem Emulsin widerstehen, werden dagegen durch das Ferment der Milchsäuregährung leicht gespalten.

Verschiedene natürliche Glycoside scheinen mehrere Zuckerreste im Molekül zu enthalten, die sich durch Behandlung mit verdünnten Säuren nach einander abspalten lassen. Solche successive Abspaltung mehrerer Moleküle Zucker aus einem Glycosid, dessen erstes Spaltungsprodukt also noch selber ein Glycosid ist, wurde beobachtet beim Saponin (574), beim Caïncin (137), bei der Aescinsäure (23, 24), beim Gratiolin (324) und beim Paristypnin (405).

Entsprechend der mannigfaltigen Natur ihrer Spaltungsprodukte zeigen die Glycoside einen sehr verschiedenen chemischen Charakter. Während das Solanin eine Base, also zugleich Glycosid und Alkaloid ist, sind verschiedene andere Glycoside (Caïncin, Aescinsäure, Myronsäure u. s. w.) ausgesprochene Säuren. Die meisten und verbreitetsten natürlichen Glycoside sind neutrale Körper, verbinden sich aber häufig trotzdem mit gewissen Metalloxyden, namentlich mit Bleioxyd und Quecksilberoxyd. Sie sind gewöhnlich in Wasser, viele auch in Alkohol löslich, aber unlöslich in Aether, häufig gut kristallisirbar. Beim Erhitzen über 200° zersetzen sie sich meistens zunächst in ein Anhydrid des betreffenden Zuckers (Glycosan) und in den zweiten Componenten des Glycosids (2).

Bemerkenswerth ist, dass der in den Glycosiden enthaltene Zuckerrest sich in den bisher untersuchten Fällen (Coniferin, Salicin) Oxydationsmitteln gegenüber viel widerstandsfähiger erweist, als man nach der leichten Oxydirbarkeit der Glycosen selbst erwarten möchte. Kaliumpermanganat erzeugt aus Coniferin die Glycovanillinsäure, und auch bei seiner Einwirkung auf Salicin wird zunächst nicht der Zuckerrest, sondern der aromatische Atomcomplex angegriffen und so eine Glycosidsäure gebildet (4).

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und Gallensäuren geben die

Glycoside, wie die Zuckerarten, die PETTENKOFER'sche Gallenreaction, d. h. eine tief rothe Färbung (5).

Die alkalische Kupferlösung wird durch viele, aber nicht durch alle Glycoside reducirt. Ammoniakalische Silberlösung wird von Glycosiden (Amygdalin, Salicin), ähnlich wie durch Rohrzucker und Mannit, erst reducirt, wenn man Natronlauge hinzufügt (6).

Viele Glycoside sind optisch aktiv, und zwar die meisten bekannteren linksdrehend. Die Drehung entspricht weder der Stärke noch der Richtung nach derjenigen des aus dem Glycosid abspaltbaren Zuckers. Dagegen ist es für das Populin (Benzoylsalicin) nachgewiesen, dass hier die Drehung mit derjenigen übereinstimmt, welche durch die aus dem Populin zu erhaltende Menge des Salicins bewirkt werden würde.

Für die Darstellung der löslichen und krystallisirbaren Glycoside aus Pflanzentheilen genügt es häufig, die letzteren mit Wasser oder Weingeist zu extrahiren und die Auszüge zu verdampfen. Ausser dem Umkrystallisiren und eventueller Entfärbung durch Thierkohle lässt sich für die weitere Reinigung der Umstand benutzen, dass die Glycoside durch Metallsalze, mit Ausnahme des viele Glycoside fällenden basisch essigsauren Bleis, gewöhnlich nicht ausgeschieden werden. Man fällt aus den wässrigen oder weingeistigen Auszügen Gerbsäuren und andere verunreinigende Substanzen durch Bleizucker, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und verdunstet zur Krystallisation. Auch frisch gefälltes Thonerdehydrat oder Alaun und Ammoniak lassen sich in den Fällen, wo das darzustellende Glycosid nicht selber dadurch niedergeschlagen wird, zweckmässig zur Beseitigung von Verunreinigungen benutzen (3).

Bei vielen weniger bekannten Glycosiden ist übrigens die Isolirung der reinen, wirklich einheitlichen Verbindungen bisher nicht erreicht, bei einer noch grösseren Anzahl sind die aufgestellten Formeln durchaus unsicher, und bei manchen unvollständig untersuchten Substanzen, welche man auf die Beobachtung hin, dass ihre Lösungen nach dem Erhitzen mit Säuren die alkalische Kupferlösung reduciren, als Glycoside angesprochen hat, ist es überhaupt zweifelhaft, ob sie zu den wirklichen Glycosiden zu rechnen sind.

Die Glycoside, bei denen eine Spaltung in Zucker und andere Körper zuerst beobachtet wurde, waren das Amygdalin (LIEBIG und WÖHLER 1837) (7), das Salicin (PIRIA 1839) (8) und das Phloridzin (STAS 1839) (9).

LAURENT (11) fasste 1852 zuerst die bei der Spaltung Zucker gebenden Körper unter einem allgemeinen Namen zusammen. Er nannte sie die »Glucosamide.«

BERTHELOT (12) stellte den natürlichen Glycosiden die esterartigen Verbindungen an die Seite, welche er durch Einwirkung von organischen Säuren auf Zuckerarten gewann und nannte sie, wie diese, »Saccharide«. Die Analogie besteht in der That; aber die Glycoside sind im Allgemeinen nicht als Ester sondern als ätherartige Derivate der Glycosen aufzufassen, d. h. als Verbindungen, in denen ein Zuckerrest mit dem Rest irgend einer anderen Verbindung durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten wird, ohne dass dieses Sauerstoffatom, wie in den organischen Säureestern der Zuckerarten, einer Carboxylgruppe angehört.

Dem Charakter der Glycoside als ätherartiger Verbindungen entspricht die Thatsache, dass bei ihrer Spaltung Wasser aufgenommen werden muss.

Diese Regel ist übrigens nicht ohne scheinbare Ausnahmen. Abgesehen davon, dass für viele weniger bekannte Glycoside mit noch unverbürgter Formel vorläufige Spaltungsgleichungen

aufgestellt worden sind, nach denen kein Wasser aufgenommen werden, oder sogar Wasser austreten soll, kennt man z. B. in dem Salicin ein Glycosid, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren sich ohne Wasseraufnahme (in Zucker und Saliretin) zu spalten scheint: $C_{12}H_{18}O_7 = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O$. Das letztere Spaltungsprodukt ist aber bereits ein secundäres, es bildet sich durch nachträgliche Wiederabspaltung von Wasser aus dem zunächst nach der Gleichung $C_{12}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2$ entstehenden Saligenin. Von solcher nachträglichen Wasserabspaltung kann in anderen Fällen auch der Zucker, anstatt des zweiten Spaltungsprodukts betroffen werden. Zu diesen Fällen gehören diejenigen, wo durch blosses Erhitzen eines Glycosids im trockenen Zustande die Spaltung bewirkt werden kann. Anstatt des Zuckers wird dann (z. B. aus dem Aesculin) ein Anhydrid desselben (Glycosan) erhalten (2).

Das einzige zweifelhafte Beispiel einer Glycosidspaltung ohne Wasseraufnahme, bei welchem eine nachträgliche Wasserabspaltung als Grund der Anomalie bisher nicht hat constatirt werden können, bietet die Spaltung des Hesperidins in Hesperetin und Glycose. Dieselbe wird indess vermuthlich in ähnlicher Weise, wie bei dem Salicin zu deuten sein (334).

Die Spaltung des Chinovins in Chinovasäure und Chinovit ($C_6H_{12}O_4$) soll unter Wasser- austritt erfolgen (165).

Die künstliche Nachbildung der natürlichen Glycoside versuchte SCHÜTZENBERGER (13) zu erreichen, indem er von den Acetylderivaten der Zuckerarten ausging, z. B. Di- oder Triacetylglycose mit Saligeninnatrium oder Saligeninblei erhitzte. Er erhielt auf diesem Wege kein Salicin, sondern eine amorphe Verbindung, welche aber immerhin als ein dem Salicin nahestehendes Glycosid bezeichnet werden konnte, insofern sie sich durch verdünnte Schwefelsäure ebenfalls in Glycose und Saliretin spalten liess.

MICHAEL gelang es 1879, aus Acetochlorhydrase und Kaliumphenolat ein krystallisirbares »Phenolglycosid« und dann, indem er das Phenolat durch die Kaliumverbindung des Salicylaldehyds ersetzte, auf gleichem Wege das Helicin darzustellen (14). Durch Natriumamalgam wurde daraus das Salicin künstlich gewonnen (15) und damit zugleich die Synthese des Populins ermöglicht (16). Auch das Methylarbutin wurde aus Acetochlorhydrase und der Kaliumverbindung des Methylhydrochinons dargestellt (17), vergl. (124).

Durch Condensation mit Acetylaldehyd in schwach alkalischer Lösung hat TIEMANN aus Aldehydglycosiden kohlenstoffreichere Glycoside aufgebaut, so aus dem Helicin, $C_6H_4(O \cdot C_6H_{11}O_5) \cdot CHO$, den Glucocumaraldehyd, $C_6H_4(O \cdot C_6H_{11}O_5) \cdot CH:CH \cdot CHO$ (548), aus Glucovanillin, $C_6H_3(OCH_3)(O \cdot C_6H_{11}O_5) \cdot CHO$, den Glucoferulaaldehyd, $C_6H_3(OCH_3)(O \cdot C_6H_{11}O_5) \cdot CH:CH \cdot CHO$ (372).

Die Bedeutung der Glycoside für den pflanzlichen Organismus ist nicht genau bekannt. ROCHLEDER (610) neigte sich der Ansicht zu, dass die Glycoside das Material seien, aus welchem in den Pflanzen durch Einwirkung von Fermenten Traubenzucker entstehe, der dann weiter in die übrigen Kohlehydrate (Stärke, Dextrin, Cellulose) umgewandelt werde. Dem gegenüber hebt SACHS (611) hervor, dass, wenn nicht die Stärke, sondern die Glycoside als erste Assimilationsprodukte der Pflanze gelten sollten, man erwarten dürfe, dieselben vorzugsweise in den chlorophyllhaltigen Assimilationsorganen anzutreffen, während sie thatsächlich besonders in den Reservebehältern oder in den Theilen, die sich auf deren Kosten nähren, gefunden werden. Ferner dürften Glycoside bei der Keimung oder ähnlichen Ernährungsvorgängen überhaupt nicht auftreten, wenn sie als Assimilationsprodukte zu betrachten seien.

Von Interesse erscheint angesichts dieser Frage die kürzlich von BRUNNER und CHUARD (606) gemachte Beobachtung, dass wirklich in den chlorophyllhaltigen Pflanzentheilen Glycoside enthalten sind, dass namentlich in den

grünen, ganz unreifen Früchten ein sehr verbreitetes Glycosid, die Glycobernsteinsäure, oder vielleicht mehrere dieser ähnliche Glycoside sich vorfinden, und dass jene Glycobernsteinsäure bei der Reife der Früchte aus diesen verschwindet, während sie sich in den Blättern erhält. Es liegt danach nahe, die Glycobernsteinsäure und ähnliche Glycoside zu den ersten Assimilationsprodukten zu rechnen. Für diese Auffassung scheint es auch zu sprechen, dass der Glycosidgehalt etiolirter Kressepflänzchen rasch zunahm, als die genannten Beobachter dieselben am Licht ergrünen liessen. Da aber andererseits die etiolirten Pflänzchen, obgleich aus glycosidfreiem Samen gezogen, immerhin auch schon glycosidhaltig waren, und da ferner Glycobernsteinsäure auch in Pilzen, also in überhaupt nicht assimilirenden Pflanzen gefunden wurde, so ist es sicher, dass die Glycoside jedenfalls nicht ausschliesslich als Assimilationsprodukte vorkommen, sondern als Produkte des Stoffwechsels aus Reservestoffen entstehen können. Dass aber gewisse Glycoside auch zu den ersten wahrnehmbaren Assimilationsprodukten zu zählen sind, wird durch die Untersuchungen von BRUNNER und CHUARD immerhin wahrscheinlich gemacht. Man wird freilich hierbei weniger an die schon längst bekannten, nur in einzelnen Pflanzen vorkommenden und für diese charakteristischen Glycoside zu denken haben, als an bisher übersehene Glycoside von sehr allgemeiner Verbreitung, wie ein solches in der Glycobernsteinsäure bekannt geworden ist.

Zu den Glycosiden sind vielfach auch solche Körper gerechnet worden, welche anstatt des Zuckers andere Verbindungen, namentlich Phloroglucin, als Spaltungsprodukte liefern. HLASIWETZ (18) theilte nach der Natur der Spaltungsprodukte die Glycoside ein in eigentliche Glycoside, Phloroglucide, Phloroglycoside, Gummide, Mannide und stickstoffhaltige Glycoside.

Hier sollen in alphabetischer Reihentolge diejenigen Verbindungen besprochen werden, welche bei der Spaltung wirkliche Zuckerarten oder diesen Zuckerarten nahe verwandte Körper (Isodulcit u. s. w.) liefern. Ausgenommen sind die Gerbsäuren, welche freilich grossentheils beim Kochen mit verdünnten Säuren ebenfalls Zucker liefern, aber wegen ihres in mehrfacher Beziehung eigenartigen Charakters (vergl. pag. 343 u. f.) in einem besonderen Artikel behandelt worden sind.

Achilleïn. Mit diesem Namen ist zuerst von ZANON (19) eine aus *Achillea millefolium* L. erhaltene gelbbraune, amorphe Masse bezeichnet worden. PLANTA (20) glaubt dies Achilleïn in reinem Zustande isolirt zu haben. Er erhielt es nicht nur aus *A. millefolium*, sondern auch aus *A. moschata* JACQ. In letzterer Pflanze soll es von einem eigenartigen, in kaltem Wasser kaum löslichen Bitterstoff, dem Moschatin, begleitet sein.

PLANTA's Achilleïn ($C_{29}H_{38}N_2O_{15}$?) war eine spröde, amorphe, zerfliessliche, braunrothe Masse von stark bitterem Geschmack und deutlich alkalischer Reaktion, beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak entwickelnd. Es soll zugleich Alkaloid und Glycosid sein, nämlich durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und ein in Wasser unlösliches, in Alkohol schwer lösliches, dunkel rothbraunes Pulver, das Achilletin ($C_{11}H_{17}NO_4$?) gespalten werden, unter gleichzeitiger Erzeugung von Ammoniak und einer flüchtigen, aromatisch riechenden Substanz.

Die Einheitlichkeit der von PLANTA beschriebenen Körper ist mit Recht angezweifelt worden (21).

Acorin. Ein von FAUST (22) aus dem Rhizom von *Acorus calamus* L. ge-

wonnenes, stickstoffhaltiges Glycosid von zugleich alkaloidischer Natur. Nur als gelbe, weiche, harzartige Masse erhalten. Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und Aether, auch in Salzsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Barytwasser entsteht neben Zucker eine harzartige, stickstoffhaltige Substanz.

Adonidin. Von CERVELLO (358) in den Rhizomen und Wurzeln von *Adonis vernalis* L. aufgefundenes Glycosid. Undeutlich krystallinische, hygroskopische Masse, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein gelbes Pulver giebt und sich über 90° braun bis schwarz färbt. Stickstofffrei (Kohlenstoff 42.6%, Wasserstoff 7.5%). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol (360). Aus der wässrigen, stark bitter schmeckenden Lösung wird das Adonidin durch Tannin, dagegen nicht durch Bleiessig gefällt. Es wirkt herzlähmend und ist für die therapeutische Anwendung anstatt des Digitalins vorgeschlagen worden (358).

Eine sehr ähnliche Substanz wurde auch in *Adonis Cupaniana* aufgefunden (359).

Aescinsäure. $C_{24}H_{40}O_{12}$ (23, 24). In kleiner Menge in den Cotyledonen der reifen Samen der Rosskastanie enthalten, begleitet von einer anderen Säure ($C_{51}H_{80}O_{22}$?), welche von KRAUT (GMELIN's Handb.) »Propäscinsäure« genannt wird. Die Aescinsäure ist ein Spaltungsprodukt zweier anderer in den Cotyledonen namentlich noch nicht ganz reifer Rosskastaniensamen enthaltenen Glycoside, des Aphrodäscins und des Argyräscins (s. d.) resp. der Propäscinsäure.

Säuren fällen die Aescinsäure aus alkalischen Lösungen als farblose, gelatinöse Masse, die durch anhaltendes Kochen mit zur Lösung unzureichendem Alkohol fein krystallinisch wird, auch beim Verdunsten der alkoholischen Lösung sich als Krystallmehl ausscheidet. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, frisch gefällt auch leicht löslich in Weingeist. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zerfällt die Aescinsäure in Zucker und Teläscin, $C_{24}H_{40}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{30}O_7$. Letzteres liefert bei fortgesetzter Einwirkung der Salzsäure unter nochmaliger Abspaltung von Zucker das Aescigenin, $C_{12}H_{20}O_2$.

Aescinsaures Kalium, $C_{24}H_{39}O_{12}K + C_{24}H_{40}O_{12}$, bildet schwer lösliche, seideglänzende Nadeln.

Das Barium- und das Bleisalz sind amorphe Niederschläge.

Aesculin, $C_{15}H_{16}O_9$ (+ $1\frac{1}{2}H_2O$), dieses Glycosid wurde 1830 von MINOR (26) aus der Rinde der Rosskastanie, *Aesculus Hippocastanum* L. isolirt. Die blaue Fluorescenz, welche der wässrige Auszug jener Rinde seinem Gehalt an Aesculin verdankt, hatte schon früher mehrfach die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. In verschiedenen anderen Pflanzentheilen, deren Auszüge in schwächerem Grade dieselbe Erscheinung zeigen, ist vielleicht ebenfalls ein Gehalt an Aesculin die Ursache derselben, so in dem Quassiaholz (RAAB's »Schillerstoff«) (27), dem Griessholz (von *Guilandina Moringa* L.), dem Stechapfelsamen u. s. w. Nachgewiesen ist das Vorkommen des Aesculins in der sogen. *China indica* (der Rinde von *Hymenodictyon excelsum* WALLICH) (28) und in der Wurzel des wilden Jasmin (*Gelsemium sempervirens* GRAY) (29).

Das Aesculin wurde zuerst von TROMMSDORFF (30), dann von JONAS (31), ROCHLEDER und SCHWARZ (32), ZWENGER (33) näher untersucht. Mit dem eingehenden Studium seiner Derivate beschäftigten sich namentlich ROCHLEDER (34—41), SCHIFF (42—44), LIEBERMANN und KNIETSCH (45), TIEMANN und WILL (46).

Nachdem früher die Zusammensetzung des Aesculins durch verschiedene andere Formeln ausgedrückt worden war, wurde ROCHLEDER 1863 für die wasserfreie Verbindung zu der Formel $C_{15}H_{16}O_9$ geführt (39), die später mehrfach bestätigt wurde (43, 45).

Darstellung. Rosskastanienrinde wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Alaunlösung und etwas überschüssigem Ammoniak versetzt, die von dem rehfarbenen Niederschlag abfiltrirte blassgelbe Flüssigkeit nach dem Neutralisiren mit Essigsäure verdunstet, aus dem trocknen Rückstand durch Auskochen mit wenig Alkohol das Aesculin extrahirt und durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist gereinigt (37), (vergl. 26, 32, 47, 45).

Das Aesculin krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Weingeist in kleinen weissen, oft kugelig gruppirten Prismen. Es enthält im lufttrocknen Zustande $1\frac{1}{2}$ Mol. (45) oder 2 Mol. (42, 2) Krystallwasser, die es bei $120-130^\circ$ verliert. In höherer Temperatur [bei 160° nach ZWENGER (33), 205° nach SCHIFF (2)] schmilzt es und erstarrt zu einer amorphen, rissigen Masse, die in Berührung mit Wasser wieder krystallinisch wird. In etwas stärkerer Hitze zerfällt es zunächst in Aesculetin und Glycosan. (2), vergl. (33). Es löst sich bei 10.5° in 672 Thln., bei 25° in 567 Thln., bei 100° in 12.5 Thln. Wasser, in 90 Thln. kaltem, in 24 Thln. siedendem Weingeist vom spec. Gew. 0.798 (30). In absolutem Aether ist es unlöslich, dagegen löslich in Essigäther. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen es reichlicher, als Wasser. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Sie zeigt selbst bei sehr grosser Verdünnung eine blaue Fluorescenz, die bei Anwendung von Brunnenwasser stärker als mit destillirtem Wasser auftritt, durch Säuren aufgehoben, durch Alkalien wieder hervorgerufen wird. Alkalische Lösungen sind im durchfallenden Licht gelb gefärbt und zeigen die Fluorescenz besonders stark.

Von Metallsalzen fällt nur basisches essigsäures Blei die Aesculinlösungen. Magnesia wird von Aesculinlösung beim Kochen leicht zu einer röthlichen, stark fluorescirenden Flüssigkeit gelöst, welche beim Verdunsten eine leicht lösliche Verbindung ($C_{15}H_{16}O_9 \cdot Mg(OH)_2$) hinterlässt (44).

Alkalische Kupferlösung wird bei längerem Kochen reducirt (33).

Wird Aesculin mit wenig Salpetersäure geschüttelt, so entsteht eine gelbe Lösung, welche beim Uebersättigen mit Ammoniak eine tief blutrothe Färbung annimmt. (Empfindliche Reaction) (29).

Durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, sowie durch Einwirkung von Emulsin bei $26-30^\circ$ wird das Aesculin in Aesculetin und eine Glycose gespalten (32): $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_9H_6O_4 + C_6H_{12}O_6$. Barytwasser wirkt ebenso, führt aber das Aesculetin in Aesculetinsäure über (36) durch Natriumamalgam und Wasser wird das Aesculin in Hydrasculin übergeführt (41).

Dibromäsculin, $C_{15}H_{14}Br_2O_9$. Durch Bromiren einer kalten Lösung von Aesculin in Eisessig erhalten (45). Aus Eisessig in kleinen Nadeln krystallisirbar, schwer löslich in Alkohol noch schwerer in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei $193-195^\circ$.

Trianiläsculin, $C_{15}H_{13}(HN \cdot C_6H_5)_3O_9$. Durch Einwirkung von Anilin auf Aesculin erhalten (42, 43) Platindoppelsalz = $(C_{15}H_{13}N_3O_9 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Pentacetyläsculin, $C_{15}H_{11}(C_2H_5O)_5O_9$, entsteht beim Erhitzen von Aesculin mit Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 130° schmelzen (48, 44), vergl. (45).

Dibrom-Pentacetyläsculin, $C_{15}H_9Br_2(C_2H_5O)_5O_9$. Durch Acetylirung des Dibromäsculins gewonnen (45), bei $203-206^\circ$ schmelzende kleine Nadeln.

Pentabenzoyläsculin, $C_{15}H_{11}(C_7H_5O)_5O_9$. Aus Aesculin und Benzoylchlorid (48), vergl. (44).

Hydräsculin. Amorphe, in Wasser äusserst leicht lösliche, durch Alkohol in Flocken fällbare Masse, die durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Aesculin entsteht und beim Erhitzen mit Salzsäure sich in Glycose und Hydräsculetin spaltet (41).

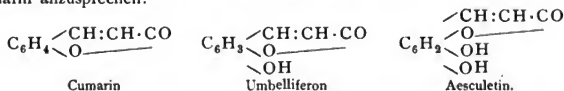
Aesculetin, $C_9H_6O_4 + H_2O$. Spaltungsprodukt des Aesculins (32), in kleinen Mengen das letztere in der Roskastanienrinde begleitend (39). (S. unter »Cumarverbindungen«, pag. 63.)

Constitution des Aesculetins und Aesculins. Dass in dem Aesculetin ein aromatischer Kern enthalten ist, wird schon dadurch bewiesen, dass bei der Kalischmelzung neben Ameisensäure und Oxalsäure Protocatechusäure entsteht. SCHIFF (42, 43, 48) glaubte die Constitution des Aesculetins durch

die Formel $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{C}\cdot\text{OH} \\ \text{C}\cdot\text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right.$, und diejenige des Aesculins etwa durch die Formel

$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{CHO} \quad \text{CHO} \\ \text{C}\cdot\text{OH} \quad \text{C}\cdot\text{OH} \\ \text{C}\cdot\text{OH} \quad (\text{CH}\cdot\text{OH})_4 \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \right.$ ausdrücken zu müssen, wobei er sich wesentlich auf die

irrhümliche Wahrnehmung stützte, dass beim Acetyliren in das Aesculetin nicht zwei, sondern drei, und in das Aesculin nicht fünf, sondern sechs Acetylgruppen einträten. Die Unrichtigkeit dieser Annahme wurde, nachdem schon vorher von TIEMANN (51) auf die sonstige Unwahrscheinlichkeit der obigen Aesculetinformel hingewiesen worden war, von LIEBERMANN und KNETSCH (45) erkannt. Für die richtigere Erkenntnis des Aesculetins wurden die vieltachen Analogieen zwischen dem letzteren und dem Umbelliferon maassgebend. Schon HLASIWETZ hatte auf diese Analogien und auf die einfache Beziehung zwischen den empirischen Formeln des Umbelliferons ($C_9H_6O_3$) und des Aesculetins ($C_9H_6O_4$) hingewiesen, auch bereits die Wahrscheinlichkeit hervorgehoben, dass diese Körper dem Cumarin ($C_9H_6O_2$) ähnlich constituirt seien (53). Während aber HLASIWETZ nach den SCHIFF'schen Arbeiten über das Aesculetin geneigt war, die Formel des Umbelliferons der von Schiff aufgestellten Aesculetinformel anzupassen (52), stellten weitere Untersuchungen (51, 54) es bald ausser Zweifel, dass das Umbelliferon wirklich ein Oxycumarin sei. Danach lag es nahe, das Aesculetin als ein Dioxycumarin anzusprechen:



In der That constatirten TIEMANN und WILL (46) durch eine Untersuchung der Methylderivate des Aesculetins die vollständigste Analogie derselben mit dem Methylumbelliferon und dem Cumarin. Endlich ist von WILL, welcher auch die Aethylderivate des Aesculetins ausführlich untersuchte, aus α - und β -Triäthyläsculetinsäure, $C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_3\cdot\text{CH:CH}\cdot\text{CO}_2H$, durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium eine Triäthoxybenzoesäure, $C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_3\cdot\text{CO}_2H$, und aus dieser durch Destillation mit Kalk das betreffende Triäthoxybenzol, $C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_3$, dargestellt worden (55). Letzteres (Schmelzp. 34°) stimmt in seinen Eigenschaften weder mit dem Triäthyläther des Pyrogallols, noch mit denjenigen des Phloroglucins überein, muss also als Derivat des Oxyhydrochinons aufgefasst werden (56). Danach kommt den drei am Benzolring vorhandenen Sauerstoffatomen die Stellung 1, 2, 4 zu.

Hydräsculetin, $C_{18}H_{16}O_3$ (Nach dem Trocknen bei $150^\circ C_{36}H_{20}O_{17}$) (41). Das neben Zucker beim Erhitzen von Hydräsculin mit Salzsäure entstehende Spaltungsprodukt. Farblose Krystalle, die sich beim Uebergiessen mit Ammoniak blau färben unter Bildung von Aescorcin und einem farblosen, krystallinischen Körper.

Aescorcin, $C_9H_8O_4$ (40), entsteht, wenn man Natriumamalgam in einer Kohlensäureatmosphäre auf in Wasser vertheiltes Aesculetin einwirken lässt. Weisses Pulver, nur in Alkalien mit grüner, an der Luft in Roth übergehender Farbe löslich.

Aescorcin, $C_9H_7NO_3$ (40). Dem Orcein ähnlicher Farbstoff, welcher aus dem Aescorcin und dem Paraäsculetin oder der Natriumsulfitverbindung des letzteren entsteht, wenn diese Körper bei Zutritt von Luft mit Ammoniak behandelt werden. Vergl. (49).

Paraäsculetin, $C_9H_6O_4$ (39, 40, 48), (oder $C_9H_8O_4$?) (45). Wenn man Aesculetin mit einer Lösung von Natriumbisulfit kocht und dann Alkohol hinzufügt, so scheidet sich zuerst Natriumsulfat, dann die Verbindung $C_9H_6O_4 \cdot SO_3NaH$ resp. $C_9H_8O_4 \cdot SO_3NaH$ ab. Aus der letzteren erhält man durch verdünnte Schwefelsäure das freie Paraäsculetin als eine in Aether schwer, leichter in Alkohol, sehr leicht in Wasser lösliche, undeutlich krystallisirende Substanz. Es enthält $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welche erst bei 100° entweichen. Das Paraäsculetin wirkt stark reducirend, scheidet aus alkalischer Kupferlösung in der Kälte Kupferoxydul, bei $50-70^\circ$ metallisches Kupfer aus und entfärbt Indigolösung schon in der Kälte. Es wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (48). Mit Ammoniak giebt es bei Luftzutritt eine anfangs rothe, schnell blau werdende Lösung. (Aescorcin) (40).

Aesculetinhydrat, $C_{26}H_{26}O_{17}$ ($= 4C_9H_8O_4 + H_2O$) (39), ist ein Körper, welcher neben Aesculin und Aesculetin, in etwas grösserer Menge als das letztere vorkommt. Er scheidet sich aus Wasser, worin er weniger löslich ist als das Aesculetin, in kleinen, körnigen Krystallen ab, beginnt bei 203° zu sublimiren und schmilzt bei 250° . Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 200° , sowie beim Krystallisiren aus absolutem, mit concentrirter Salzsäure versetzten Alkohol geht er in Aesculetin über.

Aesculetinsäure hat ROCHLEDER (36) die Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_7$ genannt, welche beim Kochen von Aesculetin mit Barytwasser und deshalb auch bei der Spaltung des Aesculins durch Barytwasser erhalten wird. Durch lange fortgesetztes Kochen mit Barytwasser wird die Säure in die mit der Protocatechusäure isomere »Aescioxalsäure« übergeführt (40).

Man würde jetzt als Aesculetinsäure eine Säure zu bezeichnen haben, welche zu dem Aesculetin in derselben Beziehung stünde, wie die Cumarinsäure zum Cumarin, d. h. eine Trioxizimmsäure, $C_6H_2(OH)_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H = C_9H_8O_5$. Von einer solchen Säure leiten sich in der That diejenigen Säuren ab, welche als Trimethyläsculetinsäure (46) und Triäthyläsculetinsäure (55) bezeichnet worden sind. S. unter »Cumarverbindungen.«

Agoniadin, $C_{10}H_{14}O_6$. Von PECKOLT 1870 aus der brasilianischen Agoniadarinde (von *Plumeria lancifolia*) dargestelltes und von GEUTHER analysirtes Glycosid (57). Es krystallisirt in wasserfreien, seideglänzenden Nadeln von sehr bitterem Geschmack, fast unlöslich in kaltem Wasser und in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Aetherweingeist, auch in Ammoniak. Schmp. 155° . Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Zucker und einen amorphen, braunen Körper gespalten.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$. Von ROBIQUET und BOUTRON (58) 1830 als Bestandtheil der bitteren Mandeln entdeckt. Nachdem schon die Entdecker beobachtet hatten, dass bittere Mandeln, die durch Auskochen mit Weingeist von Amygdalin befreit waren, bei der Destillation weder Bittermandelöl noch Blausäure mehr lieferten, ermittelten WÖHLER und LIEBIG (7), die Zusammensetzung des Amygdalins und erkannten seine Spaltung in jene beiden Körper und Zucker.

Vorkommen. Ausser aus den bitteren Mandeln ist reines, krystallisirtes Amygdalin bisher aus Pfirsichkernen (59, 60, 66), Kirschkernen (66), Pflaumenkernen (61, 66), Apfelkernen (66), den Fruchtkernen von *Prunus laurocerasus* L. (62)

und von *Prunus padus* L. (63, 64) isolirt worden. Bei sehr vielen Pflanzentheilen hat man nur daraus, dass sie bei der Destillation mit Wasser Blausäure liefern, auf einen Gehalt an Amygdalin geschlossen, so bei der Rinde, den jungen Trieben und Blättern von *Sorbus aucuparia* L., *S. hybrida* L., *S. torminalis* L., *Amelanchier vulgaris* MICH., der Rinde und den jungen Trieben von *Cotoneaster vulgaris* LINDL., den jungen Trieben von *Crataegus oxyacantha* L. und *Prunus domestica* L., allen Theilen von *Prunus padus* L. (67, 72, 71), den Blättern einiger strauchartigen *Spiraea*-Arten (*Sp. aruncus* L., *Sp. sorbifolia* L. und *Sp. japonica* L.) (68) den Birnen- und Quittenkernen, den Kernen von *Sorbus aucuparia* L. und *S. latifolia* L. (69), den Früchten von *Vicia sativa* L. (70, 69), dem Samen und den krautigen Stengeln von *Linum usitatissimum* L., und *Linum perenne* L. (73).

Es ist indess keineswegs ausgemacht, dass die Blausäure in allen diesen Fällen der Spaltung von Amygdalin ihren Ursprung verdankt. Vergeblich wurde versucht, aus der Wurzel von *Jatropha manihot* L., welche bei der Destillation erhebliche Mengen Blausäure liefert (74), Amygdalin zu isoliren, vergl. (69). Ebenso wenig ist dieser Versuch bei *Vicia sativa* L. (70), und bei anderen blausäureliefernden Pflanzen erfolgreich gewesen. In einigen derartigen Fällen erhielt man anstatt des Amygdalins eine nicht krystallisirbare Substanz, die man als »amorphes Amygdalin« oder »Laurocerasin« bezeichnet hat. (S. unten).

Darstellung. Man zieht die durch starkes Auspressen entölte Kleie der bitteren Mandeln zweimal mit 95 procentigem Alkohol aus, destillirt von dem durch mehrtägiges Stehen und Filtriren geklärten Auszug fünf Sechstel des Alkohols ab und versetzt den Rückstand mit seinem halben Volumen Aether. Das dadurch ausgeschiedene Amygdalin wird stark zwischen Filtrirpapier gepresst, mit Aether gewaschen und aus heissem Alkohol krystallisirt. (7), vergl. (62, 78—82).

Die bitteren Mandeln liefern $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$ Amygdalin (7, 82). Aus Pfirsichkernen wurden $3\frac{1}{2}$ erhalten (60).

Das Amygdalin krystallisirt aus Wasser in orthorhombischen Prismen (83) mit drei Molekülen Krystallwasser, aus 80 proc. Weingeist in perlmutterglänzenden Schuppen, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten. Beim Krystallisiren aus absolutem Alkohol scheint es Krystallalkohol zu binden (7). Die aus wässriger Lösung enthaltenen Krystalle verlieren schon über Schwefelsäure 1 Mol., bei 110—120° langsam auch die andern beiden Moleküle Wasser.

Das Amygdalin ist geruchlos, schmeckt schwach bitter, später nach bitteren Mandeln, reagirt neutral und wirkt linksdrehend. [BOUCHARDAT (84) fand $(\alpha)_T = -35.5^\circ$ für die bei 45° über Kalk getrocknete Verbindung.]

Es löst sich in 12 Thln. kaltem, in jedem Verhältniss in siedendem Wasser. Von Alkohol vom spec. Gew. 0.819 bedarf es bei 8—12° 904 Thle., in Siedhitze 11 Thle., von Alkohol vom spec. Gew. 0.939, beziehungsweise 148 und 12 Thle. zur Lösung (85). In Aether ist es unlöslich.

Bei 160° beginnt das Amygdalin, sich schwach zu färben, schmilzt bei ungefähr 200° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Aufblähen und Entwicklung von Caramel- später von Bittermandelgeruch. Die bei 200° geschmolzene Verbindung erstarrt glasig und schmilzt dann schon bei 125—130° (86).

Bei Gegenwart einer kleinen Menge Emulsin (etwa eines wässrigen Auszugs süsser Mandeln) spaltet sich das Amygdalin, namentlich rasch bei einer Temperatur von 25—35°, in Benzaldehyd, Blausäure und eine Glycose (7), $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + CNH + 2C_6H_{12}O_6$. Die Glycose scheint gewöhnliche Dextrose zu sein (10). Dieselbe Spaltung bewirken Roggen-, Weizen- und Erbsen-

mehl (69), Leinsamenmehl (73) und verschiedene andere Pflanzentheile, in denen also die Gegenwart von Emulsin oder emulsinähnlichen Fermenten angenommen werden muss.

Verdünnte Salzsäure (88) (weniger leicht verdünnte Schwefelsäure) ruft in Siedhitze dieselbe Spaltung hervor, reines Wasser erst bei 150° (89). Benzaldehyd, Blausäure und Glycose sind auch die bei der Elektrolyse einer wässrigen Amygdalinlösung zunächst auftretenden Zersetzungsprodukte (90). Beim Erhitzen von Amygdalin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entstehen Benzaldehyd, Benzoesäure, Ammoniak, Ameisensäure und Kohlensäure (7). Beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser zerfällt das Amygdalin in Ammoniak und Amygdalinsäure (7). Warme, concentrirte Salzsäure bewirkt die Spaltung in Mandelsäure, Glycose und Ammoniak (91). Concentrirte Schwefelsäure löst Amygdalin mit hell violetter Farbe und verkohlt es beim Erwärmen. Mit Phosphor-pentachlorid erwärmt liefert das Amygdalin Salzsäure, Cyanchlorid und Benzylidenchlorid, aber kein Benzoylchlorid (92). Bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure entsteht Phenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (93). Auch aus dem rohen Kirschlorbeeröl wird diese Base erhalten (93). Da ein blosses Gemenge von Blausäure und Benzaldehyd nur Methylamin, aber kein Phenyläthylamin liefert, so hat man als directes Spaltungsprodukt des Amygdalins das Cyanhydrin, $C_6H_5 \cdot CH(OH)CN$, zu betrachten, welches sich beim Erhitzen weiter in Benzaldehyd und Blausäure spaltet, aber im Kirschlorbeer- und im Bittermandelwasser theilweise noch unzersetzt vorhanden ist. Vergl. (95).

Durch Kochen von Amygdalin mit Essigsäureanhydrid erhält man Heptacetylamygdalin, $C_{20}H_{20}(C_2H_3O)_7NO_{11}$ (92), welches aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erwärmen des Amygdalins mit Benzoylchlorid auf 70—80° entsteht ein Gemenge von Di- und Tribenzoylamygdalin (92).

Das Amygdalin ist nicht giftig (78, 96). Mit Emulsin zusammen in den Körper gebracht ruft es natürlich die giftigen Wirkungen der Blausäure hervor. Wo auch von dem Amygdalin allein diese Wirkungen beobachtet wurden (98), wird man dies auf die Anwesenheit spaltender Fermente im Magen- oder Darminhalt zurückzuführen haben.

Das Amygdalin geht unverändert in's Blut (99) und theilweise auch in den Harn über (97).

Amygdalinsäure. $C_{20}H_{28}O_{13}$ (92), Produkt der Spaltung des Amygdalins durch Alkalien, leicht durch Kochen desselben mit Barytwasser zu erhalten (7), $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_{20}H_{28}O_{13} + NH_3$ (92). Sehr zerfliessliche, weisse, krystallinische Masse, unlöslich in Aether und kaltem, starkem Alkohol. Linksdrehend (α) = -40.2° (94). Beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entstehen Benzaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure.

Barium-, Calcium- und Zinksalz sind gummiartig. Ein Bleisalz wurde als weisser Niederschlag erhalten (7).

Durch Essigsäureanhydrid wurden Tetracetyl- und Heptacetylamygdalinsäure als amorphe Massen gewonnen (92).

Constitution des Amygdalins. Das Amygdalin enthält den Rest von zwei Molekülen Glycose an den Rest $-O \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CN \end{array} \right.$ gebunden, vielleicht in der folgenden Weise: $C_6H_7O(OH)_4 \cdot O \cdot C_6H_7O(OH)_3 \cdot OCH \left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CN \end{array} \right.$ (92, 93). Es ist das Nitril der Amygdalinsäure, $(C_{13}H_{21}O_{10})OCH \left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CO_3H \end{array} \right.$, in welche es durch

Erhitzen mit Alkalien übergeführt wird. Bei der Abspaltung des Zuckers durch Emulsin oder verdünnte Säuren wird zunächst das Nitril der Mandelsäure, nämlich das erwähnte Cyanhydrin, $\text{HO} \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{array} \right.$, gebildet, welches beim Erhitzen in Blausäure und Benzaldehyd zerfällt. Bei Anwendung concentrirter Salzsäure entsteht aus jenem Nitril sofort die Mandelsäure selber (Phenylglycolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$).

Amorphes Amygdalin (Laurocerasin). Aus den Blättern von *Prunus laurocerasus* L. (62, 76, 66) und der Rinde von *Prunus padus* L. (75, 76, 77, 65, 66) lässt sich kein krystallisirtes Amygdalin gewinnen. Man erhält statt dessen eine als »amorphes Amygdalin« oder »Laurocerasin« bezeichnete Substanz, die beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung gummiartig eintrocknet, durch Aether aus ihrer absolut alkoholischen Lösung in runden Körnchen, ohne deutlich krystallinische Structur ausgeschieden wird. Das Laurocerasin wird durch Emulsin langsamer als das Amygdalin in Blausäure, Benzaldehyd und Zucker gespalten. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es, wie das Amygdalin, in Ammoniak und Amygdalinsäure (76), liefert aber dabei zwei Moleküle der letzteren auf je ein Molekül Ammoniak (66). Sein Drehungsvermögen ist geringer, als das des Amygdalins: $(\alpha)_D = 23.4^\circ$ (66).

Antiarin, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ (?). Der giftige Bestandtheil des zur Herstellung eines Pfeilgiftes (*Upas antiar*) benutzten Milchsafts von *Antiaris toxicaria* LESCHEN. Zuerst von PELLETIER und CAVENTOU (100) isolirt, dann von MULDER (101) näher untersucht.

Darstellung. Der Verdampfungsrückstand des Milchsafts wird durch Petroleumbenzin von Harz u. s. w. befreit und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. Den beim Verdunsten dieses Auszugs bleibenden Rückstand löst man in Wasser, fällt mit Bleiessig und verdampft das entleerte Filtrat zur Krystallisation. — Ausbeute etwa $4\frac{1}{2}$ vom eingetrockneten Milchsaft (102).

Das Antiarin krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in farblosen, silberglänzenden Blättchen, die bei 100° wasserfrei werden und bei 220.6° schmelzen. Es reagirt neutral und verbindet sich weder mit Basen, noch mit Säuren. Es löst sich bei 22.5° in 251 Theilen Wasser, 70 Thln. Alkohol, 2792 Thln. Aether, bei 100° in 27.4 Thln. Wasser (101). Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird es in Zucker und ein gelbes Harz gespalten (102).

Aphrodäscin, $\text{C}_{59}\text{H}_{82}\text{O}_{23}$ (?) (23, 24). Bestandtheil der Cotyledonen der Rosskastaniensamen. Von FRÉMY (25) fltr Saponin gehalten, von ROCHLEDER untersucht und wegen des starken Schäumens der wässrigen Lösung Aphrodäscin genannt.

Darstellung. Das kalt bereitete weingeistige Extract der Cotyledonen wird in viel Wasser gelöst, die von etwas ausgeschiedenem Fett befreite Lösung mit Bleizucker und das mit einem gleichen Volumen 80 proc. Weingeist versetzte Filtrat mit Bleiessig ausgefällt. Der letztere, mit heissem Weingeist auszuwaschende Niederschlag enthält neben etwas Quercitrin wesentlich das Aphrodäscin, während im Filtrat das Argyräsclin, etwas Aphrodäscin und Propäscinsäure gelöst bleiben und durch Wasserzusatz als Bleiverbindungen gefällt werden.

Der das Aphrodäscin enthaltende Bleiessigniederschlag wird unter schwachem Weingeist durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat verdunstet und die wässrige Lösung des Verdunstungsrückstands mit festem Aetzbaryt geschüttelt, wodurch Aphrodäscin-Baryt ausgeschieden wird. Aus dieser gereinigten Barytverbindung wird durch Behandlung mit Essigsäure das Aphrodäscin abgeschieden und durch Waschen mit wenig Wasser, Auflösen in absolutem Alkohol und Verdunsten rein gewonnen (23).

Farbloses, amorphes Pulver, dessen Staub heftiges Niesen erregt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Buttersäure und Aescinsäure: $\text{C}_{59}\text{H}_{82}\text{O}_{23} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{12}$.

Die Bariumverbindung, $(\text{C}_{59}\text{H}_{81}\text{O}_{22})_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$, ist schwer löslich.

Apiin, $C_{27}H_{32}O_{16}$ (107). In den Blättern, Stengeln und Samen der Petersilie (*Apium petroselinum* L.), in kleiner Menge auch im Selleriekraut (*Apium graveolens* L.), im Körbel (*Anthriscus cerefolium* L.) und anderen Umbelliferen enthaltenes Glycosid. Zuerst 1836 von RUMP (103) aus Petersiliensamen dargestellt, 1843 von BRACONNOT, der es zuerst als Apiin bezeichnete (104), dann 1850 von PLANTA und WALLACE (105) näher untersucht, aber erst 1867 von LINDENBORN (106) in reinem, krystallisirten Zustande gewonnen.

Darstellung. Die durch Auskochen des Petersilienkrautes mit Wasser erhaltene grüne Gallerte wird eingetrocknet, mit heissem Alkohol extrahirt, die heisse alkoholische Lösung in kaltes Wasser gegossen, wodurch wieder Coagulirung erfolgt, und die letztere Operation so oft wiederholt, bis das von der Gallerte abfließende Wasser farblos erscheint. Man löst dann die Gallerte in heissem Alkohol und verdampft die filtrirte Lösung auf ein kleines Volumen, worauf sie, unter beständigem Umrühren erkaltend, einen weissen Krystallbrei bildet. Dieser wird vor der vollständigen Gallertbildung rasch auf's Filter gebracht und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis dieses farblos abfließt. Die aus dem Filtrat sich ausscheidende Gallerte muss auf dieselbe Weise weiter behandelt werden, um ebenfalls zu krystallisiren. Ausbeute 0·1—0·2% vom Petersilienkraut (106).

Farblose, kleine Nadeln. Schmp. 228° (uncorrig) (107). Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, noch leichter in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Bei ruhigem Erkalten der wässrigen oder alkoholischen Lösung scheidet sich das Apiin nicht krystallinisch, sondern als dicke Gallerte aus. In Alkalien löst es sich mit hellgelber Farbe. Es wirkt sehr stark rechtsdrehend. $(\alpha)_D^{20} = +173^{\circ}$ für die schwach alkalische Lösung. Seine wässrige Lösung wird durch Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze nicht gefällt, auch nicht durch neutrales essigsäures Blei, während basisches einen gelben Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung erzeugt. Eisenchlorid verursacht eine braunrothe, Eisenoxydulsalz eine intensiv blutrothe Färbung. Durch Chromsäuremischung wird das Apiin schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Ameisensäure und Kohlensäure oxydirt. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1·04) wird das Apiin in Apigenin und eine gährungsfähige Glucose gespalten: $C_{27}H_{32}O_{16} + H_2O = C_{15}H_{10}O_5 + 2C_6H_{12}O_6$.

Das Apigenin, $C_{15}H_{10}O_5$, scheidet sich dabei in weissgelben Flocken ab, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt erhalten werden. Es sublimirt ohne zu schmelzen unter theilweiser Zersetzung bei $292-295^{\circ}$. Selbst in heissem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. In der Kalischmelze entsteht Phloroglucin und zunächst eine noch nicht näher untersuchte Säure, die durch weiteres Schmelzen in Protocatechusäure übergeht, ausserdem etwas Ameisensäure, Oxalsäure und Paraoxybenzoesäure (107).

Apocynin (108). Glycosid aus *Apocynum cannabinum* L., in Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen dem Digitalein ähnlich. Es wird begleitet von dem harzartigen, in Wasser fast unlöslichen »Apocynin«, welches kein Glycosid zu sein scheint.

Araliin. Von HOLDEN (109) in der Rinde von *Aralia spinosa* L. aufgefundenes, von LILLY (110) in reinem Zustande dargestelltes Glycosid.

Darstellung. Der in Aether unlösliche Theil des alkoholischen Extracts wird in Wasser gelöst, mit neutralem essigsauren Blei ausgefällt, das Filtrat dann durch basisch essigsäures Blei gefällt, der letztere Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das dadurch frei gemachte Glycosid aus Alkohol umkrystallisirt.

Weisses, krystallinisches Pulver, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in

Aether, Benzol und Chloroform. Es wird seinem Bleiessigniederschlag schon durch Alkohol wieder entzogen. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in Zucker und Araliretin gespalten, welches sich als ein weisser, geschmack- und geruchloser Niederschlag ausscheidet (109).

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7 (+ H_2O?)$, von KAWALIER 1852 in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi* L., *Arctostaphylos officinalis* WIMM.) entdeckt (111). Es kommt ausserdem in *Pyrola umbellata* L. (113) und anscheinend in verschiedenen anderen Ericaceen vor, deren Extracte bei der trocknen Destillation Hydrochinon liefern. Nach MAISCH (113) soll es vorhanden sein in *Calluna vulgaris*, *Ledum palustre*, einigen *Vaccinium*-Arten, in *Epigaea repens*, *Gaultheria procumbens*, *Arctostaphylos glauca*, *Chimaphila maculata*. Auch der früher als »Vaccinin« bezeichnete Bitterstoff von *Vaccinium vitis idaea* ist mit dem Arbutin identisch (361).

KAWALIER fand die Zusammensetzung $C_{16}H_{22}O_{9\frac{1}{2}}$ (111). GERHARDT (114) hielt die Formel $C_{18}H_{24}O_{10}$ für wahrscheinlich. STRECKER stellte die Formel $C_{12}H_{16}O_7$ fest (115). HLASIWETZ und HABERMANN (117) glaubten dieselbe durch die Formel $C_{23}H_{34}O_{14}$, vergl. (123), ersetzen zu müssen, weil sie fanden, dass bei der Spaltung des Arbutins nicht nur Hydrochinon, sondern auch Methylhydrochinon entstehe. Diese Beobachtung erklärt sich indess daraus, dass das Arbutin stets mit Methylarbutin verunreinigt ist (118).

Darstellung. Man kocht die Bärentraubenblätter mit Wasser aus, fällt den Auszug mit basisch essigsäurem Blei und verdampft das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zur Krystallisation. Das ausgeschiedene Arbutin wird durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt (115), vergl. (112).

Das so gewonnene Arbutin enthält stets Methylarbutin. Es ist bisher nicht möglich gewesen (118, 121, 120), Arbutin darzustellen, welches von der methylylirten Verbindung ganz frei wäre. Das Arbutin, resp. das so bezeichnete Gemenge, krystallisirt aus Wasser in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln mit nicht ganz constantem Wassergehalt (206). Bei 100° wird es wasserfrei, zieht aber an der Luft wieder Wasser an. Es schmeckt bitter, ist sehr leicht löslich in siedendem, weniger leicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Die wässrige Lösung reducirt nicht die alkalische Kupferlösung; sie giebt mit Metallsalzen, selbst mit ammoniakalischem Bleiessig keine Fällung. Eisenchlorid färbt sie blau (92, 118). Der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Arbutins ist nicht constant; er liegt zwischen 142° und 187.5° (118). Der Schmelzpunkt des von der methylylirten Verbindung ganz freien Arbutins scheint nahe über 187.5° zu liegen (120).

Durch Emulsin, schneller durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wird das Arbutin in Zucker und Hydrochinon (KAWALIER's »Arctovin«) gespalten (115), $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_2$. Beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entstehen Chinon und Ameisensäure (115), beim Einleiten von Chlor in wässrige Arbutinlösung gechlorte Chinone (116).

Nach dem Genuss von Arbutin treten Hydrochinon- und Methylhydrochinon-schwefelsäure im Harn auf. Ein Theil des Arbutins scheint unverändert in den Harn überzugehen. Dieser wird linksdrehend (125).

Dinitroarbutin, $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7 + 2H_2O$ (116, 117), wird durch Eintragen von Arbutin in eiskalte concentrirte Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Alkohol erhalten. Dünne, hellgelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether. Die wässrige

Lösung färbt die Haut bleibend purpurroth. Sie wird durch Alkalien oder Ammoniak violett gefärbt. Das Dinitroarbutin vermag Metallderivate zu bilden (92). Bei der Spaltung liefert es Dinitrohydrochinon.

Pentacetyl-arbutin, $C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_5O_7$ (92). Durch Erhitzen von Arbutin mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid gewonnen. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heissem Alkohol, aus welchem die Verbindung in Blättchen oder Nadeln krystallisirt.

Dinitropentacetyl-arbutin, $C_{12}H_9(NO_2)_2(C_2H_3O)_5O_7$ (92), bildet sich sowohl beim Auflösen der vorigen Verbindung in concentrirter Salpetersäure, wie beim Erhitzen des Dinitroarbutins mit Essigsäureanhydrid. Kleine, helle be Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und in kaltem Alkohol. In Säuren mit hellgelber Farbe löslich. Durch Kalilauge wird schon in der Kälte Dinitroarbutin gebildet.

Pentabenzoyl-arbutin, $C_{12}H_{11}(C_7H_5O)_5O_7$ (92). In siedendem Alkohol schwer lösliches Krystallpulver.

Di-arbutin, $C_{24}H_{30}O_{14}$ (92), entsteht bei der Einwirkung von Silberoxyd oder kohlen-saurem Silber auf eine warme Arbutinlösung. Gelber, schwer krystallisirender Syrup. Unlöslich in absolutem Alkohol. Durch nasircnden Wasserstoff entsteht wieder Arbutin, vergl. indess (121).

Benzylarbutin, $C_{12}H_{13}(C_7H_7)O_7 + H_2O$ (121). Entsteht beim Kochen von Arbutin mit Benzylbromid und Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung. Krystallisirt aus siedendem Wasser in baumförmig vereinigten Nadeln; sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser (bei 23° erst in 530 Thln.). Wird in der Hitze wasserfrei, schmilzt dann bei 160° und erleidet selbst bei 250° keine wesentliche Zersetzung. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, spaltet sich die Verbindung in Glycose und Benzylhydrochinon.

Benzyl-nitroarbutin, $C_{12}H_{14}(NO_2)(C_7H_7)O_7 + H_2O$ (121). Durch Nitriren der vorigen Verbindung erhalten. Hellgelbe Nadeln, bei 143° unter beginnender Zersetzung schmelzend.

Methylarbutin, $C_{12}H_{13}(CH_3)O_7 + H_2O$, begleitet das Arbutin in den Bärentraubenblättern und anscheinend in allen übrigen Arbutin enthaltenden Pflanzentheilen (118). Es lässt sich von dem Arbutin nicht durch Lösungsmittel oder durch partielles Abschmelzen trennen (118), wohl aber, indem man aus dem gewöhnlichen, Methylarbutin enthaltenden Arbutin das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Benzylarbutin darstellt und dieses von dem unverändert bleibenden, leicht löslichen Methylarbutin trennt (121).

Künstlich erhält man letzteres aus dem Arbutin durch Kochen mit Methyl-jodid und Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung (120).

Dasselbe (124) ist ferner synthetisch aus Methylhydrochinon und Aceto-chlor-hydrose dargestellt worden (122).

Es bildet dem Arbutin äusserst ähnliche, feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, sehr wenig in Aether. Bei 90—100° wird es wasserfrei und schmilzt dann bei 175—176°. Gemenge von Arbutin und Methylarbutin schmelzen oft viel niedriger (120).

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich die Verbindung in Glycose und Methylhydrochinon (117, 118).

Argyräscin, $C_{27}H_{42}O_{12}$ (?) (23, 24). Ein neben Aphrodäscin u. s. w. in den Cotyledonen der Rosskastaniensamen, namentlich kurz vor der Reife enthaltene, bittere Glycosid.

Darstellung. Der das Argyräscin enthaltende, durch Wasser gefällte Bleiniederschlag (s. unter Aphrodäscin) wird unter Weingeist durch Schwefelwasserstoff zerlegt und durch Verdunsten des Filtrats das Argyräscin krystallisirt.

Krystallisirt aus verdünntem Weingeist in mikroskopischen sechsseitigen Tafeln, die auf dem Filter zu einer silberglänzenden Haut eintrocknen. In Wasser ziem-

lich schwierig zu einer schäumenden Flüssigkeit löslich, leichter löslich in Alkohol, Essigsäure und besonders in Alkalien. Aether fällt es aus der alkoholischen Lösung als amorphe, schleimige Masse. Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst es mit goldgelber Farbe, die durch wenig Wasser in eine blutrothe übergeht.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird das Argyräscin in Zucker und eine amorphe, in Wasser unlösliche, in Säuren lösliche Verbindung, das Argyräscetin, $(C_{21}H_{30}O_6?)$, gespalten.

Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Propionsäure und Aescinsäure: $C_{27}H_{42}O_{12} + 2H_2O = C_3H_6O_2 + C_{24}H_{40}O_{12}$. Als Zwischenprodukt bildet sich dabei zunächst die nicht genauer untersuchte Propäscinsäure $(C_{51}H_{80}O_{22}?)$.

Atractylin, $C_{20}H_{30}O_6 (?)$ (126—128), Spaltungsprodukt einer in der giftigen Wurzel von *Atractylis gummifera* L. enthaltenen dreibasischen, schwefelhaltigen Säure, der »Atractylsäure«, $(C_{30}H_{54}S_2O_{18}?)$, die sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Bildung von Schwefelsäure, Baldriansäure und Zucker spaltet. Beim Kochen mit Alkalien sollen zunächst nach der Gleichung $C_{30}H_{51}K_3S_2O_{18} + 2KOH = 2C_5H_9KO_2 + C_{20}H_{33}K_3S_2O_{16}$ Baldriansäure und » β -Atractylsäure,« dann aus der letzteren nach der Gleichung $C_{20}H_{33}S_2O_{16} = 2H_2O + 2SO_4H_2 + C_{20}H_{30}O_6$ Schwefelsäure und Atractylin entstehen.

Dieses Atractylin ist eine gummiartige, süß schmeckende, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösliche Substanz, die durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge schliesslich in »Atractyligenin« und Zucker gespalten wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Atractylin mit goldgelber Farbe, welche beim Erwärmen in Purpurroth und dann in Violett übergeht.

Aurantamarin ist von TANRET (609) der Bitterstoff der Orangenschalen genannt worden (vergl. unter Hesperidin). Er soll ein Glycosid sein. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Linksdrehend: $(\alpha)_D = -60^\circ$. Gefunden: Kohlenstoff 53.04—53.48; Wasserstoff 6.36—6.16%.

Aurantiin, s. Naringin.

Avornin ist von KUBLY (129) ein in der Rinde von *Rhamnus frangula* L. gefundenes Glycosid genannt worden, welches vielleicht nur aus unreinem Frangulin bestand (130).

Boldo-Glycosid, $C_{30}H_{52}O_8 (?)$ (131). Neben dem Alkaloid »Boldin« in den Blättern von *Peumus boldo* MOL. (*Boldoa fragrans* Juss.) enthalten. Nur als bräunlicher Syrup gewonnen, der beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure angeblich Zucker, Methylchlorid und eine syrupartige Verbindung, $C_{19}H_{28}O_3$, liefert.

Bornesit, $C_7H_{14}O_6$. Monomethyläther der als Dambose bezeichneten Glycose. Kommt im Kautschuk von Borneo vor (132).

Vierseitige, rhombische Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol, bei 175° schmelzend, bei 205° unter geringer Zersetzung sublimirend. Rechtsdrehend. Giebt mit Salpeterschwefelsäure den explosiven, in Wasser unlöslichen, aus Alkohol krystallisirbaren, bei $30-35^\circ$ schmelzenden Nitrobornesit.

Der Bornesit reducirt erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die alkalische Kupferlösung. Durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° wird er in Methyljodid und die inactive Dambose gespalten.

Bryonin, $C_{48}H_{80}O_{19} (?)$. Von WALZ 1858 aus der Wurzel von *Bryonia alba* isolirt (133). Farblose, amorphe Masse, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und ein harziges Gemenge von dem in Aether löslichen »Bryoretin« und

dem darin unlöslichen »Hydrobryoretin«: $C_{48}H_{80}O_{19} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{21}H_{35}O_7 + C_{21}H_{37}O_8$.

Caïncin (Caïncasäure), $C_{40}H_{64}O_{18}$ (?), 1829 von FRANÇOIS, PELLETIER und CAVENTOU (134) in der Wurzel von *Chiococca anguifuga* MART. und von *Ch. racemosa* JACQ., der »Caïncawurzel«, entdeckt.

LIEBIG (135) stellte zuerst die Formel $C_{16}H_{14}O_8$ auf. ROCHLEDER und HLASIWETZ (136) fanden die Zusammensetzung $C_{32}H_{26}O_{14}$. Später leitete ROCHLEDER (137) aus den Spaltungsprodukten die Zusammensetzung $C_{60}H_{91}O_{26\frac{1}{2}}$ ab, gab aber schliesslich dem Caïncin die Formel $C_{40}H_{64}O_{18}$ (138).

Darstellung. Die Wurzelrinde wird mit Alkohol ausgekocht, der Auszug mit neutralem, dann das Filtrat mit basischem essigsäurem Blei gefällt. Der zweite Niederschlag, in welchem wesentlich das Caïncin sich befindet, wird in viel Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem verdunsteten Filtrat krystallisirt das Caïncin und kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt werden (136).

Fein verfilzte, seideglänzende Nadeln von langsam hervortretendem, bitterem und adstringirendem Geschmack. Erst in 600 Thln. Wasser, ebenfalls schwer in Aether, aber leicht in heissem Alkohol löslich. Das Caïncin reagirt sauer und verbindet sich mit Basen zu Salzen, die nicht krystallisirbar sind. Ein basisches Calciumsalz wird durch überschüssiges Kalkwasser in Flocken gefällt (134).

Durch Kochen mit weingeistiger Salzsäure wird das Caïncin in eine nicht krystallisirbare Glycose und Caïncetin gespalten: $C_{40}H_{64}O_{18} + 3H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + C_{22}H_{34}O_3$ (138).

Dieses Caïncetin krystallisirt nur undeutlich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser gallertartig gefällt. In der Kalischmelze zerfällt es in Buttersäure und Caïncigenin, $C_{14}H_{24}O_2$, welches dem Aescigenin homolog und sehr ähnlich ist.

Wird Caïncin mit verdünnter wässriger Salzsäure gekocht oder kurze Zeit mit rauchender Salzsäure in Berührung gelassen, so zerfällt es zunächst in Zucker und eine in Wasser unlösliche, als Chiococcasäure bezeichnete Substanz ($C_{36}H_{56}O_9$?), die sich bei weiterer Behandlung mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung weiter in Zucker und Caïncetin spaltet (137).

Beim Behandeln einer weingeistigen Caïncinlösung mit Natriumamalgam entsteht Buttersäure und eine Verbindung $C_{36}H_{58}O_{15}$, die nicht in Wasser, wohl aber in Alkalien löslich ist und daraus durch Säuren krystallinisch gefällt wird. Beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure liefert diese Verbindung Zucker und einen in Aether leicht löslichen Körper, $C_{18}H_{28}O_9$.

Calycanthin, $C_{25}H_{28}O_{11}$ (?) (139). Krystallisirbares Glycosid aus *Calycanthus floridus* L. Seine Lösung zeigt eine sehr starke blaue Fluorescenz.

Camellin, $C_{53}H_{84}O_{19}$ (?) (140). Aus den entölten Samen der *Camellia japonica* durch Alkohol ausziehbar. Kaum löslich in kaltem Wasser. Färbt sich mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure schön roth. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Zucker.

Carminsäure, $C_{17}H_{18}O_{10}$. Der färbende Bestandtheil der Cochenille (der getrockneten Weibchen einer Schildlaus, *Coccus cacti* L.) und der wesentliche Bestandtheil des aus der Cochenille durch Auskochen mit Wasser und Fällen mit Alaun gewonnenen käuflichen Carmins.

Nachdem sich bereits 1818 PELLETIER und CAVENTOU (141), 1832 PELLETIER (142), PREISSER (143) und ARPPE (144) mit der Untersuchung des Cochenillefarbstoffs beschäftigt hatten, wurde dieser 1847 von WARREN DE LA RUE (145) in reinerem Zustande dargestellt und eingehender untersucht. Letzterer bezeichnete

ihn als Carminsäure und legte ihm die Formel $C_{14}H_{14}O_8$ bei. SCHÜTZENBERGER (146) glaubte in dem reinen Carmin ein Gemenge von wenigstens zwei Körpern, der »Carminsäure«, $C_9H_8O_5$, und der »Oxycarminsäure«, $C_9H_8O_7$, zu erkennen. SCHALLER (147) drückte die Zusammensetzung der Carminsäure durch die Formel $C_9H_{10}O_6$ aus. HLASIWETZ und GRABOWSKI (148) erklärten 1866 die Carminsäure für ein Glycosid und leiteten aus ihrer Untersuchung die jetzige Formel $C_{17}H_{18}O_{10}$ ab.

LIEBERMANN konnte übrigens durch Kochen von Carmin mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker abspalten und bezweifelt die Glycosidnatur des Cochenillefarbstoffs (369).

Darstellung. Die wässrige Abkochung der Cochenille wird unter Zusatz von etwas Essigsäure mit Bleizucker gefällt, der gewaschene Niederschlag durch nicht überschüssige verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit fällt man noch zweimal mit Bleizucker, zerlegt den Niederschlag das erste Mal wieder durch Schwefelsäure, das zweite Mal durch Schwefelwasserstoff, verdunstet die Lösung der Carminsäure zur Trockne, krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol, befreit die warzige Krystallmasse durch Auflösen in kaltem Wasser von einer darin unlöslichen, in gelben, sechsseitigen Tafeln krystallisirenden Substanz, verdunstet die wässrige Lösung wieder zur Trockne und krystallisirt aus absolutem Alkohol oder Aether (147).

Dunkel purpurbraune, undeutlich krystallinische Masse, die beim Zerreiben ein schön rothes Pulver giebt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist, wenig in reinem Aether. Durch Erhitzen über 136° wird sie zersetzt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure soll die Carminsäure in Carminroth und einen Zucker, $C_6H_{10}O_5$, gespalten werden: $C_{17}H_{18}O_{10} + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_7 + C_6H_{10}O_5$ (148). Der »Carminzucker« ist inaktiv, nicht krystallisirbar und nicht gährungsfähig. Beim Erhitzen der Carminsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf $130-140^\circ$ entstehen Ruficoccin und eine Verbindung $C_{32}H_{20}O_{13}$ (149). Concentrirte Schwefelsäure erzeugt Oxalsäure und die sogen. Nitrococcussäure (145), welche als eine Trinitrooxytoluylsäure (149) und zwar als das Trinitroderivat der symmetrischen Oxytoluylsäure (150) erkannt worden ist. In der Kalischmelze liefert die Carminsäure Oxalsäure, Bernsteinsäure und Coccinin (148).

Die Carminsäure ist eine schwache, zweibasische Säure. Ihre wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Alkalien färben sie purpurviolett, alkalische Erden erzeugen purpurfarbene Fällungen, Thonerdesalze nach Zusatz von Ammoniak einen schön carmoisinrothen Niederschlag.

Ueber die Anwendung der Cochenille und des Carmins in der Färberei s. unter Farbstoffe. Bd. IV, pag. 21.

Das Kaliumsalz, $C_{17}H_{16}O_{10}K_2$ ($+\frac{1}{2}H_2O$ bei 130°), wird durch Fällung der absolut alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Kalilauge als dunkelviolette Masse erhalten (148).

Das Natriumsalz, $C_{17}H_{16}O_{10}Na_2$, lässt sich auf analoge Weise fällen. Es krystallisirt aus Wasser in warzigen Massen (147).

Bariumsalz, $C_{17}H_{16}O_{10}Ba$, dunkelviolett. Durch Fällung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium erhalten (148).

Kupfersalz, $(C_{17}H_{17}O_{10})_2Cu$: Aus essigsäurehaltiger Carminsäurelösung durch unzureichendes essigsäures Kupfer fällbar. Bildet nach dem Trocknen eine broncefarbene, harte Masse (145).

Das Silbersalz zersetzt sich äusserst leicht unter Abscheidung von Silber (145).

Carminroth, $O_{11}H_{12}O_7$. Spaltungsprodukt der Carminsäure (148).

Darstellung. Der aus einer Cochenilleabkochung durch Bleizucker erhaltene Niederschlag wird noch feucht durch Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat durch etwas Schwefelwasserstoff voll-

ständig entbleit und einige Stunden am Rückflusskühler mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht. Man fügt dann aufgeschlämmtes kohlen-saures Barium hinzu bis zur beginnenden Violettfärbung, filtrirt schnell und fällt mit Bleizucker. Den Niederschlag versetzt man mit verdünnter Salzsäure, bis die auftretende scharlachrothe Färbung sich nicht weiter ändert, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, verdunstet in gelinder Wärme zur Extractconsistenz, löst wieder in kaltem Wasser und lässt die Lösung im Vacuum eintrocknen.

Dunkelpurpurrothe Masse mit grünem Metallreflex, ein dunkel zinnoberrothes, sehr wenig hygroskopisches Pulver gebend. In Wasser und Alkohol mit schön rother Farbe löslich, unlöslich in Aether. Durch nascirenden Wasserstoff werden die Lösungen entfärbt. In der Kalischmelze liefert das Carminroth, wie das Carmin, Coccinin, beim Erhitzen mit Wasser auf 200° Ruficarmin (149).

Das Carminroth ist eine schwache, zweibasische Säure, deren Salze denen der Carminsäure ähnlich und auf gleiche Weise dargestellt sind.

$C_{11}H_{10}O_7K_2$. — $C_{11}H_{10}O_7Ba$. — $C_{11}H_{10}O_7Ca$. — $C_{11}H_{10}O_7Zn$. — $(C_{11}H_{11}O_7)_2Zn$ (148).

Auf Zusatz von Bromwasser wird die tiefrothe Lösung des Carminroths sofort entfärbt, indem unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein schmutzig gelber Niederschlag entsteht. Bei vorsichtiger Bromirung in heisser Essigsäurelösung entstehen zwei vorläufig als α -Bromcarmin und β -Bromcarmin bezeichnete Verbindungen (370). Die erstere scheidet sich beim Erkalten aus, während die zweite aus dem Filtrat durch Wasser gefällt wird.

Das α -Bromcarmin, $C_{10}H_6Br_2O_3$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 247—248° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in wässrigen Alkalien.

β -Bromcarmin bildet gelbe, amorphe Flocken, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Essigsäure.

Wenn die Lösung des α -Bromcarmins in starker Kalilauge gekocht und dann mit Salzsäure übersättigt wird, so scheidet sich eine krystallinische Säure aus, welche aus dem α -Bromcarmin durch Ersetzung von zwei Bromatomen durch zwei Hydroxylgruppen entsteht und α -Oxybromcarmin genannt worden ist.

Dieses α -Oxybromcarmin, $C_{10}H_6Br_2O_3$, scheidet sich aus verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen ab, die bei 100° ein Molekül Wasser verlieren und bei 207—208° unter Gasentwicklung schmelzen. Mit Methylalkohol und Salzsäure behandelt liefert es ein bei 192° schmelzendes Monomethylderivat, $C_{11}H_8Br_2O_3$. Dasselbe ist aus heissem Alkohol gut krystallisirbar und löst sich leicht in Alkalien. Durch Methyljodid und Kaliumhydroxyd kann in diese Verbindung eine zweite Methylgruppe eingeführt werden. Das so entstehende Dimethylderivat bildet Krystalle, die bei 185° schmelzen und in Alkohol sehr schwer löslich sind. Bei der Verseifung liefert es eine mit dem obigen Monomethylderivat isomere Säure, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 185° liegt.

Diese Reihenfolge von Reactionen zeigt, dass das α -Oxybromcarmin eine Säure ist, welche eine Carboxyl- und eine Phenolgruppe enthält: $C_9H_4Br_2O_2 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown OH \end{matrix}$. Durch Oxydation mittelst übermangansaurem Kalium wird aus dem α -Oxybromcarmin hauptsächlich eine bei 243—244° schmelzende Säure, $C_9H_6Br_2O_4$, erhalten, welche vermuthlich entweder $(C_7H_5OBr_2) \cdot CO \cdot CO_2H$ oder $C_7H_4OBr_2 \begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ ist und zur Nitrococussäure in naher Beziehung steht. Jedenfalls enthält auch sie, wie ihre Methylierung zeigt, noch eine Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe.

Zugleich mit dieser Säure entsteht eine zweite, leichter lösliche, nicht saure Substanz, die bei 195° schmilzt und nur um zwei Wasserstoffatome ärmer zu sein scheint.

Wird das amorphe β -Bromcarmin mit concentrirter Kalilauge gekocht, so scheidet sich als rothes Pulver das Kaliumsalz einer Säure ab, welche durch Salzsäure in gelben, bei 232° schmelzenden Krystallen daraus erhalten wird. Sie ist zweibasisch und hat anscheinend die Formel $C_{11}H_8Br_2O_4$. Diese Säure liefert bei der Oxydation durch übermangansaures Kalium einerseits

eine leicht lösliche Säure, $C_{10}H_6Br_2O_6$, — vermuthlich $C_6HBr_2(OCH_3)\begin{matrix} CO_2H \\ \diagdown \\ CO \cdot CO_2H \end{matrix}$ — welche mit 1 Molekül Krystallwasser grosse, farblose Prismen bildet und nach dem Entwässern bei 230° schmilzt, andererseits eine unlösliche, krystallinische, nicht saure Substanz. Die letztere ist identisch mit dem zweiten aus dem α -Oxybromcarmin erhaltenen Oxydationsprodukt (Schmp. 195°). Diese Verbindung muss als ein Derivat des Phtalsäureanhydrids, und zwar als die Verbindung



betrachtet werden. Mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd liefert sie den Trimethyläther einer Methyltribromoxyphthalsäure, dem durch Verseifen zwei Methylgruppen wieder entzogen werden (370).

Coccinin, $C_{14}H_{12}O_5$ (148), $(C_{16}H_{16}O_6?)$ (149).

Darstellung. Carminsäure oder Carminroth wird mit der vier- bis fünffachen Menge Kaliumhydroxyd geschmolzen, bis sich eine Probe in Wasser mit goldbrauner Farbe löst. Die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung der Schmelze wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und das krystallinisch zurückbleibende Coccinin mit Wasser gewaschen.

Es krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in gelben Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und in wässrigen Alkalien. Die gelben alkalischen Lösungen färben sich an der Luft grün, dann violett, schliesslich purpurroth. Die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die auf Zusatz von etwas Braunstein in Indigoblau übergeht.

Durch Natriumamalgam wird die weingeistige Lösung unter Abscheidung von Flocken grün; an der Luft färbt sie sich dann blau und setzt einen dunkelblauen, amorphen Körper ab. Beim Ueberleiten von trockenem Ammoniak über Coccinin entsteht eine in Wasser leicht lösliche Verbindung $C_{14}H_{12}O_5 \cdot NH_3$ (148).

Rufiococcin, $C_{16}H_{10}O_6$, (149), entsteht neben einer Verbindung $C_{32}H_{20}O_{13}$ unter Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure bei der Einwirkung heisser concentrirter Schwefelsäure auf Carminsäure (oder Carminroth): $C_{17}H_{18}O_{10} + O_2 = C_{16}H_{10}O_6 + CO_2 + 4H_2O$.

Darstellung Man erhitzt Carminsäure mit der 25fachen Menge Schwefelsäure zwei bis drei Stunden lang auf $130-140^\circ$ und giesst das Produkt in Wasser. Dem dabei in braunen Flocken sich ausscheidenden Niederschlag entzieht man durch siedenden Alkohol das Rufiococcin, wobei die Verbindung $C_{32}H_{20}O_{13}$ ungelöst bleibt.

Das Rufiococcin ist ein ziegelrothes, krystallinisches Pulver, nur wenig löslich in Wasser und Aether, etwas leichter in Alkohol. Die ätherische Lösung zeigt eine schön grüngelbe Fluorescenz. Durch Erhitzen mit Wasser auf $200-215^\circ$ und langsames Erkalten erhält man das Rufiococcin in langen, orangerothern Nadeln krystallisirt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violetterother, von Alkalien mit schön carminrother Farbe gelöst. Beim Erhitzen stösst es rothe Dämpfe aus, giebt aber nur sehr wenig Sublimat. Mit Zinkstaub erhitzt liefert es einen anthracenartigen, bei $183-188^\circ$ schmelzenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$.

Rufiococcinkalk, $C_{16}H_8O_6Ca$, wird aus einer ammoniakalischen Lösung des Rufiococcins durch Chlorcalcium in violetterothern Flocken gefällt, die nach dem Trocknen fast schwarz erscheinen.

Das Nebenprodukt, $C_{32}H_{20}O_{13}$ (?), von der Bereitung des Rufiococcins bildet ein schwarzes, in indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Alkalien oder concentrirte Schwefelsäure lösen es mit violetter Farbe. Starke Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Nitrococcinsäure. Durch längeres Erhitzen der Verbindung mit wässrigem Baryhydrat auf 180° , sowie beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird ein dem Rufiococcin ähnlicher, aber in Alkohol, Aether und

Benzol löslicher Farbstoff erhalten, welcher beim Glühen mit Zinkstaub denselben Kohlenwasserstoff liefert, wie das Ruficoccin (149).

Ruficarmin, $C_{16}H_{12}O_6$ (149). Produkt des Erhitzens von Carminsäure mit Wasser auf 200° . In Wasser unlösliches, in Alkohol sehr leicht lösliches, carminrothes Pulver. Es liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff.

Cathartinsäure. Nach DRAGENDORFF der wirksame Bestandtheil der Sennesblätter; vielleicht auch in der Rinde von *Rhamnus frangula* L. vorkommend. Bisher nur als amorphe, braune, nach dem Trocknen schwarze, in wässrigen Alkalien lösliche und daraus durch Säuren fällbare Masse erhalten, die sich beim Kochen ihrer weingeistigen Lösung mit Säuren in Zucker und ein gelbbraunes, in Wasser und Aether lösliches Pulver, die »Cathartogeninsäure« spaltet (151), vergl. (357).

Cerberin, s. Thevetin.

Chamäilirin (152), Bitterstoff des Rhizoms von *Chamaelirium luteum* GRAY. Als amorphes, röthlichgelbes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver erhalten. Es liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure eine die alkalische Kupferlösung reducirende Substanz.

Chinovin, $C_{38}H_{62}O_{11}$ (?) (165) (Chinovabitter, früher häufig auch als Chinovasäure bezeichnet). 1821 von PELLETIER und CAVENTOU (153), in einer falschen Chinarinde, der »*China nova granatensis*« (von *Ladenbergia oblongifolia* KARST.), später von Anderen auch in vielen echten Chinarinden (154–159, 167) aufgefunden. Von der auf Java cultivirten *Cinchona Calisaya* wurde nachgewiesen, dass alle Theile dieses Baumes Chinovin enthalten, besonders reichlich der holzige Theil der Wurzel (2.57%), das Holz des Stammes (1.80%) und die Wurzelrinde (1.08%) (158). Auch die Rinde von *Remija Vellozii* (160), und die Wurzel von *Potentilla tormentilla* SCHRANK (161) enthalten Chinovin, begleitet von seinem Spaltungsprodukt, der Chinovasäure.

Die Zusammensetzung des Chinovins wurde von PETERSEN (162), durch $C_{7\frac{1}{2}}H_{12}O_2$ ausgedrückt. SCHNEDERMANN (155) fand $C_{19}H_{30}O_5$, SCHWARZ (167) und HLASIWETZ (156) $C_6H_9O_{1\frac{1}{2}}$. Letzterer (163) gab endlich dem Chinovin auf Grund der für die Spaltungsprodukte desselben gefundenen Zusammensetzung die Formel $C_{30}H_{48}O_9$, welche empirisch mit der von PETERSEN aufgestellten übereinstimmt.

Nach den neueren Untersuchungen von LIEBERMANN (165, 167) kommt dem Chinovin höchst wahrscheinlich die Formel $C_{38}H_{62}O_{11}$ zu. OUDEMANS (166), giebt der Formel $C_{39}H_{64}O_{11}$ den Vorzug.

LIEBERMANN (165) hat gefunden, dass zwei anscheinend isomere Chinovine existiren, die er als α - und β -Chinovin unterscheidet.

Das α -Chinovin ist dasjenige, auf welches sich alle älteren, genaueren Angaben beziehen. Speciell ist das in den ersten, von *Cinchona*-Arten herrührenden Chinarinden enthaltende Chinovin die α -Verbindung.

Das β -Chinovin befindet sich in der von *Remija*-Arten herrührenden sogenannten *China cuprea*. Vergl. auch (160).

Ein gemeinsames Vorkommen beider Chinovine ist bisher nicht constatirt. α -Chinovin.

Darstellung. Die zweckmässig vorher einmal mit kaltem Wasser ausgezogene *China nova* wird mit Kalkmilch ausgekocht und aus dem Filtrat durch Salzsäure das unreine Chinovin gefällt. Man reinigt es durch Auflösen in Kalkmilch, Entfärben des Filtrats durch etwas Thierkohle, Fällen mit Salzsäure und Wiederholung dieser Operationen, bis das Chinovin schneeweisse Flocken bildet (156), vergl. (154, 155, 157).

LIEBERMANN benutzt als Ausgangsmaterial eine harzige Masse, welche man bei der Chininfabrikation als Nebenprodukt erhält, wenn man die Chinaalkaloide durch Alkoholextraction gewinnt, die Masse nämlich, welche durch verdünnte Mineralsäuren aus dem Destillationsrückstand des alkoholischen Auszugs ausgeschieden wird. Man digerirt sie mit Kalkmilch, fällt mit Salzsäure, löst den getrockneten, hellgelben Niederschlag in warmem Alkohol und versetzt die Lösung bis fast zur beginnenden Fällung mit Wasser, worauf sich bei längerem Stehen krystallinisches Chinovin ausscheidet. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt (165).

LIEBERMANN erhielt das bisher nur als amorphe, harzartige Masse bekannte α -Chinovin als ein weisses, sehr lockres, krystallinisches Pulver von langsam hervortretendem, bitterem Geschmack. Es ist in kaltem Wasser ganz, in heissem fast unlöslich, löst sich aber in Alkalien, Ammoniak, Kalkmilch und Barytwasser. In Benzol, Chloroform und absolutem Aether ist es sehr schwer löslich. Leichter löst es sich in verdünntem Alkohol und wird durch geeigneten Wasserzusatz daraus in glitzernden Schüppchen gefällt. Aus stärkerem Alkohol krystallisirt es in rosettenförmig gruppirten, sehr kleinen Nadeln. 100 Thle. 98 proc. Alkohol lösen bei 15° mehr als 43 Thle. Diese Lösung trocknet über Schwefelsäure zu einer gummiartigen Masse ein.

Das α Chinovin ist rechtsdrehend. $(\alpha) = + 56.6^\circ$ (165), $(\alpha) = + 52.4^\circ$ (158), $(\alpha)_D = + 58.9$ bis 59.2° (166). Es reducirt alkalische Kupferlösung nicht und gährt nicht mit Hefe.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in seine alkoholische Lösung (163), ebenso bei der Behandlung mit Natriumamalgam (164), spaltet sich das Chinovin in Chinovasäure und eine Zuckerart, vergl. (165, 166). HLASWETZ, der diese Spaltung zuerst beobachtete, drückte sie durch folgende Gleichung aus: $C_{30}H_{48}O_8 + H_2O = C_{24}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_5$. LIEBERMANN fand, dass die Zuckerart (der Chinovit) die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_4$ besitzt (165, 167), und dass die Spaltung des Chinovins wahrscheinlich nach der Gleichung $C_{38}H_{62}O_{11} = C_{32}H_{48}O_6 + C_6H_{12}O_4 + H_2O$, also unter Austritt von Wasser, erfolgt (165).

Der Chinovit ist rechtsdrehend, nicht krystallisirbar, nicht gährungsfähig, in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Er schmeckt stark bitter. Alkalische Kupferlösung wird in der Hitze reducirt (165—167).

Concentrirte Schwefelsäure löst das α -Chinovin unter Kohlenoxydentwicklung mit orangegebor, an der Luft in Roth übergehender Farbe. Das α -Chinovin reagirt neutral, bildet aber mit Basen amorphe Verbindungen, von denen die mit den Alkalien, Ammoniak und den alkalischen Erden sich in Wasser und Weingeist leicht lösen, sehr bitter schmecken und schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Eine Blei- und eine Kupferverbindung wurden durch Fällung erhalten (155).

β -Chinovin.

Darstellung. Bei Verarbeitung der *Cuprea*-Rinde lässt sich die, ebenso wie bei der LIEBERMANN'schen Darstellung des α -Chinovins gewonnene, alkoholische Chinovinlösung durch Wasserzusatz nicht zum Krystallisiren bringen. Versetzt man sie aber in der Wärme mit Ammoniak, so gesteht nach kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei von feinen Nadeln des Ammoniaksalzes. Die ausgepresste Masse wird mit Essigsäure versetzt, das Chinovin in Alkohol gelöst, mehrmals in die krystallisirte Ammoniakverbindung übergeführt und schliesslich aus seiner alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung in feinen, weissen Nadeln ausgeschieden.

Das β -Chinovin ist der α -Verbindung sehr ähnlich. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen absoluten Alkohol. Es löst sich darin sehr leicht und unter merklicher Wärmeentwicklung. Nach einiger Zeit aber beginnt, auch bei Aus-

schluss der Verdunstung, die Ausscheidung einer Verbindung des β -Chinovins mit 5 Mol. Alkohol. Nur sehr wenig Chinovin bleibt in Lösung. Jene Verbindung bildet grosse, glasglänzende, anscheinend rhombische Prismen, die an der Luft sehr schnell verwittern. Sie schmelzen schon bei 70–80° in ihrem Krystallalkohol. Das nach dem Verdampfen des letzteren fest gewordene β -Chinovin schmilzt unter Zersetzung gegen 235°.

In absolutem Aether und in Essigäther ist das β -Chinovin unlöslich. Seine gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich an der Luft leichter und intensiver kirschroth, als die des α -Chinovins.

Das Drehungsvermögen ist nur halb so gross, wie das der α -Verbindung: (α) = + 27·9° (165). Die Spaltung verläuft ganz wie bei dem α -Chinovin; sie liefert dieselbe Chinovasäure und denselben Chinovit in ungefähr denselben Mengenverhältnissen.

Chinovasäure, $C_{32}H_{48}O_6$. Spaltungsprodukt des Chinovins, von HLASIWETZ (163) entdeckt, der ihr die Formel $C_{24}H_{38}O_4$ beilegte.

Fertig gebildet neben Chinovin in Chinarinden (158), in grosser Menge auch in der Tormentillwurzel enthalten (161).

LIEBERMANN stellte die obige Formel $C_{32}H_{48}O_6$ auf (165), welche OUDEMANS durch $C_{33}H_{50}O_6$ ersetzen will (166).

Darstellung. Das harzige Rohmaterial, welches LIEBERMANN auch für die Gewinnung des Chinovins benutzte, wird in Alkohol gelöst und mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit viel concentrirter Salzsäure erhitzt. Die ausgeschiedene Chinovasäure wäscht man mit Alkohol, löst sie dann durch Zusatz von Ammoniak in Alkohol auf und scheidet sie durch Wegkochen des Ammoniaks oder durch Zusatz von Salzsäure zur warmen Lösung wieder aus (165). Vergl. (163, 158, 161).

Weisses, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, ganz unlöslich in Wasser und Chloroform, sehr schwer löslich selbst in siedendem Alkohol, Aether oder Eisessig. Die Chinovasäure löst sich in Ammoniak, Alkalien und alkalischen Erden, ohne die Basen indess ganz zu sättigen. Es wird stets weniger Säure gelöst, als dem Alkaligehalt entspricht, und die Lösungen reagiren auch bei Anwendung von überschüssiger Säure alkalisch. Die alkalischen Lösungen schäumen wie Seifenlösung. Auf Zusatz von Säuren gehen sie zu einer Gallerte. In diesem hydratischen Zustande ist die Säure auffallend leicht löslich in Aether und selbst in Alkohol. Beim Kochen oder längerem Stehen unter der Flüssigkeit geht die gallertartige Modification in die pulvrige, unlösliche über (165). Die Chinovasäure ist rechtsdrehend. (α)_D = + 86·8 bis 87·8° (166). Vergl. (158).

Die Lösung der Chinovasäure in Essigsäureanhydrid nimmt auf Zusatz von etwas Schwefelsäure eine sehr intensive, schön rothe Färbung an (167). Bei 295–300° erweicht die Chinovasäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Brenzchinovasäure. Von reiner, concentrirter Schwefelsäure wird sie unter Entwicklung von Kohlenoxyd mit gelber Farbe gelöst, wobei Novasäure und Chinochromin entstehen (165). Bei der Destillation liefern Chinovasäure, Brenzchinovasäure und Novasäure Chinoterpen ($C_{30}H_{48}$?) (167).

Das Ammoniaksalz und das Calciumsalz der Chinovasäure krystallisiren aus Alkohol in Nadeln. Ersteres verliert an der Luft, sowie beim Kochen der alkoholischen Lösung, sein Ammoniak (165). Ein basisches Kupfersalz wurde als hellblaue Fällung, das Silbersalz als voluminöser, äusserst lichtempfindlicher Niederschlag erhalten (163).

Der Aethylester, $C_{32}H_{46}(C_2H_5)_2O_6$, wurde aus dem Kaliumsalz und Aethyljodid als ein Oel erhalten, welches erst nach Monaten krystallisirte. Schmelzp. 127–130° (167).

Brenzchinovasäure, $C_{31}H_{48}O_4$ (165, 167), entsteht durch Kohlensäureab-

spaltung aus der Chinovasäure, wenn diese bis zum Schmelzen, zweckmässig im luftverdünnten Raum, erhitzt wird.

Die zunächst noch unreine, harzartige Säure wird in Aether gelöst und mit starker Kalilauge geschüttelt, das Kaliumsalz, welches sich dabei in krystallinischen Flocken ausscheidet, mit Aether gewaschen, die Säure durch Salzsäure frei gemacht, in Aether aufgenommen, durch langsames Verdunsten krystallisirt und durch Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol gereinigt.

Asbestähnliche Nadeln, die bei etwa 216° schmelzen. Kleine Mengen lassen sich vorsichtig über 360° destilliren. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Petroleumäther. Aus der Eisessiglösung scheidet sich nach einiger Zeit eine schwer lösliche Essigsäureverbindung in Blättchen aus. Die Brenzchinovasäure ist eine ebenso schwache Säure, wie die Chinovasäure. Ihre Alkalilösungen schäumen seifenartig.

Das Kaliumsalz, $C_{31}H_{47}O_4K$, lässt sich durch Fällen mit überschüssiger Kalilauge in Nadeln erhalten, aber nicht ohne Zersetzung auswaschen. Durch Chlorbarium und Chlorcalcium wird seine Lösung flockig gefällt. Das Bleisalz wird aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Bleizucker gelatinös gefällt. Ausser dem normalen Bariumsalz, $(C_{31}H_{47}O_4)_2Ba$, wurde ein saures Salz dargestellt, welches aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser als schleimige Krystallmasse gefällt wird.

Novasäure (165) entsteht neben Chinochromin bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chinovasäure. Sie krystallisirt aus Benzol in farblosen Nadeln, aus Alkohol in derberen Krystallgruppen. Schmp. 257°.

Aponovasäure hat OUDEMANS (166) eine ebenfalls durch Schwefelsäure aus Chinovasäure erhaltene Säure genannt.

Chinochromin, $C_{26}H_{38}O_2$? (165). Dem Anthrachinon ähnliche, gelbe Nadeln, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und in heissem Eisessig, gegen 252° schmelzend und in höherer Temperatur destillirbar. Die Eisessiglösung wird durch etwas festes Eisenchlorid schön und dauernd roth gefärbt. Mit einer Spur Kaliumchlorat und Salzsäure versetzt, nimmt sie ebenfalls die rothe Farbe und zugleich eine lebhaft grüne Fluorescenz an.

Chioceccasäure. S. unter Caïncin.

Chiratin, $C_{26}H_{48}O_{15}$?. Ausser den Stengeln von *Ophelia Chirayta* GRISEB. von HÖHN (168) isolirter harzartiger, allmählich etwas krystallinisch werdender Bitterstoff. Leicht löslich in Weingeist und Aether, wenig in Wasser (vergl. 169), durch Gerbsäure fällbar, die alkalische Kupferlösung nicht reducirend. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Opheliasäure, $C_{13}H_{20}O_{10}$?, und Chiratogenin, $C_{13}H_{24}O_6$?

Die Opheliasäure, die auch fertig in der *Ophelia Chirayta* vorkommt, wurde nur als gelbbrauner, reducirend wirkender Syrup erhalten, das Chiratogenin als gelbbraune, amorphe, in Weingeist leicht, in Wasser fast gar nicht lösliche und die alkalische Kupferlösung nicht reducirende Masse.

Chitin, $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$?. Aus Chitin bestehen wesentlich die Körperdecken der Gliederthiere, die Anhänge dieser Körperdecken, wie Stacheln, Schuppen, Haare, die Auskleidungen der offenen Körperhöhlen der Arthropoden. Auch bei andern wirbellosen Thieren scheint das Chitin in weiter Verbreitung vorzukommen.

Durch genauere Untersuchung ist es namentlich nachgewiesen in den Panzern und Flügeldecken der Käfer (170), dem Panzer der Crustaceen, den Spinnen, der Haut der Seidenraupe (171). Es kommt ausserdem in den Rückenschildern von Cephalopoden vor (225). Auch die Mutterblasen der Echinococcen sollen aus Chitin bestehen (172), vergl. (173—176).

Das Chitin wurde zuerst 1823 von ODIER (170) aus dem Skelett der Mai-

käfer dargestellt und als eine eigenartige, von der Hornsubstanz durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien verschiedene Verbindung erkannt. LASSAIGNE (177) und PAYEN (178) wiesen den Stickstoffgehalt nach. Eingehendere Untersuchungen des Chitins lieferten zunächst SCHMIDT (174) und STAEDLER (179). Letzterer bestätigte die schon von BERTHELOT (180) gemachte Wahrnehmung, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chitin ein Zucker entstehe, und nach seinem Vorgange pflegt man das Chitin als ein Glycosid zu bezeichnen, wenn es auch im Uebrigen mit den bekannteren pflanzlichen Glycosiden keine Aehnlichkeit zeigt (181) und vermuthlich nicht als Derivat einer Zuckerart, sondern eines celluloseartigen Körpers aufzufassen ist (183).

Die Zusammensetzung des Chitins drückte SCHMIDT (174) durch die Formel $C_{17}H_{26}N_2O_{11}$ aus, STAEDLER (179) durch $C_9H_{15}NO_6$, LEDDERHOSE (182) durch $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$. SUNDWIK (181) stellt die Formel $C_{60}H_{100}N_8O_{28} + n \cdot H_2O$ auf, in welcher der Werth von n zwischen 1 und 4 variiren soll.

Darstellung. Die Panzer und Scheeren von Hummern oder Krebsen werden zunächst durch kalte, verdünnte Salzsäure von Kalksalzen befreit, dann nach einander mit siedender Kalilauge, Wasser, Alkohol und Aether vollständig ausgezogen (174). Auf ähnliche Weise lässt sich das Chitin aus den Flügeldecken der Maikäfer u. s. w. gewinnen.

Das so erhaltene Chitin ist eine amorphe, farblose, etwas durchscheinende Substanz, welche noch die Form des Gewebes zeigt, aus welchem es dargestellt wurde. Wendet man noch das zuerst von PELIGOT (171) zur Reinigung benutzte Verfahren an, nach welchem das Chitin längere Zeit mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium gekocht und dann durch Salzsäure von Manganoxyd befreit wird, so erhält man das Chitin als eine schneeweisse, durch Wasseraufnahme stark aufgequollene Substanz, die sich zu einem zarten, kleisterähnlichen Brei zerreiben lässt. Beim Eintrocknen bildet dieser Kleister wieder harte, hornartige Stücke, die sich nun aber zu einem weissen Pulver zerreiben lassen (183).

Das Chitin ist vollständig unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ebenso in Alkalien und verdünnten Säuren. Auch durch Kochen mit Kalilauge wird es nicht verändert. Von kalter, concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure wird es fast ohne Färbung gelöst. Die salzsaure Lösung hinterlässt beim Eindampfen eine glasartige, durchscheinende Masse, anscheinend aus unverändertem Chitin bestehend. Durch Wasser wird aus der ganz frisch bereiteten, salzsauren oder schwefelsauren Lösung unverändertes Chitin als farblose Gallerte ausgeschieden. Bei mehrtägigem Stehen der salzsauren Lösung scheinen zunächst Kohlehydrate der Dextringruppe zu entstehen. In der Schwefelsäurelösung schreitet die Zersetzung schnell weiter fort (183). Sie enthält nach sehr kurzer Zeit Ammoniak, Essigsäure, wahrscheinlich zunächst auch Glycosamin, welches sich dann weiter in Ammoniak und eine Glycose spaltet (182). Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus dem Chitin neben Ammoniak eine amorphe, die alkalische Kupferlösung reducirende Glycose (180, 179). Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure zerfällt das Chitin in Glycosamin und Essigsäure: $2C_{15}H_{26}N_2O_{10} + 6H_2O = 4C_6H_{13}NO_5 + 3C_2H_4O_2$ (182). In der Kalischmelze liefert das Chitin Essigsäure und Buttersäure. Bei der trocknen Destillation treten Ammoniak und Essigsäure auf. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 110° werden nur $\frac{1}{4}$ des Stickstoffs als Ammoniak erhalten (183), woraus auf eine Molekularformel mit mindestens vier Atomen Stickstoff zu schliessen ist. Salpeterschwefelsäure giebt mit Chitin einen in Wasser unlöslichen Salpetersäureester, welcher nicht beim Schlag, wohl aber beim Erhitzen explodirt (181).

Glycosamin, $C_6H_{13}NO_5$ [$=CHO(CH\cdot OH)_4\cdot CH_2\cdot NH_2$], Spaltungsprodukt des Chitins (182, 184).

Darstellung. Die mit verdünnter Salzsäure behandelten Hummerschalen werden mit concentrirter Salzsäure gekocht, bis sich Krystalle von salzsaurem Glycosamin abscheiden. Dann kühlt man rasch ab, saugt die Krystalle ab und krystallisirt aus Wasser um (184, 365).

Aus dem salzsauren Salz wurde das schwefelsaure und aus diesem durch Barytwasser das freie Glycosamin gewonnen. Vergl. indess (365). Dieses krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die Lösung ist neutral. Sie reducirt ammoniakalische Silber- sowie alkalische Kupfer- und Wismuthlösung, und zwar wird durch ein Molekül Glycosamin genau soviel Kupfer reducirt, wie durch ein Molekül-Glycose. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure entsteht ein stark reducirender, aber, wie das Glycosamin selber, nicht gährungsfähiger Körper. Beim mässigen Erwärmen von Glycosamin mit Natronlauge wird unter Gelb-, Grün- und schliesslich Schwarzfärbung sämmtlicher Stickstoff als Ammoniak abgespalten. Beim Erhitzen mit Natronlauge im geschlossenen Rohr über 200° bilden sich Brenzcatechin und Milchsäure.

Aus der concentrirten wässrigen Lösung wird das Glycosamin, wie Dextrose, durch alkoholische Kalilauge als Kaliumverbindung gefällt (182, 184). Durch Oxydation mittelst Salpetersäure entsteht die mit der Zuckersäure und der Schleimsäure isomere »Isozuckersäure«, $C_6H_{10}O_8$ (365), die sich bei der trocknen Destillation in Wasser und Pyroschleimsäure spaltet.

Beim Erhitzen des salzsauren Glycosamins mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium bildet sich dasselbe Phenylglycosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, welches auch aus Dextrose und aus Lävulose erhalten wird (366).

Die Salze reagiren sauer. Das schwefelsaure, das salpetersaure und das essigsaure Salz sind krystallinisch.

Das salzsaure Glycosamin, $C_6H_{13}NO_5\cdot HCl$, bildet monokline Krystalle, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Rechtsdrehend. Für die etwa 2·6% wässrige Lösung ist $(\alpha)_D = +70\cdot61^\circ$ (366). Das Drehungsvermögen nimmt zu mit wachsender Concentration der Lösungen. Mit Bleichlorid bildet das Salz eine unbeständige Doppelverbindung (182, 184).

Das bromwasserstoffsäure Salz, $C_6H_{13}NO_5\cdot HBr$, wurde durch Einwirkung concentrirter Bromwasserstoffsäure auf Chitin erhalten (366). Es bildet kleine, glänzende, monokline Prismen (367), leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, gar nicht in Aether. Rechtsdrehend. $(\alpha)_D = 55\cdot21 + 0\cdot053053\cdot q$ (q = Procentgehalt der Lösung an Wasser) (367).

Chrysophan. Nach KUBLY (363) ist die aus der Rhabarberwurzel darstellbare Chrysophansäure (Dioxymethylanthrachinin) in der frischen Wurzel im Wesentlichen nicht präformirt enthalten, sondern bildet sich erst bei der Behandlung der Wurzel mit Wasser aus einem als Chrysophan bezeichneten Glycosid, ähnlich wie das Alizarin (Dioxanthrachinon) aus der Ruberythrinssäure der Krappwurzel. Das die Spaltung des Chrysophans bewirkende Ferment der Rhabarberwurzel scheint in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich zu sein.

Cichorium-Glycosid, $C_{32}H_{34}O_{19} + 4\frac{1}{2}H_2O$?. Aus den Blüten von *Cichorium Intybus* L. hat NIETZKI (185) ein in farblosen Nadeln krystallisirendes, bei 215 bis 220° schmelzendes Glycosid isolirt, welches in kaltem Wasser kaum, in heissem und in Alkohol leicht löslich ist, von Salpetersäure mit rother, von Alkalien und kohlen-sauren Alkalien mit goldgelber Farbe gelöst wird. Es schmeckt bitter, reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung beim Erhitzen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es gespalten nach der Gleichung $C_{32}H_{34}O_{19} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{14}O_9$.

Das neben der Glycose entstehende Spaltungsprodukt $C_{20}H_{14}O_9$ bildet glänzende Nadeln, die selbst in siedendem Wasser fast unlöslich sind, schwer löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol und in Essigsäure. Es schmilzt bei 250—255°, lässt sich in Blätchen sublimiren, wird von Eisenchlorid grün, von Chlorwasser vorübergehend carminroth gefärbt. Dieses Spaltungsprodukt ist neben dem Glycosid schon fertig in den Cichorienblüthen, anscheinend auch in den Blüten von *Centaurea cyanus* L. enthalten.

Colocynthin, $C_{56}H_{84}O_{23}$?. Der wirksame Bitterstoff der Coloquinten, d. h. der geschälten und getrockneten Früchte von *Citrullus Colocynthis* ARNOTT. Vorwiegend in dem schwammigen Mark, weniger in den Samenkernen enthalten.

Nachdem schon 1818 MEISSNER (194), VAUQUELIN (186), und BRACONNOT (187), das Colocynthin als eine gelbe bis braune, harzige Masse gewonnen, HERBERGER (188) und BASTICK (189) dasselbe in reinerem Zustande, aber ebenfalls amorph erhalten hatten, stellte WALZ (190) 1858 krystallinisches Colocynthin dar, neben welchem er noch einen völlig geschmacklosen zweiten krystallinischen Körper, das »Colocynthitin« (191) in den Coloquinten fand.

Darstellungsmethoden: (189, 190, 193, 195, 192).

Das gewöhnlich eine amorphe, gelbe Masse bildende Colocynthin krystallisirt nach WALZ bei sehr langsamem Verdunsten seiner weingeistigen Lösung in weissen gelben Büscheln, schmeckt äusserst bitter, ist löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, WALZ, der ihm die obige Formel beilegte, fand, dass es durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und einen in Wasser unlöslichen, in Aether löslichen Körper, das Colocynthein, $C_{44}H_{64}O_{13}$, gespalten werde.

HENKE (192) vermochte weder, die von WALZ beschriebenen krystallinischen Verbindungen aus den Coloquinten zu gewinnen, noch das amorphe Colocynthin zu spalten. Er beschreibt das letztere als ein gelbes, in Wasser und Alkohol lösliches, in Aether, Chloroform und Benzol unlösliches Pulver, welches von Schwefelsäure mit tief rother, von Salpetersäure mit hellrother Farbe gelöst wird und alkalische Kupferlösung reducirt.

Condurango-Glycosid (398). Von VULPIUS aus der Condurangorinde (von einer südamerikanischen Asclepiadee, *Gonolobus Condurango* Tr.) nach genau derselben Methode dargestellt, welche TANRET (362) zur Isolirung des Vincetoxins anwandte.

Das Condurango-Glycosid ist löslich in Wasser, fällbar durch Kochsalzlösung. Seine wässrige Lösung trübt sich beim Erhitzen. In seinen Eigenschaften und denen seines harzigen Spaltungsprodukts ist es dem löslichen Vincetoxin so ähnlich, dass die Identität beider für möglich gehalten wird.

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$. In dem Cambialsaft der Coniferen enthaltenes Glycosid, 1861 von HARTIG (196) im Cambialsaft von *Larix europaea* entdeckt und »Laricin«, später, nachdem sein Vorkommen auch in *Abies*-Arten constatirt war, »Abietin« genannt. KUBEL (197), welcher den Körper zuerst in reinem Zustande darstellte und chemisch untersuchte, nannte ihn Coniferin. HAARMANN (198) erkannte ihn 1872 als Glycosid. Seitdem ist das Coniferin mit seinen Derivaten namentlich von TIEMANN (199—203) eingehend untersucht und zum Ausgangsmaterial für die Gewinnung künstlichen Vanillins gemacht worden.

Das Coniferin ist ausser in dem Cambialsaft sämtlicher Coniferen später auch in den verholzten Geweben der Zuckerrübe (204) sowie im Spargel (371) aufgefunden. Durch die Reaction mit Phenol und Salzsäure ist es wahrscheinlich gemacht, dass es ein sehr allgemeiner Begleiter der Holzsubstanz sei (205, 206).

Darstellung. Zur Zeit der Holzbildung, im Frühjahr oder Anfang des Sommers, werden frisch gefällte Stämme von Nadelhölzern in Stücke zersägt und die einzelnen Theile von der Rinde befreit. Man sammelt dann den Cambialsaft durch Abschaben mittelst Glasscherben, befreit ihn durch Aufkochen und Filtriren von Eiweiss und dampft das Filtrat auf etwa ein Fünftel seines ursprünglichen Volumens ein. Die nach kurzer Zeit anschliessenden, noch braun gefärbten Krystalle werden durch Abpressen von dem anhaftenden, Pinit enthaltenden Syrup getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren, eventuell unter Zusatz von Thierkohle, gereinigt. — Man kann auch zunächst durch Zusatz geringer Mengen von Bleizucker und Ammoniak zu der braunen, heissen Coniferinlösung die harzigen und färbenden Verunreinigungen entfernen (199).

Das Coniferin ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso in Alkohol, dagegen unlöslich in Aether. Es krystallisirt beim Erkalten in atlasglänzenden, weissen, scharf zugespitzten, oft sternförmig gruppirten Nadeln, die an der Luft allmählich verwittern und bei 100° ganz wasserfrei werden. Schmp. 185° (uncorrig.). Die wässrige Lösung schmeckt schwach bitter. Sie ist linksdrehend $(\alpha)_D^{20} = -66.90$ für die krystallwasserfreie Verbindung (356). Durch Eisenchlorid wird die Coniferinlösung nicht gefärbt, auch durch neutrales oder basisches essigsaures Blei nicht gefällt. Alkalische Kupferlösung wird selbst bei anhaltendem Kochen nicht reducirt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Coniferin zunächst dunkelviolett und löst es dann mit rother Farbe. Wasser scheidet aus dieser Lösung ein indigblaues Harz ab. Mit Phenol und concentrirter Salzsäure befeuchtet nimmt das Coniferin nach kurzer Zeit, im Sonnenlicht fast augenblicklich, eine intensiv blaue Färbung an. (Nachweisung des Phenols mittelst Fichtenholz und Salzsäure.) Verdünnte Säuren bewirken in der Kälte keine Veränderung des Coniferins. Beim Erhitzen scheidet sich ein weiches, beim Trocknen gelb bis rothgelb werdendes Harz ab, und in der Lösung befindet sich Traubenzucker. Durch Emulsin wird das Coniferin bei 25–36° binnen 6 bis 8 Tagen nach der Gleichung $C_{16}H_{22}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{12}O_3$ in Traubenzucker und Coniferylalkohol gespalten (199). Letzterer ist ein hydroxylierter und methoxylierter Zimmtalkohol: $H\overset{\cdot}{O}\cdot C_6H_3(\overset{\cdot}{O}\cdot CH_3)\cdot \overset{\cdot}{C}H:CH\cdot CH_2\cdot OH$ (201). Durch Oxydation des Coniferins mit Chromsäuremischung entsteht Vanillin (199) [Monomethyläther des Protocatechualdehyds: $H\overset{\cdot}{O}\cdot C_6H_3(\overset{\cdot}{O}\cdot CH_3)\cdot \overset{\cdot}{C}HO$]. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäurelösung bleibt der Zuckerrest des Coniferins unzersetzt, so dass wesentlich Glucovanillin, $C_6H_{11}O_5\cdot OC_6H_3(OCH_3)\cdot CHO$, entsteht (208). Durch übermangansaures Kalium wird vorwiegend Glucovanillinsäure, $C_6H_{11}O_5\cdot OC_6H_3(OCH_3)\cdot CO_2H$, erhalten (207).

Die Constitution des Coniferins ist hiernach durch die Formel $C_6H_{11}O_5\cdot \overset{\cdot}{O}\cdot C_6H_3(\overset{\cdot}{O}\cdot CH_3)\cdot \overset{\cdot}{C}H:CH\cdot CH_2\cdot OH$ auszudrücken (202). Vergl. übrigens (372).

Durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser wird das Coniferin nicht verändert (372).

Tetracetylconiferin, $C_{16}H_{18}(C_2H_5O)_4O_8$. Wird entwässertes Coniferin mit Essigsäureanhydrid stundenlang auf 100° erhitzt, so treten vier Acetylgruppen in den Zuckerrest. Das krystallinische Produkt erweicht bei 90°, schmilzt vollständig bei 125–126°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und Aether (209).

Dem Coniferin verwandte künstliche Glycoside.

Glucovanillinsäure, $C_{14}H_{18}O_9 + H_2O = C_6H_{11}O_5\cdot OC_6H_3(OCH_3)\cdot CO_2H + H_2O$. Entsteht durch Oxydation des Coniferins mit übermangansaurem

Kalium (207). Feine Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden und bei 211—212° (uncorrig.) schmelzen. Nicht unzerstet sublimierbar. Leicht löslich in heissem, schwerer in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend (356). Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak selbst bei starker Verdünnung mit essigsauerm Blei einen weissen, dichten Niederschlag, ein Verhalten, welches man für die Reindarstellung der Säure benutzt. Mit Eisenchlorid giebt die Säure keine Reaction. Sie reducirt nicht die alkalische Kupferlösung. Durch Emulsin, sowie durch Erhitzen mit verdünnten Säuren, wird sie in Traubenzucker und Vanillinsäure gespalten.

Tetracetylglucovanillinsäure, $C_{14}H_{14}(C_2H_3O)_4O_9$, wird durch Erhitzen der Glucovanillinsäure mit Essigsäureanhydrid auf 100° erhalten (209). Sie krystallisirt aus Weingeist in zarten, weissen Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, aber fast gar nicht in kaltem Wasser löslich sind. Schmp. 181—182° (uncorrig.).

Glucovanillin, $C_{14}H_{18}O_8 + 2H_2O = C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_3(OCH_3)CHO + 2H_2O$. Durch Einwirkung von Chromsäure auf verdünnte wässrige Coniferinlösung erhalten (208, 356). Aldehyd der Glucovanillinsäure. Entsteht neben der letzteren auch bei der Oxydation des Coniferins durch übermangansaures Kalium (356). Es krystallisirt aus Weingeist in weissen, bei 192° schmelzenden Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° wasserfrei werden. Ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend. $(\alpha)_D^{20} = -88.63$ für die wasserfreie Verbindung. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Glucovanillin nicht, wie das Coniferin, mit violetter, sondern mit hellgelber Farbe gelöst. Emulsin oder verdünnte Mineralsäuren spalten es leicht in Traubenzucker und Vanillin. Verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt es zu Glucovanillinsäure.

Das Phenylhydrazinderivat (373) scheidet sich aus wässrigen Lösungen als weisse, kaum krystallinische Masse ab, die sich an der Luft bräunt und getrocknet bei 195° schmilzt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, fast nicht in Aether und Benzol. Emulsin spaltet die Verbindung in Traubenzucker und das Phenylhydrazinderivat des Vanillins.

Glucovanillinaldoxim (373) krystallisirt aus verdünntem Weingeist in feinen, bei 152° schmelzenden Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Stark linksdrehend. Emulsin spaltet die Verbindung in Traubenzucker und Vanillinaldoxim.

Mit Anilin giebt das Glucovanillin, ähnlich dem Helicin, ein amorphes Condensationsprodukt (373).

Glucovanillylalkohol, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH (+ H_2O)$ (356), entsteht aus dem Glucovanillin bei Behandlung mit Natriumamalgam. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether. Schmp. ungefähr 120°. Linksdrehend. Bei 60—80° entweicht nicht alles Krystallwasser. In höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Die Verbindung reducirt bei gewöhnlicher Temperatur ebensowenig wie das Glucovanillin die alkalische Kupferlösung. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rothvioletter Farbe. Emulsin spaltet sie in Traubenzucker und Vanillylalkohol.

Gluciferulaldehyd, $C_6H_{12}O_8 + 2H_2O = C_6H_{11}O_5 \cdot \overset{\cdot}{O} \cdot C_6H_3(\overset{\cdot}{O} \cdot CH_3) \cdot \overset{\cdot}{C}H : CH \cdot CHO + 2H_2O$, entsteht aus Glucovanillin durch Condensation mit Acetaldehyd in schwach alkalischer Lösung, in analoger Weise, wie der Glucocumaraldehyd aus dem Helicin. Hellgelbe Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden und bei 200—202° schmelzen. Nur in der Wärme in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Linksdrehend. Giebt,

wie die übrigen Aldehydglycoside, mit p-Diazobenzolsulfonsäure und Natriumamalgam die für Aldehyde charakteristische, hochrothe Farbenreaction, färbt auch die farblose Lösung von Rosanilin in schwefeliger Säure allmählich roth.

Mit salzsaurem Phenylhydrazin gemischt scheidet eine Lösung des Glucoferulaaldehyds das Phenylhydrazinderivat, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_3(O \cdot CH_3)CH:CH \cdot CH:N_2H \cdot C_6H_5$, als gelatinöse, weisse, nach dem Trocknen gelbe, bei 212° schmelzende Masse ab.

Mit Hydroxylamin entsteht das Aldoxim, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_3(O \cdot CH_3)CH:CH \cdot CH:N \cdot OH$, welches weisse, bei 163° schmelzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln bildet (372).

Es ist nicht gelungen, den Glucoferulaaldehyd durch Natriumamalgam in Coniferin überzuführen, wie dies bei der oben angenommenen Formel des Coniferins, d. h. bei seiner Auffassung als Glucoferulaalkohol, wahrscheinlich sein würde (372).

Glucoferulasäuremethylketon, $C_6H_{11}O_5 \cdot \overset{4}{O}C_6H_3(\overset{3}{O} \cdot CH_3)\overset{1}{C}H:CH \cdot CO \cdot CH_3 (+ 2H_2O)$ (372). Produkt der Condensation von Glucovanillin mit Aceton in schwach alkalischer Lösung. Hellgelbe, bei 207° schmelzende Nadeln, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Linksdrehend. Gibt Verbindungen mit Phenylhydrazin und mit Hydroxylamin.

Convallamarin, $C_{23}H_{44}O_{12}?$. Neben einem zweiten Glycosid, dem Convallarin, in *Convallaria majalis* L. enthalten und von WALZ daraus isolirt (210).

Darstellung. Die während oder nach der Blüthe mit der Wurzel gesammelte, getrocknete und grob gepulverte Pflanze wird mit Alkohol vom spec. Gew. 0.84 extrahirt, der Auszug mit Bleiessig gefällt und von dem durch Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrat der Weingeist abdestillirt. Zuerst scheidet sich dann das Convallarin in Krystallen ab, die mit Aether zu waschen und aus Weingeist umzukrystallisiren sind. Die Mutterlauge des Convallarins wird mit Wasser versetzt und aus der von der ausgeschiedenen harzartigen Masse getrennten Flüssigkeit nach dem Entfärben mit Thierkohle das Convallamarin mittelst Gerbsäure gefällt. Den getrockneten Gerbsäureniederschlag zieht man mit Weingeist aus, digerirt die Tinctur mit Kalk, befreit das concentrirte Filtrat durch Kohlensäure von Kalk, verdampft zur Trockne und wäscht mit Aether.

Das Convallamarin ist ein weisses, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in Aether fast unlösliches Pulver von bitterem Geschmack. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Zucker und Convallaretin, $C_{20}H_{36}O_8?$, gespalten. Letzteres scheidet sich in krystallinischen Flimmern aus, die beim Kochen harzartig zusammenballen.

Convallarin, $C_3H_6O_{11}?$ (210), vergl. Convallamarin. Rechtwinklige Säulen, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether. Wird durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Convallaretin, $C_{14}H_{26}O_3?$, einen in Aether löslichen Körper, gespalten.

Convolvulin, $C_{31}H_{50}O_{16}?$. Der wesentliche, wirksame Bestandtheil der echten Jalapenknollen (von *Convolvulus purga* WENDER.) und des daraus bereiteten Jalapenharzes. Früher von BUCHNER (211) als »Jalapin«, von KAYSER (212) als »Rhodeoretin« bezeichnet. Von letzterem 1844 zuerst in angenähert reinem Zustande dargestellt und als Glycosid erkannt, dann namentlich von MAYER (213, 214) näher untersucht.

KAYSER legte dem Convolvulin die Formel $C_{21}H_{35}O_{10}$ bei, welche LAURENT (215) durch $C_{24}H_{40}O_{12}$ zu ersetzen vorschlug. MAYER stellte zuerst die Formel $C_{36}H_{60}O_{18}$ auf (213), welche er später (214) durch $C_{31}H_{50}O_{16}$ ersetzte.

Darstellung. Die mit siedendem Wasser erschöpften, wieder getrockneten und grob gepulverten Jalapenknollen werden mit ihrem doppelten Gewicht 90proc. Weingeist ausgezogen. Den Auszug versetzt man bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, entfärbt durch Erhitzen

mit Thierkohle, destillirt von dem Filtrat den Weingeist ab, zieht das zurückbleibende, gepulverte Harz mit Aether aus und reinigt es durch wiederholtes Lösen in wenig Alkohol und Fällen durch Aether (213).

Farblose, in dünnen Schichten durchsichtige, nach dem Trocknen bei 100° spröde Masse, bei 141° erweichend, bei 150° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzend, die bei 155° sich zu zersetzen beginnt. Unlöslich in Aether, Benzol und Petroleumäther, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure und in allen Verhältnissen in Alkohol. Die Lösung reagirt schwach sauer. Concentrirte Schwefelsäure löst das Convolvulin mit schön rother Farbe. Von Alkalien wird dasselbe schon in der Kälte, von deren kohlen-sauren Salzen wenigstens in Siedhitze leicht unter Bildung von Convolvulinsäure gelöst. Concentrirte Salpetersäure erzeugt unter heftiger Einwirkung Oxalsäure und Sebacinsäure (MAYER'S »Ipomsäure«). Durch Einleiten von Salzsäure in seine weingeistige Lösung wird das Convolvulin in Glycose und Convolvulinol gespalten (212).

Convolvulinsäure, $C_{21}H_{32}O_{17}$? (Rhodeoretinsäure). Produkt der Einwirkung von Alkalien oder Barytwasser auf Convolvulin (212—214). Zu ihrer Darstellung kocht man letzteres mit der fünffachen Menge Barytwasser und fällt den Baryt durch Schwefelsäure. Weisse, sehr hygroscopische Masse von stark saurer Reaction, zwischen 100 und 120° schmelzend, über 120° sich zersetzend, unlöslich in Wasser und Alkohol. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Behandeln mit Emulsin wird die Convolvulinsäure in Zucker und Convolvulinol gespalten.

Die Salze der Convolvulinsäure sind amorph, meistens leicht löslich. Nur durch Bleiessig wird die Lösung der Säure gefällt.

Convolvulinol, $C_{13}H_{24}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$? (Rhodeoretinol), Spaltungsprodukt des Convolvulins und der Convolvulinsäure (212—214).

Darstellung. Man versetzt eine concentrirte, wässrige Lösung von Convolvulinsäure mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure und krystallisirt die nach 6 bis 8 Tagen ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol oder Aether um.

Sehr schwer löslich in Wasser. Aus Weingeist oder Aether in weissen, dünnen Nadeln krystallisirbar, die bei 39° schmelzen. Von Alkalien wird das Convolvulinol zu Convolvulinolsäure gelöst.

Convolvulinolsäure, $C_{13}H_{24}O_3$? (Rhodeoretinolsäure) (213, 214). Nur aus der verdünnten wässrigen Lösung in mikroskopischen Nadeln krystallisirt erhalten, die bei 40—50° schmelzen und sich scheinend unzersetzt verflüchtigen lassen. Sehr schwer in Wasser, leichter in säurehaltigem Wasser löslich, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Reagirt sauer und leitet Kohlen-säure aus. Concentrirte Schwefelsäure färbt roth.

Von den Salzen sind diejenigen der Alkalien leicht, die der alkalischen Erden schwerer in Wasser und Weingeist löslich. Blei-, Silber- und Kupfersalz sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Weingeist.

Coriamyrtin, $C_{30}H_{36}O_{10}$ (224). Von RIBAN 1864 in den Blättern und Früchten des Gerberstrauchs, *Coriaria myrtifolia* L., entdeckt.

Darstellung. Der wässrige Auszug der getrockneten Pflanzentheile, besser der frisch ausgepresste Saft der jungen, 40—60 Centim. langen Triebe, wird mit Bleiessig ausgefällt, das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zum Syrup verdampft und diesem durch Ausschütteln mit Aether das Coriamyrtin entzogen, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen ist.

100 Kilo der frischen Pflanze liefern 6—9 Grm. des rohen Glycosids.

Farblose, monokline Prismen von bitterem Geschmack. Sehr giftig. Bei 220° schmelzend und wieder krystallinisch erstarrend. Bei 22° lösen 100 Thle. Wasser 1.44 Thle., 100 Thle. Alkohol 2 Thle. Leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether. Rechtsdrehend. Für die alkoholische Lösung wurde $(\alpha)_D$ annähernd = + 24.5° gefunden. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entstehen mindestens drei Zersetzungsprodukte, von denen eins sich in gelben Flocken ab-scheidet, während die Lösung die Fähigkeit annimmt, die alkalische Kupferlösung

zu reduciren. Wässrige Alkalien zersetzen das Coriamyrtin unter Bildung brauner Körper. Beim Erhitzen mit Baryt- oder Kalkwasser bei Luftabschluss entsteht unter Wasseraufnahme eine amorphe, zweibasische Säure, $C_{30}H_{48}O_{16}$.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° wird Hexacetylcoriamyrtin als amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Masse gebildet, beim Bromiren in weingeistiger Lösung Dibromcoriamyrtin, welches aus Alkohol in Nadeln krystallisirt.

Crocin, $C_{44}H_{70}O_{28}$. Farbstoff des Safrans (der Blüthennarben von *Crocus sativa* L.), zuerst 1851 von QUADRAT (226) dargestellt. ROCHLEDER und MAYER (227) erkannten zuerst den von v. ORTH (228) isolirten Farbstoff der chinesischen Gelbschoten (Früchte von *Gardenia grandiflora* LOUR.) als mit dem Crocin identisch. Nach FILHOI. (229) soll auch eine Scrophularinee, *Fabiana indica*, Crocin enthalten.

ROCHLEDER und MAYER (227) erkannten das Crocin als ein Glycosid. Nach ihnen hat noch WEISS (230), der dasselbe als »Polychroit« bezeichnete, und eingehender in neuerer Zeit KAYSER (231) das Crocin chemisch untersucht.

Die Zusammensetzung des Crocins fanden die verschiedenen Forscher den Formeln $C_{90}H_{26}O_{11}$ (226), $C_{29}H_{42}O_{15}$ (227), $C_{48}H_{60}O_{18}$ (230) entsprechend. KAYSER (231) ermittelte die Formel $C_{44}H_{70}O_{28}$.

Darstellung. Der mit Aether erschöpfte Safran wird mit kaltem Wasser ausgezogen und dieser Auszug mit gereinigter Knochenkohle geschüttelt, die das Crocin fast vollständig aufnimmt. Die mit Wasser gewaschene und getrocknete Kohle kocht man mit 90proc. Alkohol aus und verdunstet das Filtrat zur Trockne (231). Darstellung aus Gelbschoten (227).

Das Crocin bleibt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als spröde, gelblichbraune Masse zurück, die ein rein gelbes Pulver liefert. Es ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, weniger in absolutem Alkohol, nur spurweise in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit tiefblauer Farbe, die bald in Violett, Kirschroth und schliesslich in Braun übergeht.

Durch Bleiessig, Kalkwasser, Barytwasser wird eine wässrige Crocinlösung erst in der Hitze, d. h. nach der Spaltung des Crocins gefällt. Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, spaltet sich das Crocin in Crocetin und eine rechtsdrehende Glycose, die Crocose, deren Reductionsvermögen nur halb so gross, wie das der Dextrose ist (227, 231). Dieselbe Spaltung wird fast augenblicklich durch Alkalien bewirkt.

Crocetin, $C_{34}H_{46}O_9$, scheidet sich in orangerothern Flocken aus, wenn Crocin mit verdünnter Salzsäure, zweckmässig in einem indifferenten Gasstrom erhitzt wird: $2C_{44}H_{70}O_{28} + 7H_2O = C_{34}H_{46}O_9 + 9C_6H_{12}O_6$ (231). Nach dem Trocknen hochrothes Pulver, leicht löslich in Alkohol und Aether, nur spurweise in Wasser, aber leicht in wässrigen Alkalien und daraus durch Säuren unverändert wieder fällbar. Durch Bleiessig, Kalk- und Barytwasser werden aus der weingeistigen Lösung des Crocetins hochroth gefärbte Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Crocetin, wie das Crocin, mit tiefblauer Farbe.

Cyclamin, $C_{20}H_{34}O_{10}$?. Zuerst von SALADIN (232) in den früher als »*Radix artaniticæ*« officinellen Knollen von *Cyclamen europæum* L. aufgefunden und »Artanitin« genannt. Es ist ebenfalls in der Wurzel von *Primula officinalis* JACQ. (232, 233) (»Primulin«), angeblich in geringer Menge auch in den Wurzeln von *Anagallis arvensis* L. und *Limosella aquatica* L. (232) enthalten.

Näher untersucht wurde es von HERBERGER und BUCHNER (234), DE LUCA (235—237), MARTIUS (238) und MUTSCHLER (233).

Die Zusammensetzung des Cyclamins kann nach DE LUCA durch $(C_2H_4O)_n$ ausgedrückt werden. Aus der Analyse von KLINGER (vergl. 238) berechnet sich die von MUTSCHLER bestätigte Formel $C_{20}H_{34}O_{10}$.

Das Cyclamin steht dem Saponin jedenfalls sehr nahe (vergl. 239); möglicherweise ist es mit diesem identisch (233).

Darstellung. Die Cyclamen-Knollen werden mit 65—70proc. Weingeist ausgekocht und die Auszüge auf ein kleines Volumen verdunstet. Das bei längerem Stehen in Krusten oder als Pulver abgeschiedene rohe Cyclamin reinigt man durch nochmalige Ausscheidung aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle (238, 233).

Weisses, mikrokristallinisches Pulver (232, 233) oder amorphe Masse (238, 235), von scharfem Geschmack, löslich in 71 Thln. 96proc. Alkohol, leicht in Wasser, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol. Die wässrige Lösung ist opalisierend und schäumt beim Schütteln. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cyclamin mit dunkelrother Farbe.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, viel schwieriger durch verdünnte Schwefelsäure, aber langsam auch schon beim Kochen mit Wasser, ebenso bei der Behandlung mit Emulsin, wird das Cyclamin in Cyclamiretin und eine rechtsdrehende, gährungsfähige, anscheinend nicht krystallisirbare Glycose gespalten. DE LUCA giebt an (237), dass bei der Spaltung neben Glycose auch Mannit entstehe, und dass mannitfreies Cyclamin stets amorph sei.

Cyclamiretin, $C_{15}H_{22}O_7$. Weisse, amorphe, geruch- und geschmacklose Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt violettroth. Schmp. 198° (233). Ueber das Verhalten in der Kalischmelze s. (368).

Dambonit, $C_8H_{16}O_6 + 3H_2O$ (240), Dimethyläther der als Dambose bezeichneten Glycose. Kommt im Kautschuk von Gabon vor und lässt sich durch Verdunsten der in diesem eingeschlossenen Flüssigkeit und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol gewinnen. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in Prismen, schmilzt bei 195°, sublimirt bei 200—210°, ist optisch inactiv, nicht gährungsfähig, reducirt nicht die alkalische Kupferlösung, wird von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen, aber durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° in Methyljodid und Dambose gespalten.

Mit Jodkalium bildet der Dambonit eine aus Alkohol krystallisirbare Verbindung, $C_8H_{16}O_6 \cdot KJ$ (240). Durch Salpeterschwefelsäure wird ein in Wasser unlöslicher, aus Alkohol krystallisirbarer, beim Stoss detonirender Salpetersäureester erzeugt.

Daphnin, $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$. Bestandtheil der Seidelbastrinde [von *Daphne Mezereum* L. (242) und *Daphne alpina* L. (243)]. Auch in den Blüten der ersteren Pflanze nachgewiesen.

Von VAUQUELIN 1817 entdeckt (243) und von ihm, wie von GMELIN (242) für ein Alkaloid gehalten. 1860 von ZWENGER (245) näher untersucht und als Glycosid erkannt. Letzterer legte dem wasserfreien Daphnin die Formel $C_{31}H_{34}O_{19}$ bei. ROCHLEDER (246) fand die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_9$ und erkannte die Isomerie des Daphnins mit dem ihm nahe verwandten Aesculin.

Darstellung. Der officinelle, alkoholische Extract der Seidelbastrinde wird nach vollständigem Verdampfen des Alkohols mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleizucker ausgefällt und das Filtrat mit Bleiessig gekocht. Den zuletzt erhaltenen Niederschlag vertheilt man in Wasser, zersetzt ihn in der Wärme durch Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat zum Syrup. Das nach einigen Tagen auskrystallisirte Daphnin wird durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt (245—247).

Das Daphnin bildet farblose, lange, rechtwinklige Prismen, rasch krystallisirt seidenglänzende Nadeln. Es wird bei 100° wasserfrei und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei etwa 200°. Nahe über dieser Temperatur sublimirt Daphnetin. Der Geschmack ist bitter, dann adstringirend. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, reichlicher in kaltem Alkohol, leicht in heissem Wasser und namentlich in heissem Alkohol, dagegen nicht in Aether. Die concentrirte Lösung reagirt sauer. Alkalien und kohlen saure Alkalien lösen es mit goldgelber Farbe. Neutrales Eisenchlorid färbt die concentrirte wässrige Lösung bläulich. Ammoniakalische Silberlösung wird in Siedhitze leicht, alkalische Kupferlösung nur langsam reducirt. Durch Bleizucker wird die Lösung des Daphnins nicht gefällt; Bleiessig färbt in der Kälte gelb und giebt erst beim Kochen einen gelblichen Niederschlag.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren, durch Emulsin, langsam auch durch Hefe, wird das Daphnin in eine gährungsfähige Glycose und Daphnetin, das Dioxycumarin, $C_6H_2(OH)(OH) \begin{matrix} \text{---} (3) O \text{---} \\ \text{---} (4) \end{matrix} CH:CH \cdot CO$, gespalten (s. unter »Cumarverbindungen«, pag. 65).

Datiscin, $C_{21}H_{22}O_{12}$. Von BRACONNOT (248) im Kraut, dann von STENHOUSE (249) auch in der Wurzel von *Datisca cannabina* L. aufgefundenes, von letzterem näher untersuchtes Glycosid.

Darstellung. Die Wurzel wird mit Holzgeist ausgezogen, der Auszug zum Syrup concentrirt, dieser mit dem halben Volumen heissen Wassers versetzt, die von harzigen Ausscheidungen noch heiss getrennte Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft und das rohe Datiscin durch Lösen in Weingeist, Ausfällen des noch vorhandenen Harzes durch Wasser und Krystallisiren gereinigt (249).

Farblose, weiche, seidenglänzende Nadeln oder Blättchen von neutraler Reaction und stark bitterem Geschmack, bei 180° schmelzend, nicht unzersetzt flüchtig, wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, schwer in Aether, sehr leicht namentlich in heissem Alkohol löslich. Mit Alkalien oder alkalischen Erden giebt es tiefgelbe Lösungen, die durch Säuren wieder gefällt und entfärbt werden. Bleiessig und Zinnchlorür fallen hellgelb, Kupfersalze grünlich, Eisenchlorid dunkel braungrün. In der Kalischmelze entsteht Salicylsäure. Salpetersäure bildet Oxalsäure und Pikrinsäure.

Emulsin und Hefe sind ohne Einfluss, aber beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, sowie beim Kochen mit Alkalien spaltet sich das Datiscin in Glycose und Datisacetin: $C_{21}H_{22}O_{12} = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_6$.

Datisacetin, $C_{15}H_{10}O_6$. Farblose und geschmacklose Nadeln, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und namentlich in Aether, auch in Alkalien. Giebt mit verdünnter Salpetersäure Nitrosalicylsäure, in der Kalischmelze Salicylsäure, bei der Destillation mit Chromsäuremischung ein nach Salicylaldehyd riechendes, mit Eisenchlorid sich purpurroth färbendes Destillat.

Digitalis-Glycoside. Die wirksamen Bestandtheile des giftigen Fingerhuts (*Digitalis purpurea* L.) sind wenigstens zum Theil Glycoside, neben welchen die Spaltungsprodukte derselben auftreten. Es ist noch nicht gelungen, die einzelnen, einheitlichen Verbindungen mit voller Sicherheit in reinem Zustande zu isoliren, oder gar ihre Zusammensetzung festzustellen. Die zahlreichen Untersuchungen, welche bei der hervorragenden pharmakologischen Bedeutung der Digitalis jene Isolirung bezweckten, haben zu sehr abweichenden Resultaten geführt, die sich zum Theil schwer auf einander beziehen lassen.

Nachdem schon früher gelbrothe bis braune, extractförmige Präparate als Digitalin be-

zeichnet worden waren, gelang es zuerst HOMOLLE 1844, einen farblosen, krystallinischen Bestandtheil des Digitalins, resp. ein derartiges Gemenge von Bestandtheilen darzustellen (250).

Nach HOMOLLE'S Darstellungsmethode wird der aus getrockneten und grob gepulverten Digitalisblättern durch Deplaciren mit kaltem Wasser gewonnene Auszug mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch successive Fällung mit kohlensaurem, oxalsaurem und phosphorsaurem Alkali von Blei, Kalk und Magnesia befreit und dann mit Gerbsäure gefällt. Den Niederschlag trocknet man mit Bleioxyd ein, kocht die trockne Masse mit Weingeist aus, wäscht den gelblichen, körnigen Verdunstungsrückstand mit wenig Wasser, behandelt ihn in alkoholischer Lösung mit Thierkohle, lässt das Filtrat verdunsten und reinigt die sich ausscheidenden, zusammengeballten Flocken des Digitalins noch durch Ausziehen mit Aether.

Das so dargestellte Digitalin ist noch jetzt unter dem Namen »französisches Digitalin« als Arzneimittel gebräuchlich. Es bildet ein weisses, geruchloses, äusserst bitteres, nur undeutlich krystallinisches, erst in etwa 2000 Thln. kaltem, in 1000 Thln. siedendem Wasser lösliches Pulver.

Ein derartiges Präparat wurde dann 1849 auch von KOSMANN (251) nicht nur aus *Digitalis purpurea* L., sondern mit übereinstimmenden Eigenschaften auch aus *Digitalis parviflora* LAM. gewonnen.

Ueber andre auf die Darstellung des Digitalins bezügliche ältere Angaben s. (253—257).

Dass das HOMOLLE'sche Digitalin kein chemisch einheitlicher Körper sei, wurde schon 1851 von HOMOLLE selber und QUÉVENNE erkannt, welche es durch Behandeln mit Aetherweingeist und Weingeist in drei andre, als Digitalin, Digitaline und Digitalose bezeichnete Substanzen zerlegten (252).

Eingehendere Untersuchungen der wirksamen Digitalis-Bestandtheile wurden 1851—1858 von WALZ ausgeführt (258—262). Als Digitalin (anfänglich als »Digitalosin«) bezeichnete er eine Substanz, die sich von dem HOMOLLE'schen »französischen« Digitalin sehr wesentlich schon durch ihre Löslichkeit in Wasser (in 125 Thln. kalt, in 42 Thln. bei 100°) unterscheidet und unter dem Namen »deutsches Digitalin« ein Arzneimittel geworden ist. Ueber die Darstellung s. (258, 262). Dieses Digitalin ist eine gelbliche, ganz amorphe Masse, die bei 137,5° schmilzt und sich über 200° zersetzt. Fast ganz unlöslich in Aether. Linksdrehend. Vergl. (263). WALZ drückte die Zusammensetzung anfangs durch $C_{19}H_{32}O_9$, (258) später durch $C_{28}H_{48}O_{14}$ (261) aus. Er fand, dass es durch Kochen mit verdünnten Säuren zunächst in Zucker und Digitaletin, $C_{22}H_{38}O_9$, dieses aber zum Theil durch Wasserverlust in Paradigitaletin, $C_{22}H_{34}O_7$, übergeführt, zum Theil weiter in Zucker und Digitaliretin, $C_{16}H_{26}O_3$, gespalten werde. Letzteres ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches, schon bei 60° schmelzendes Pulver.

Auch DELFFS (264) und KOSMANN (265) beobachteten die Spaltung des Digitalins. Ersterer legt dem Digitalin aber die Formel $C_{23}H_{38}O_9$, letzterer die Formel $C_{27}H_{45}O_{13}$ bei.

Ausser seinem Digitalin isolirte WALZ aus der Digitalis noch verschiedene Substanzen, die er als Digitaloälsäure, $C_{22}H_{44}O_4$, α -Digitalacrin, $C_{25}H_{46}O_6$, β -Digitalacrin, $C_{25}H_{46}O_7$, bezeichnet.

In *Digitalis lutea* L. fand er dieselben Bestandtheile, wie in *D. purpurea* (260).

Nach LEFORT (266) kommt das lösliche (sogenannte deutsche) Digitalin namentlich in den Samen, das unlösliche (französische) vorwiegend in den Blättern des Fingerhuts vor.

NATIVELLE unterscheidet nach umfangreichen Untersuchungen (267), drei eigenthümliche Bestandtheile der Digitalis; Krystallisirtes Digitalin (sein früheres »actives Digitalin«) amorphes Digitalin (oder Digitaletin) und Digitin (sein früheres »passives Digitalin«).

Das krystallisirte Digitalin, $C_{25}H_{40}O_{13}$?, erhielt er als eine aus feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln bestehende, lockere Masse, auch in siedendem Wasser nur sehr wenig löslich, sehr leicht in Chloroform.

Das Digitaletin ist amorph und sehr leicht löslich in Wasser. Das Digitin bildet feine weisse, perlmutterglänzende Nadeln, leicht löslich in Weingeist, nur spurweise in Wasser und Chloroform. Es ist geschmacklos und hat keine medicinischen Wirkungen.

Nach GOERZ (268), der die Arbeiten NATIVELLE'S wiederholte, ist sowohl das Digitin, $(C_4H_9O_2)_n$?, wie das Digitaletin, $(C_4H_7O_2)_n$?, ein Glycosid.

Nach SCHMIEDEBERG (269), von welchem die neueste ausführliche Untersuchung der eigenthümlichen Digitalis-Bestandtheile herrührt, sind fast alle früher dargestellten Präparate keine chemisch einheitliche Körper gewesen. Als Ausgangsmaterial diente ihm sogenanntes deutsches, d. h. zum grössten Theil in Wasser leicht lösliches Digitalin, wie es z. B. aus den Samen von *Digitalis purpurea* durch Ausziehen mit 50 proc. Weingeist, Abdestilliren des Alkohols im Vacuum, Reinigung der Flüssigkeit durch Ausfällen mit essigsauerm Blei, Fällung des entleiten Filtrats mit Gerbsäure und Zersetzen des Niederschlags durch Zinkoxyd gewonnen wird. SCHMIEDEBERG isolirte aus solchem käuflichen Digitalin ausser dem schon von NATIVELLE entdeckten Digitin (s. oben) vier Verbindungen, die er als Digitonin, Digitalin, Digitalein und Digitoxin bezeichnet.

Neben diesen Körpern kommen die Zersetzungsprodukte derselben in den verschiedenen käuflichen Digitalinen und vermuthlich auch schon in der Digitalis vor.

Digitonin, $C_3 H_{53} O_{17}$?. In Eigenschaften und physiologischer Wirkung dem Saponin sehr ähnlich. Macht gewöhnlich die Hauptmasse des käuflichen löslichen Digitalins aus. Weisse, amorphe, leicht zerreibliche, nicht hygroscopische Masse, in Wasser in allen Verhältnissen löslich, sehr leicht auch in Weingeist, nur wenig in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform, aber leicht löslich in einem Gemisch von Chloroform und absolutem Alkohol.

Die wässrige Lösung schäumt stark. Durch Gerbsäure, sowie durch ammoniakalischen Bleiessig wird sie gefällt. Bei längerem Kochen mit starker Salzsäure oder mit mässig verdünnter Schwefelsäure giebt das Digitonin eine schöne granatrothe Färbung. (Unterschied von Saponin.) Beim Kochen mit sehr verdünnten Säuren wird es gespalten, wobei ausser Zucker zwei in Wasser unlösliche, nicht krystallisirbare Körper, Digitoresin und Digitonein entstehen. Dieselbe Spaltung tritt ein, wenn wässrige Digitoninlösung monatelang aufbewahrt wird.

Digitoresin und Digitonein lassen sich durch Aether trennen, in welchem nur das erstere löslich ist. Beide scheinen noch Glycoside zu sein. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure scheiden sich farblose, flockige, nicht krystallisirbare Körper ab, worauf die Flüssigkeit alkalische Kupferlösung reducirt.

Digitogenin wird ein anscheinend dem Saponin analoger Körper genannt, welcher bei anhaltendem Kochen einer alkoholischen Digitoneinlösung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure entsteht. Das Digitogenin krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln oder feinen, viereckigen Prismen. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, schwerer in Aether und absolutem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, gar nicht in Wasser.

Paradigitogenin, eine aus heissem Benzol in langen, feinen Nadeln krystallisirbare Substanz, welche zuweilen durch eine Art Gährung aus dem Digitonin bei monatelangem Aufbewahren seiner wässrigen Lösung anstatt des Digitoresins — vielleicht durch weitere Umwandlung des letzteren — entsteht. Das Paradigitogenin ist dem Digitogenin in seinen Löslichkeitsverhältnissen ähnlich, aber von diesem verschieden durch Krystallform und die Eigenschaft, sich mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte rothbraun zu färben.

Es ist ein Gemengtheil des wesentlich aus Digitoxin bestehenden »krystallisirten Digitalins« von NATIVELLE und wesentlich identisch mit der »Digitalose« von HOMOLLE und QUÉVENNE. Das »Digitalin« der Letzteren, sowie dasjenige von KOSMANN scheint wesentlich Digitonein gewesen zu sein.

Digitalin, $(C_5 H_8 O_9)_n$?. Wesentlicher Bestandtheil des von HOMOLLE und QUÉVENNE als »Digitaline« bezeichneten Präparats und besonders reichlich (neben

Paradigitogenin und Digitonein) in dem unter der Bezeichnung »Digitaline chloroformique d'HOMOLLE et QUEVENNE« käuflichen Digitalins enthalten. Es ist diejenige Verbindung, welche neben dem Digitalein auch bei den käuflichen, löslichen Digitalinen die eigenthümliche Herzwirkung bedingt, obgleich es in diesen nur zu etwa 2—3% vorkommt.

Darstellung. Käufliches Digitalin wird mit alkoholfreiem Aether möglichst vollständig extrahirt. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus, welcher nur unreines Digitonin zurücklässt. Die alkoholische Lösung wird mit $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Volumen Aether versetzt, wodurch noch gelöstes Digitonin und Digitalein gefällt werden, während das Digitalin mit noch erheblichen Mengen Digitalein in Lösung bleibt. Nach dem Abdestilliren des Aethers scheidet sich beim Verdunsten der mit etwas Wasser versetzten, alkoholischen Flüssigkeit das Digitalin ab. Es kann durch Waschen mit Wasser von der Mutterlauge (Digitalein) befreit und z. B. durch Fällung mittelst Aether aus seiner Lösung in Chloroform und Alkohol, schliesslich durch Verdunstenlassen seiner alkoholischen Lösung weiter gereinigt werden.

Ueber die Darstellung von Digitalin, Digitalein und Digitin vergl. (272).

Das Digitalin scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in farblosen, stark lichtbrechenden, kugelförmigen Körperchen ab, ohne krystallinische Structur. In kaltem Wasser kaum löslich (wohl aber bei Gegenwart von Digitonin und Digitalein), sehr wenig in Aether und Chloroform, leicht in Alkohol und in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform.

Dieses reine Digitalin zeigt in hervorragender Weise die schon seit langer Zeit praktisch benutzten Digitalinreactionen: Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit goldgelber bis bräunlicher Farbe, die durch Spuren von Bromdampf oder auch Zusatz von etwas festem Bromkalium oder einer gelblichen Lösung von Brom in Kalilauge (271) in eine prachttvolle rosenrothe bis violettrothe Färbung übergeht (270). Kalte, concentrirte Salzsäure löst das Digitalin fast farblos. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung intensiv gelb bis grün.

Ueber die Erkennung des Digitalins u. s. w. in organischen Gemengen vergl. (271, 272, 269).

Schon durch kurzes Kochen seiner alkoholischen Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure wird das Digitalin in Glycose und Digitaliresin gespalten.

Das Digitaliresin ist dem Digtioresin sehr ähnlich, giebt aber viel intensiver, als dieses die Digitalinreaction mit Schwefelsäure und Brom.

Digitalein. Bildet neben dem Digitonin einen Hauptbestandtheil des käuflichen, löslichen Digitalins, des Digitalins von WALZ, des Digitaleins von NATIVELLE und von GOERZ.

Es bleibt bei der Darstellung des Digitalins (s. oben) in der ersten wässrigen Mutterlauge, aus welcher es durch Eintrocknen im Vacuum, Lösen in absolutem Alkohol und fractionirte Fällung mit Aether gewonnen werden kann.

Gelbe, amorphe, in Wasser in allen Verhältnissen, auch in Alkohol, dagegen nicht in Aether und kaum in Chloroform lösliche Masse. Die wässrige Lösung schäumt stark. Das Digitalein giebt die Reactionen des Digitalins. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Glycose und anscheinend Digitaliresin. Die physiologischen Wirkungen gleichen denen des Digitalins.

Digitoxin, $C_{31}H_{32}O_7$?. Der am giftigsten wirkende Bestandtheil der Digitalis, aus welchem der Hauptsache nach das ausserdem namentlich Paradigitogenin enthaltende »krystallisirte Digitalin« von NATIVELLE besteht.

Darstellung. Die getrockneten und gepulverten Digitalisblätter werden zunächst mit Wasser und dann mit 50% Weingeist erschöpft, die weingeistigen Auszüge mit Bleiessig und Ammoniak gefällt. Von der stets möglichst neutral gehaltenen Flüssigkeit wird der Alkohol ab-

destillirt. Den beim Erkalten sich absetzenden Bodensatz wäscht man mit verdünnter Soda-lösung, dann mit Wasser, trocknet ihn und zieht ihn mit Chloroform aus. Letzteres hinterlässt dann beim Abdestilliren eine braune, wesentlich aus Digitoxin und einem rothen Farbstoff be- stehende Masse. Man behandelt sie mit Aether oder mit heissem Petroleumbenzin, so lange diese gefärbt werden, löst den Rückstand in heissem, 80proc. Alkohol, entfärbt mit Thierkohle und verdampft zur Krystallisation.

Farblose, fast perlmutterglänzende, aus feinen Nadeln oder vierseitigen Blättchen bestehende Masse, ganz unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht namentlich in heissem Alkohol, ziemlich reichlich auch in Chloroform. Die Lösung in concentrirter Salzsäure färbt sich beim Erwärmen gelb bis grün. Die bräunliche in concentrirter Schwefelsäure giebt mit Brom nicht die Digitalin- reaction. Schmp. ca. 240°. Durch kurzes Kochen seiner alkoholischen Lösung mit sehr verdünnten Mineralsäuren wird das Digitoxin in Toxiresin übergeführt, eine farblose, amorphe, harzartige, in Wasser fast unlösliche Substanz, die noch nicht in reinem Zustande dargestellt wurde.

Dulcamarin, $C_{22}H_{34}O_{10}$? 1875 von GEISLER (273) aus den Bittersüss-Stengeln (von *Solanum dulcamara* L.) isolirt, in welchen WITTSTEIN (274) ein Alkaloid gefunden zu haben glaubte. Amorph, löslich in Wasser und Alkohol, von bitterem, dann anhaltend süßem Geschmack, durch Bleiessig fällbar. Heisse verdünnte Säuren spalten es in Glycose und eine harzartige Masse, das Dulcamaretin: $C_{22}H_{34}O_{10} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{26}O_6$.

Ericolin. Dieser Name ist einer braunen, amorphen, in Wasser löslichen, durch Bleiessig fällbaren Substanz beigelegt worden, welche ROCHLEDER und SCHWARZ (275) aus den Blättern von *Ledum palustre* L. darstellten, und welche sich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Zucker, »Ericinol« und ein harziges Zersetzungsprodukt des letzteren spaltet. Vergl. dagegen (279).

Das Ericolin soll auch neben Arbutin in den Blättern von *Arbutus uva ursi* L. (278), von *Rhododendron ferrugineum* L. (277), *Calluna vulgaris* SALISB., *Erica herbacea* L. (276) und vielen andern Ericaceen und Vaccinieen (279) vorkommen.

Die Zusammensetzung hat man durch äusserst verschiedene Formeln auszudrücken versucht, z. B. $C_{24}H_{35}O_{20}$ (275), $C_{24}H_{34}O_{20}$ (279).

Das Ericinol, $C_{10}H_{16}O_2$, ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, welches sich an der Luft unter Bräunung oxydirt.

Eugenol-Glycosid, $C_{10}H_{11}O_2 \cdot C_6H_{11}O_5$ (124). Künstlich aus Acetochlorhy- drose und Eugenol erhalten. Weisse, bei 132° schmelzende, in Wasser lösliche Nadeln.

Eupatorin. Angeblich in *Eupatorium perfoliatum* vorkommendes Glycosid (280).

Evonymin. Ein in der Rinde von *Evonymus atropurpureus* enthaltenes, als Herzgift wirkendes Glycosid. Krystallisirbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (281).

Frangulin, $C_{20}H_{20}O_{10}$ (289, 130) oder $C_{21}H_{20}O_{10}$? (287). Gelber Farbstoff, zuerst 1849 von BINSWANGER (282) aus der Stammrinde von *Rhamnus frangula* L. abgeschieden, von BUCHNER (283) aus der Wurzelrinde gewonnen, auch im Samen derselben Pflanze, sowie in der Rinde und dem Samen von *Rhamnus cathartica* L. gefunden und als »Rhamnoxanthin« bezeichnet. Ebenfalls in der Rinde der Zweige von *Rhamnus frangula* (und zwar im Bast und in den Gefässen der Markhülle) (285), sowie angeblich auch in den Beeren derselben Pflanze (286) enthalten. CASSELMANN (284) stellte die Verbindung zuerst in reinem Zustande dar und nannte sie Frangulin. FAUST (130) erkannte sie als ein Glycosid.

Darstellung. Die Faulbaumrinde wird mit heissem, 90proc. Alkohol ausgezogen, von

dem Auszug der Alkohol grösstentheils abdestillirt, der Rückstand mit Bleizucker, dann das Filtrat mit Bleiessig gefüllt, der letztere rothe Niederschlag, welcher das Frangulin enthält, mit Alkohol gewaschen, in Alkohol vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Man erhitzt dann zum Sieden, filtrirt heiss und krystallisirt das beim Erkalten sich ausscheidende Frangulin aus heissem Alkohol um (130).

Citronengelbe, mikrokristallinische Masse, fast unlöslich in Wasser und in kaltem Aether, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol oder Benzol.

Von Alkalien wird das Frangulin leicht, von kaltem Ammoniak nur langsam mit intensiv kirschrother Farbe gelöst, durch Säuren unverändert wieder gefällt. Auch concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Metallsalze mit Ausnahme des basisch essigsauren Bleis fällen das Frangulin nicht aus seiner alkoholischen Lösung, mit Metallhydroxyden aber bildet dieses schön gefärbte Lacke.

Es schmilzt bei 226°. In höherer Temperatur giebt es ein morgenrothes, krystallinisches Sublimat, vermuthlich von Frangulinsäure.

Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet es sich in Glycose und Frangulinsäure: $C_{20}H_{20}O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_8O_4$ (?) (130). Letztere ist nach FAUST ein Dihydroxylanthrachinon, also ein Isomeres des Alizarins. LIEBERMANN fand dagegen, dass die von ihm gewonnene Frangulinsäure ein Trioxymethylantrachinon und zwar identisch mit dem Emodin, $C_{15}H_{10}O_8$, sei. Er giebt die Spaltungsgleichung $C_{21}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_8$ und hält es für wahrscheinlich, dass zwei verschiedene Anthrachinonderivate resp. die entsprechenden beiden Glycoside in der Faulbaumrinde enthalten sind (287). KREUSSLER (288) widerspricht dem und hält die Frangulinsäure für ein Trioxyäthylantrachinon.

Fraxin, $C_{16}H_{18}O_{10}$. Der Bestandtheil der Eschenrinde (von *Fraxinus excelsior* L.), welcher die Fluorescenz (290, 291) des daraus bereiteten Auszuges bewirkt. 1856 von SALM-HORSTMAR (292) dargestellt und untersucht (293). STOKES isolirte es auch aus den Rinden von *Aesculus*- und *Pavia*-Arten und nannte es Paviin (294). Auch ROCHLEDER (295, 296) fand es neben Aesculin und einem dritten Glycosid, $C_{22}H_{28}O_{13}$, in der Rosskastanienrinde. Die Identität scheint indess nicht ausser Zweifel.

ROCHLEDER fand die Zusammensetzung = $C_{21}H_{23}O_{13\frac{1}{2}}$ (297) oder $C_{21}H_{22}O_{13}$ (298), dann = $C_{27}H_{30}O_{17}$ (295), schliesslich = $C_{16}H_{18}O_{10}$ (296).

Darstellung. Die im Frhjahr zur Blüthezeit gesammelte Eschenrinde wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleizucker, das Filtrat darauf mit Bleiessig ausgefüllt, der letztere Niederschlag unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit zum Syrup eingedampft. Das nach einigen Tagen herauskrystallisirte Fraxin reinigt man durch Umkrystallisiren aus Weingeist (292).

Ueber die Darstellung aus Rosskastanienrinde s. (295).

Farblose Nadeln, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht auch in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige oder weingeistige Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz, die namentlich bei Gegenwart von etwas Alkali hervortritt, auf Zusatz von Säuren verschwindet. Thierkohle entzieht das Fraxin seinen Lösungen. Bleiessig (nach ROCHLEDER auch Bleizucker?) fällt gelb. Eisenchlorid färbt zunächst grün und fällt dann citronengelb.

Das Fraxin schmilzt bei 320° unter Wasserverlust zu einer rothen Flüssigkeit, die zu einer amorphem, in Alkalien mit orangerother Farbe löslichen Masse erstarrt. Bei weiterem Erhitzen sublimirt eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Substanz.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Fraxin in eine

krystallisirbare Glycose und Fraxetin: $C_{16}H_{18}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_8O_5$ (296).

Fraxetin, $C_{16}H_{18}O_{10}$ (293, 296). Spaltungsprodukt des Fraxins, nach ROCHLEDER (296) auch eines, das Aesculin und Fraxin in der Rosskastanienrinde begleitenden, dritten Glycosids von der Formel $C_{22}H_{28}O_{15}$. Das Fraxetin krystallisirt aus Alkohol in farblosen (293) oder gelben (?) (296) Tafeln, die sich erst in etwa 10000 Thln. kaltem, in 300 Thln. siedendem Wasser, etwas leichter in Weingeist, nur wenig in Aether lösen. Es schmilzt erst bei der Schmelzhitze des Zinns zu einer krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Sublimirbar (296) (?). Eisenchlorid giebt eine grünlich blaue Färbung, Ammoniak und kohlen saure Alkalien färben gelb. Kohlen saure alkalische Erden bewirken die Ausscheidung von grün fluorescirenden Niederschlägen.

Gastrolobin. Angehlich in den Blättern und jungen Zweigen von *Gastrolobium bilobum* enthaltenes Glycosid (299).

Gentiopikrin, $C_{20}H_{30}O_{12}$. Bitterstoff der Enzianwurzel (von *Gentiana lutea* L.)

Darstellung. Das mit 70 procentigem Weingeist bereitete Extract der frischen Wurzel wird in drei Theilen Wasser gelöst, die Lösung zweimal mit Thierkohle behandelt und die mit kaltem Wasser gewaschene und getrocknete Kohle mit starkem Alkohol ausgekocht. Man destillirt den Alkohol ab, mischt den syropförmigen Rückstand mit dem halben Volumen Wasser, digerirt die vom ausgeschiedenen Harz abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleioxyd, entbleit das verdünnte, heisse Filtrat durch Schwefelwasserstoff und verdunstet zum Syrup. Wird dieser mit Aether durchgeschüttelt, so erstarrt er nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, die aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wird.

Den ursprünglich von der Kohle nicht aufgenommenen Theil des Gentiopikrins kann man durch Verdampfen der mit Bleiessig ausgefällten und entbleiten Flüssigkeit, Aufnehmen in Weingeist, Zusatz von Aether und Verdunsten der ätherweingeistigen Lösung gewinnen.

3 Kilo frische Enzianwurzel liefern 4 Grm. des Bitterstoffs.

Farblose Nadeln von starkem, rein bitterem Geschmack, bei 120—125° schmelzend, leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Kalte concentrirte Schwefelsäure giebt eine farblose Lösung, die beim Erwärmen schön carminroth wird. Das Gentiopikrin reducirt in der Hitze ammoniakalische Silberlösung, aber nicht die alkalische Kupferlösung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure wird es in Gentiogenin und einen gährungsfähigen Zucker gespalten.

Das Gentiogenin, $C_{14}H_{16}O_5$, ist ein amorphes, gelbbraunes, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver.

Gerbsäuren. S. den besonderen Artikel.

Globularin, $C_{30}H_{44}O_{14}$? Aus den Blättern von *Globularia Alypum* L. von WALZ (301) isolirter Bitterstoff. Weisses, amorphes, in Wasser und Weingeist lösliches, in Aether unlösliches Pulver. Es wird durch verdünnte Säuren in Zucker und ein harzartiges Gemenge von Globularetin, $C_{12}H_{14}O_3$, und Paraglobularetin, $C_{12}H_{16}O_4$, gespalten.

Glycobernsteinsäure, $C_6H_{10}O_4(C_4H_5O_4)_2$. Dieses bisher nicht isolirte und auch künstlich nicht dargestellte Glycosid kommt nach BRUNNER und CHUARD (606) in unreifen, sauren Früchten vor (Stachelbeeren, Johannisbeeren, Äpfeln, Pflaumen, Kirschen, Bananen u. s. w.) und scheint überhaupt im Pflanzenreich ganz allgemein verbreitet zu sein, — zum Theil vielleicht von anderen, ihm nahe verwandten Glycosiden begleitet oder durch sie vertreten. Es ist die Ursache von der bereits länger bekannten Erscheinung (608), dass von dem Saft der entsprechenden Pflanzentheile Jod unter Entfärbung aufgenommen wird. Das dabei entstehende Jodderivat des Glycosids wird schon bei der Fällung durch basisch essigsaures Blei in Monojodbernsteinsäure und eine Glycose (anscheinend gewöhnliche Dextrose) gespalten (606). Nach der jodentfärbenden Wirkung der

Pflanzensäfte zu schliessen, kommt die Glycobernsteinsäure in grösster Menge in den ganz unreifen Früchten vor, ist aber auch z. B. in den Stengeln und Blättern der Rhabarber, des Johannis- oder Stachelbeerstrauchs, des Weinstocks, der Rosskastanie, der Kresse, des Roggens, der Tanne, sowie ebenfalls in Pilzen (*Boletus edulis*) vorhanden. Aus den unreifen Früchten verschwindet sie fast völlig bei fortschreitender Reife, während sie in den Blättern noch nachzuweisen ist.

Glycoligose, $C_{30}H_{46}O_{31}^2$, ist von ERDMANN (302) der Bestandtheil des Tannenholzes genannt worden, welcher nach dem wiederholten Auskochen mit sehr verdünnter Essigsäure und successivem Ausziehen mit Wasser, Alkohol und Aether zurückbleibt und beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Glycose und Lignose liefert.

Die Substanz scheint keine einheitliche Verbindung zu sein (303).

Glycodrupose, $C_{24}H_{36}O_{16}^2$, nennt ERDMANN (304) eine in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung aus den steinartigen Concretionen der Birnen gewonnene Substanz, aus welcher beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Glycose und Drupose entstehen.

Glycyrrhizinsäure und Glycyrrhizin.

Ein saures Ammoniak Salz der Glycyrrhizinsäure ist nach ROUSSIN (313) und HABERMANN (305) das in der Süssholzwurzel (von *Glycyrrhiza glabra* L. und *G. echinata* L.) und in dem daraus bereiteten Extract, dem Lakritzen, vorkommende »Glycyrrhizin«, welches schon von PFAFF in unreinem Zustande dargestellt und, nachdem es von verschiedenen Chemikern in reinerer Form gewonnen worden war (306—309), namentlich von GORUP (310) und später von HABERMANN (305, 311) mit sehr abweichenden Resultaten ausführlicher untersucht wurde.

Ausser in der Süssholzwurzel soll das Glycyrrhizin auch in der Monesiarinde (von *Chrysothryllum glycyphlaeum* CASAR.) (319), sowie in *Polypodium vulgare* L. und *P. semipinnatifidum* (320), vergl. (321), vorkommen.

Die Zusammensetzung des Glycyrrhizins ist durch die vorläufigen Formeln $C_8H_{12}O_3$ (308), $C_{18}H_{24}O_7$ (309), $C_{24}H_{36}O_9$ (310, 314), $C_{16}H_{24}O_6$ (312) ausgedrückt worden. Nach HABERMANN ist das Glycyrrhizin stickstoffhaltig und entspricht der Formel $C_{44}H_{62}(NH_4)NO_{18}$ (305). Die Identität der Verbindungen erscheint sehr zweifelhaft.

Darstellung. Amorphes Glycyrrhizin. Der mit kaltem Wasser bereitete Auszug von russischer Süssholzwurzel wird aufgeköcht, filtrirt, concentrirt und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die ausgeschiedene, zähe Masse wäscht man mit Wasser, löst in 82proc. Weingeist, fällt durch Aetherzusatz ein braunes Harz aus, verdunstet zur Trockne und wiederholt noch einmal das Auflösen in Weingeist und Reinigen durch Aetherzusatz (310), vergl. (313, 317, 318).

Käufliches Glycyrrhizin wird durch Auflösen des wie oben durch Schwefelsäure erhaltenen Niederschlags in wässrigem Ammoniak und Eindampfen zur Trockne, — oder auch durch Ausziehen des Lakritzen mit ammoniakhaltigem Wasser, Fällen durch Salzsäure, Lösen des Niederschlags in Ammoniak und Verdampfen dargestellt.

Aus solchem käuflichen Glycyrrhizin erhielt HABERMANN krystallisirtes Glycyrrhizin durch Auflösen in heissem Eisessig und wiederholtes Krystallisiren aus diesem Lösungsmittel (305). Die freie Glycyrrhizinsäure erhält man durch Zersetzung des in Glycyrrhizinlösung durch Bleizucker entstehenden Niederschlags mit Schwefelwasserstoff (305).

Das amorphe Glycyrrhizin von GORUP u. A. ist ein gelblich weisses Pulver von starkem, süssem und zugleich bitterem Geschmack, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten zum Theil als zähflüssige Masse abscheidet. Auch von Alkohol und Aether wird es

gelöst. Ammoniak und wässrige Alkalien lösen es leichter, als Wasser und zwar mit rothgelber Farbe. Aus der wässrigen Lösung fallen Barium-, Magnesium-, Kupfer- und Bleisalze die entsprechenden Metallverbindungen (310). Als Calciumverbindung soll das Glycyrrhizin in der Süssholzwurzel vorhanden sein (314).

Das krystallinische Glycyrrhizin von HABERMANN (saures glycyrrhizinsaures Ammoniak) ist äusserst leicht löslich in Wasser, leicht in Weingeist, weniger in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Es krystallisirt aus Weingeist in meistens halbkugeligen Gruppen kleiner Nadeln (305).

Die Glycyrrhizinsäure ist amorph, braungelb, harzartig, von süßem Geschmack [ganz geschmacklos? (313)], quillt in kaltem Wasser auf, ohne sich eigentlich zu lösen, giebt mit siedendem Wasser eine klare, dünnflüssige, klebrige Lösung, wird leicht von schwachem Weingeist, aber kaum von absolutem Alkohol und Aether gelöst. Reducirt alkalische Kupferlösung. Die Säure ist dreibasisch.

Ausser dem sauren Ammoniaksalz (Glycyrrhizin) ist auch ein saures Kaliumsalz, $C_{44}H_{63}KNO_{18}$, in krystallinischem Zustande gewonnen. Die übrigen dargestellten Salze sind amorph (305).

Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren (nicht durch Emulsin) wird nach GORUP das Glycyrrhizin in Glycyrretin und einen gährungsfähigen, nicht krystallisirbaren, alkalische Kupferlösung reducirenden Zucker gespalten. Auch anhaltendes Kochen mit Salzlösungen, ja selbst mit Wasser, bewirkt dieselbe Spaltung (316).

Das Glycyrretin, $C_{14}H_{26}O_4$?, ist eine amorphe, harzartige, fast weisse, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Alkalien lösliche Masse, die von concentrirter Schwefelsäure mit rother, dann rothvioletter Farbe aufgenommen wird (310). Es giebt in der Kalischmelze Paraoxybenzoesäure (315).

Nach HABERMANN ist das Glycyrrhizin resp. die Glycyrrhizinsäure kein Glycosid, sondern diese Säure wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in (stickstoffhaltiges) »Glycyrretin« und Parazuckersäure«, $C_6H_{10}O_8$, gespalten: $C_{44}H_{63}NO_{18} + 2H_2O = C_{32}H_{47}NO_4 + 2C_6H_{10}O_8$.

Dieses stickstoffhaltige Glycyrretin, $C_{32}H_{47}NO_4$, ist ein weisses, geschmackloses, krystallinisches Pulver, weder in Wasser, Aether, noch in wässrigen Alkalien, wohl aber in Alkohol und in Eisessig löslich. Es giebt in der Kalischmelze keine Paraoxybenzoesäure (311).

Gratiolin, $C_{20}H_{34}O_7$? (324). Neben Gratiolin im Kraut von *Gratiola officinalis* L. enthalten. Zuerst 1845 von MARCHAND (322) dargestellt, von WALZ (322, 324) untersucht.

Darstellung. Die wässrige Abkochung der getrockneten Pflanze wird mit Bleiessig und das Filtrat, nach Entfernung des Bleis durch kohlen-saures Natrium, mit Gerbsäure ausgefällt. Den Gerbsäureniederschlag digerirt man mit Weingeist und Bleihydroxyd, zieht mit heissem Weingeist aus, entfärbt das Filtrat durch Thierkohle und bringt es zur Trockne. Aus dem Rückstand wird durch absoluten Aether Fett und »Gratiolinsäure«, darauf durch kaltes Wasser das »Gratiolin« ausgezogen und das zurückbleibende Gratiolin aus heissem Weingeist oder Wasser krystallisirt.

Feine, seidenglänzende Nadeln von bitterem Geschmack, bei 200° schmelzend, löslich in 893 Thln. kaltem, 476 Thln. siedendem Wasser, noch weniger in Aether, aber sehr leicht in Weingeist, sowie auch in wässrigem Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Gratioletin, Gratioloretin und Zucker gespalten (324).

Gratioletin, $C_{17}H_{28}O_5$? [oder $C_{20}H_{32}O_6$? (325)], ist löslich in Wasser und Aether, aus Weingeist krystallisirbar.

Gratioleretin, $C_{17}H_{26}O_3$, ist amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether.

Gratiolin, $C_{46}H_{84}O_{25}$? (s. Gratiolin) (323, 324). Rothe, zu einem gelben Pulver zerreibliche Masse, bei 125° schmelzend, leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Scheidet sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung als ein allmählich erstarrendes Oel ab. Es wird durch verdünnte Säuren oder Alkalien, auch Bleioxyd, schon in mässiger Wärme in Zucker und Gratioletolein, $C_{40}H_{34}O_{17}$, gespalten. Letzteres spaltet bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren nochmals Zucker ab und liefert ein harziges Gemenge von Gratioleretin, $C_{34}H_{52}O_9$, und Hydrogratioleretin, $C_{34}H_{36}O_{11}$ (?).

Guajacol-Glycosid, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ (124). Künstlich aus Acetochlorhydrose und Guajacol gewonnen. Es krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln, die bei 156.5 – 157° schmelzen.

Hedera-Glycosid, $C_{32}H_{54}O_{11}$ (327). Von HARTSEN (326) in den Blättern des Epheus (*Hedera helix* L.) aufgefundenes, von VERNET (327) näher untersuchtes Glycosid.

Darstellung. Die zerstampften und mit Wasser erschöpften Epheublätter werden mit Alkohol ausgezogen. Der Auszug wird verdampft, der Rückstand zuerst mit kaltem Benzin, dann mit siedendem Aceton extrahirt. Letzteres nimmt das Glycosid auf, welches nach dem Einengen beim Erkalten herauskrystallisirt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird.

Farblose, seideglänzende Nadeln von schwach süßem Geschmack und neutraler Reaction, bei 233° schmelzend, unlöslich in Wasser, Chloroform, Ligroin, wenig löslich in kaltem Aceton, Benzol, Aether, leichter in heissem Alkohol und heissen, wässrigen Alkalien. Linksdrehend. Für die alkoholische Lösung ist $(\alpha)_D = -47.5^\circ$. Das Glycosid reducirt nicht die alkalische Kupferlösung. Beim Erhitzen mit vierprocentiger Schwefelsäure im Wasserbad liefert es einen krystallisirbaren, reducirenden, nicht gährungsfähigen Zucker, für dessen frisch bereitete wässrige Lösung $(\alpha)_D = +98.58$ gefunden wurde, und ein krystallisirbares Spaltungsprodukt.

Dieses Spaltungsprodukt, $C_{26}H_{44}O_6$, bildet feine, bei 278 – 280° schmelzende Nadeln, in Alkohol etwas weniger löslich, als das Glycosid, unlöslich in Alkalien. Rechtsdrehend $(\alpha)_D = +42.6^\circ$.

Helicin, s. unter Salicin.

Helleborein, $C_{26}H_{44}O_{15}$ (328). Neben einem zweiten Glycosid, dem Helleborin, in der Wurzel und den Wurzelblättern von *Helleborus viridis*, *H. niger* und *H. foetidus* L. vorkommend, und zwar am reichlichsten in *H. niger*, während diese Species und *H. foetidus* vom Helleborin nur Spuren enthalten.

Darstellung. Der wässrige Auszug der Wurzel oder die Mutterlauge von der Darstellung des Helleborins (s. d.) wird mit nicht überschüssigem Bleiessig, dann das durch Glaubersalz entbleite und stark concentrirte Filtrat durch Gerbsäure ausgefällt, der Niederschlag mit Weingeist und Bleiglätte angerührt, zur Trockne verdampft und mit Weingeist ausgekocht. Aus der weit eingeeengten weingeistigen Flüssigkeit fällt Aether das Helleborein, welches durch Wiederholung dieser Fällung zu reinigen ist.

Es krystallisirt aus sehr concentrirter, weingeistiger Lösung in durchsichtigen, fast farblosen, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung bleibt es als gelbliche, gummiartige Masse zurück, deren Pulver stark zum Niesen reizt. Es ist geruchlos, schmeckt süßlich, reagirt kaum merklich sauer, ist hygroscopisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Wein-

geist, gar nicht in Aether. Sehr giftig. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich leicht in Zucker und Helleboretin: $C_{26}H_{44}O_{15} = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{20}O_3$ (?).

Dieses Helleboretin scheidet sich dabei in blauen Flocken ab, die getrocknet ein graugrünes, geschmackloses, in Wasser und Aether unlösliches, in Weingeist mit violetter Farbe lösliches Pulver geben. Nicht giftig.

Helleborin, $C_36H_{42}O_6$ (328). Zuerst 1853 von BASTICK (329) als Bestandteil der Wurzel von *Helleborus niger* L. beobachtet, aber für stickstoffhaltig gehalten. 1865 von HUSEMANN und MARME zusammen mit dem Helleborein näher untersucht (328). Es ist in relativ reichlichster Menge in *Helleborus viridis* enthalten, tritt aber auch hier weit hinter das Helleborein zurück.

Darstellung. Die Wurzel wird mit Weingeist ausgekocht, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand wiederholt mit viel kochendem Wasser ausgeschüttelt, und die klare, wässrige Lösung stark concentrirt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Helleborin reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Weingeist.

Farblose, glänzende Nadeln, neutral, unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Chloroform. Sehr giftig. Concentrirte Schwefelsäure löst es langsam mit intensiv rother Farbe. Es schmilzt erst über 250° und verkohlt in höherer Temperatur. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es nur schwierig und unvollständig, beim Erhitzen mit concentrirter Chlorzinklösung aber leicht in Zucker und Helleboresin gespalten: $C_{36}H_{42}O_6 + 4H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{30}H_{38}O_4$ (?).

Das Helleboresin wird aus dem sich abscheidenden, zinkhaltigen Harz durch Auskochen mit Salzsäure, Lösen in siedendem Weingeist und Fällen mit Wasser als grauweisses, in Wasser nicht, in Aether kaum, in Weingeist leicht lösliches Pulver erhalten.

Hesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12}$ (333, 334). Ein in der Familie der Aurantiaceen weit verbreitetes Glycosid. Zuerst 1828 von LEBRETON (330) und von BRANDES (331) aus unreifen Orangen isolirt, in neuerer Zeit namentlich von HOFFMANN (332, 333) und von TIEMANN und WILL (334) ausführlich untersucht.

Es kommt vor in dem Fruchtfleisch der reifen und unreifen Früchte von *Citrus Aurantium* RISSO (334—336), *Citrus Limonum* RISSO (335, 336), *C. Limetta* RISSO (336), *C. vulgaris* RISSO (335), var. *Curassaviensis*, *C. chinensis*, *C. longifolia*, *C. Mandarin* (334), auch in Achsen und Blattorganen von *C. Aurantium* RISSO (335).

Nach TANRET (609) soll das Hesperidin in den bitteren Orangenschalen von einem isomeren Glycosid, dem Isohesperidin, begleitet sein, welches in seinem Drehungsvermögen mit dem Hesperidin übereinstimmt und sich nur in seinen Löslichkeitsverhältnissen von ihm unterscheidet. Ferner soll auch der in Wasser und Alkohol lösliche Bitterstoff der Orangenschalen, das Aurantiumarin (s. dieses) ein Glycosid sein. Durch letzteres soll die Löslichkeit des Hesperidins vermittelt werden.

Darstellung. Die officinellen, getrockneten, unreifen Pomeranzen werden mit grossen Mengen Wasser ausgezogen, bis die Auszüge durch essigsäures Blei nicht mehr gefällt werden. Man erschöpft darauf den Rückstand mit 50 proc. Weingeist, dem 1—2% Natriumhydroxyd zugesetzt sind, und fällt diesen Auszug mit Salzsäure. Das ausgeschiedene rohe Hesperidin wird mit 90 proc. Weingeist ausgekocht, dann in kalter, sehr verdünnter, etwas Alkohol enthaltender Kalilauge gelöst und aus dieser Lösung durch einen langsamen Strom Kohlensäure die reine Verbindung gefällt (333—335), Ausbeute ca. 10%.

Weisse, geruch- und geschmacklose, aus mikroskopischen, feinen Nadeln bestehende Masse. In Alkohol nur sehr wenig, in Wasser kaum, in Aether, Ben-

zol, Chloroform und Aceton gar nicht löslich, ziemlich leicht aber in heisser Essigsäure. Linksdrehend ($\alpha_D = -89^\circ$ (609)). Sehr hygroskopisch. Das Hesperidin kann bei 200° ohne Zersetzung getrocknet werden. Bei 251° schmilzt es unter Zersetzung. Von Ammoniak, verdünnten Alkalien und alkalischen Erden wird es leicht gelöst. Aus den alkalischen Lösungen fällt Alkohol amorphe, gallertartige Alkaliverbindungen, die schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden. Von concentrirten Alkalien wird das Hesperidin, namentlich in der Hitze, leicht unter gelbrother, schliesslich braunrother Färbung zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe, beim Erhitzen roth, dann missfarbig dunkel werdende Lösung. Wird Hesperidin mit etwas verdünnter Kalilauge zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und schwach erwärmt, so treten charakteristische rothe bis violette Farbennuancen auf (332). Erhitzt man Hesperidin einige Minuten mit Natriumamalgam und Wasser, so wird aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure ein Niederschlag gefällt, der in Alkohol mit prachtvoll fuchsinrother Farbe löslich ist (334). Alkalische Kupferlösung wird durch Hesperidin nicht reducirt.

Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Hesperidin ohne Aufnahme von Wasser in Hesperetin und Traubenzucker gespalten (332—334):
 $C_{22}H_{26}O_{12} = C_{16}H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

Die Spaltung erfolgt ziemlich schwierig. Man erhitzt zweckmässig das Hesperidin mit der 5—6 fachen Menge 50 proc. Alkohols, der mit $2\frac{1}{2}\%$ Schwefelsäure versetzt ist, etwa drei Stunden lang auf 115 — 120° , worauf sich theils beim Erkalten, theils nach dem Verdünnen mit Wasser das rohe Hesperetin abscheidet.

Hesperetin, $C_{16}H_{14}O_6$ (333, 334), die rohe Verbindung wird mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, mit essigsäurem Blei bis zur Entfernung aller färbenden Verunreinigungen versetzt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und durch allmählichen Zusatz von heissem Wasser das reine Hesperetin gefällt. Es bildet weisse, atlasglänzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol, etwas schwieriger in Aether, schwer in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Wasser. Es schmilzt unter Zersetzung bei 226° . Mit concentrirter Schwefelsäure, sowie bei der Behandlung mit Natriumamalgam zeigt es dieselben Erscheinungen, wie das Hesperidin. Von Alkalien und Ammoniak wird es gelöst und aus solcher Lösung schon durch Kohlensäure wieder gefällt.

Durch stundenlanges Kochen mit concentrirter Kalilauge oder Barytlösung wird das Hesperetin in Phloroglucin und Hesperetinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, gespalten: $C_{16}H_{14}O_6 = H_2O + C_6H_6O_3 + C_{10}H_{10}O_4$. Letztere giebt in der Kalischmelze Protocatechusäure (333, 334). Durch Erhitzen mit mässig verdünnter Salzsäure auf 160° wird Methylchlorid abgespalten und Kaffesäure, $C_6H_3(OH)(OH)CH:CH \cdot CO_2H$, gebildet. Die mittelst Methyljodid und Kaliumhydroxyd gewonnene Methylhesperetinsäure wird durch Kaliumpermanganat zu Veratrumsäure (Dimethylprotocatechusäure) oxydirt. Dasselbe Oxydationsmittel oxydirt die durch Erhitzen der Hesperetinsäure mit Essigsäureanhydrid gewonnene Acethesperetinsäure in neutral gehaltener Lösung zu Isovanillinsäure, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CO_2H$. Durch diese Reactionen, durch Ueberführung in Hydroisoferulasäure und Dimethylhydrokaffesäure, sowie durch direkte Vergleichung wurde die Identität der Hesperetinsäure mit der Isoferulasäure constatirt (334).

Die Constitution der Hesperetinsäure ist danach durch die Formel $C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3) \cdot \overset{1}{C}H:CH \cdot CO_2H$, auszudrücken, und für das Hesperetin, welches ausserdem einen Phloroglucinrest enthält und selber keine saure Eigen-

schaften besitzt, ergibt sich die Formel $C_6H_3(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{O}\cdot\overset{1}{C}H_3)\cdot\overset{1}{C}H:\overset{1}{C}H\cdot\overset{1}{C}O_2\cdot C_6H_3(\overset{3}{O}H)(\overset{5}{O}H)$. Das Hesperidin, in dessen Molekül ausserdem ein Traubenzuckerrest enthalten ist, verhält sich darin eigenartig, dass es bei der Spaltung kein Wasser aufnimmt. Möglicherweise wird das Hesperidin zunächst normal unter Wasseraufnahme in Traubenzucker und einen Körper $C_6H_{16}O_7$ gespalten, der an Stelle der im Hesperetin enthaltenen Gruppe $-\overset{1}{C}H:\overset{1}{C}H\cdot\overset{1}{C}O_2H$ die Gruppe $-\overset{1}{C}H_2\cdot\overset{1}{C}H(OH)\cdot\overset{1}{C}O_2H$ oder $-\overset{1}{C}H(OH)\cdot\overset{1}{C}H_2\cdot\overset{1}{C}O_2H$ enthält, aber sofort unter Wiederabspaltung von Wasser in das ungesättigte Hesperetin übergeht (334).

Hyoscyptikrin ist der Bitterstoff des Bilsenkrauts (*Hyoscyamus niger* L.) genannt worden, der als gelbliche, amorphe, in Wasser und Alkohol lösliche Masse erhalten wurde und sich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in Traubenzucker, Hyoscyretin und Wasser (!) spalten soll (345).

Jalapin (Scammonin), $C_{34}H_{56}O_{16}$. Das dem Convolvulin der echten Jalapenknohlen entsprechende Glycosid der stengeligen Jalape (von *Convolvulus Orizabensis* L.) Auch im Scammonium (dem eingetrockneten Milchsaft von *Convolvulus Scammonia* L.) enthalten (218).

Zuerst 1840 von JOHNSTON (217) dargestellt, dann von KAYSER (219), der es »Pararhodeoretin« nannte, von MAYER (214, 216) und kürzlich von SAMELSON (220) näher untersucht.

Die Formel $C_{34}H_{56}O_{16}$ wurde von MAYER aufgestellt (216). KELLER (221) fand für die aus Scammonium gewonnene Verbindung die Zusammensetzung $C_{38}H_{67}O_{17.4}$. SPIRGATIS (218) bestätigte auch für das Jalapin dieses Ursprungs die von MAYER gefundene Zusammensetzung. Nach SAMELSON (220) ist das Jalapin als das Anhydrid der zweibasischen Jalapinsäure, $C_{17}H_{30}O_9 (= C_{34}H_{60}O_{18})$, zu betrachten.

Darstellung. Das aus den mit Wasser erschöpften Rhizomen von *Convolvulus orizabensis* durch Weingeist ausgezogene Harz, die käufliche »*Resina stipitum jalapae*«, wird in viel Weingeist gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und wiederholt mit Thierkohle gekocht. Das Filtrat fällt man mit Bleizucker und etwas Ammoniak aus, entfernt aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff, destillirt den Weingeist ab, knetet das zurückbleibende Harz wiederholt mit siedendem Wasser aus, löst es in Aether und verdunstet diese Lösung (216), vergl. (218).

Amorphe, fast farblose, in dünnen Schichten durchscheinende Masse, im ganz trocknen Zustande noch über 100° spröde, bei 150° schmelzend, sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether, auch in Amylalkohol, Chloroform, heisser Essigsäure, weniger leicht in Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff. Von Alkalien und alkalischen Erden wird das Jalapin in der Kälte langsam, in der Hitze schnell zu Jalapinsäure gelöst. Durch Salpetersäure wird es zu Oxalsäure und Sebacinsäure (222) (MAYER's »Ipomsäure«) oxydirt; durch übermangansaures Kalium werden Oxalsäure, Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure erzeugt (220).

Verdünnte Mineralsäuren spalten das Jalapin langsam schon in der Kälte, schnell beim Kochen in Zucker und Jalapinol. Concentrirte Schwefelsäure löst das Jalapin langsam mit purpurrother, später brauner und schwarzer Färbung.

Jalapinsäure, $C_{34}H_{60}O_{18}$ (220). Durch Kochen von Jalapin mit Barytwasser darstellen (216, 218). Gelbliche, amorphe Masse, von stark saurer Reaction, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer in Aether. Wird durch verdünnte Säuren wie das Jalapin gespalten. Bei kurzem Kochen mit den verdünnten Säuren entsteht zunächst eine krystallisirbare, bei 80° schmelzende Säure als Zwischenprodukt (216).

Jalapinol (216) (Jalapinolsäure von MEYER und SPIRGATIS?), $C_{16}H_{30}O_3 (+ \frac{1}{2}H_2O)$ (220). Zur Darstellung versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von Jalapinolsäure mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure. Binnen 6—8 Tagen entsteht ein Brei langer, verfilzter Nadeln von Jalapinol, welches durch Waschen mit Wasser und Krystallisiren aus Weingeist gereinigt wird (216).

Weisse Nadeln, bei 62.5° schmelzend, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig selbst in kochendem Wasser, schwach sauer reagierend (216, 218), zeigt die Eigenschaften eines Aldehyds, reducirt ammoniakalische Silberlösung und bildet mit saurem schwefligsaurem Kalium eine krystallinische Verbindung (220).

Jalapinolsäure. MEYER, der dem Jalapinol die Zusammensetzung $C_{16}H_{31}O_{3\frac{1}{2}} (= C_{16}H_{30}O_3 + \frac{1}{2}H_2O)$ beilegt, bezeichnet als »Jalapinolsäure« eine Säure $C_{16}H_{30}O_3$, welche schon beim Lösen des Jalapinols in Alkalien, sowie beim Schmelzen von Jalapin mit Alkalien entsteht (216). (Vielleicht unverändertes Jalapinol?)

Nach SAMELSON (220) entsteht eine Jalapinolsäure, $C_{16}H_{30}O_4$, bei gemässiger Oxydation des Jalapinols ($C_{16}H_{30}O_3$) durch übermangansaures Kalium, sowie (neben einem Harz und anscheinend einem Alkohol), wenn Jalapinol mit alkoholischer Kalilauge erhitzt wird. Sie giebt bei weiterer Oxydation Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure.

Indican, $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (?) (»Pflanzenindican«). Der Bestandtheil der verschiedenen, Indigo liefernden Pflanzen, aus welchem durch Zersetzung der Indigo entsteht. 1855 von SCHUNCK (346) im Waid (*Isatis tinctoria* L.) entdeckt, später auch aus *Indigofera tinctoria* L. und *Polygonum tinctorium* L. dargestellt (348, 354), sowie auch in den Blättern einiger Orchideen nachgewiesen (354). Das Indican wurde auch für einen Bestandtheil des Harns und anderer thierischer Flüssigkeiten gehalten, aus denen Indigo erhalten werden kann (349—351), bis BAUMANN (352, 353) das »Harnindican« als Indoxylschwefelsäure erkannte.

Darstellung. Getrocknete und gepulverte Waidblätter extrahirt man mit kaltem Alkohol und lässt den mit etwas Wasser versetzten Auszug bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrom verdunsten. Der wässrige Rückstand wird mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd geschüttelt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, das hellgelbe Filtrat wieder bei gewöhnlicher Temperatur zum Syrup verdunstet. Diesen behandelt man mit kaltem Alkohol, mischt den alkoholischen Auszug mit dem doppelten Volumen Aether und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit (347).

Hellbrauner Syrup von widerlichem, schwach bitterem Geschmack und saurer Reaktion, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die weingeistige Lösung giebt mit essigsäurem Blei einen gelben Niederschlag, aus dessen Analyse die obige Formel abgeleitet wurde (347). In der wässrigen Lösung erzeugt essigsäures Blei nur nach Zusatz von Ammoniak eine Fällung.

Schon durch mässiges Erwärmen wird das Indican zersetzt. Beim Verdampfen seiner wässrigen Lösung entstehen verschiedene, nur sehr unvollständig bekannte Produkte (»Oxidindicanin, Indicasin, Oxindicasin«). Barytwasser soll schon in der Kälte die Spaltung in syrupförmiges »Indicanin« ($C_{20}H_{23}NO_{12}$?) und Indiglucin bewirken.

Die Zersetzung, welche das Indican beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren erleidet, und welche nach SCHUNCK's ersten Angaben in einer Spaltung in Indigblau und eine Glycose (Indiglucin) bestehen sollte (346), fand derselbe (347) viel complicirter verlaufend. Es sollen ausser jenen beiden Produkten Leucin, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und verschiedene schlechte charakterisirte, als α - und β -Indifulvin, Indihumin, Indifuscon und Indiretin bezeichnete Substanzen entstehen. Schliesslich (348) wurde gefunden, dass das Indican bei der Zersetzung durch Salzsäure unter Abschluss der Luft weder

Indigblau, noch Indigweiss liefert, dass aber Indigblau (und anscheinend Indirubin) entsteht, wenn dann Eisenchlorid hinzugebracht wird.

Inula-Glycosid? Aus der frischen Wurzel von *Inula helenium* L. lässt sich nach SCHOONBROODT (374) durch Alkohol eine daraus in farblosen, regelmässigen sechseitigen Prismen krystallisirende, süss schmeckende Verbindung ausziehen, welche bei der Zersetzung durch Hitze Helenin liefert und anscheinend ein Glycosid ist.

Karakin. Aus den bitter schmeckenden und giftig wirkenden Karakabeeren (Früchten eines neuseeländischen Baumes, *Corynocarpus laevigata*) isolirte SKEY (375) diese krystallisirbare, stickstofffreie, anscheinend glycosidische Verbindung.

Die Kerne wurden zerstampft und mit kaltem Wasser ausgezogen, bis der mehligte Rückstand nicht mehr bitter schmeckte. Aus dem mit ein wenig Essigsäure versetzten und filtrirten Auszug nahm Thierkohle das Karakin auf, welches sich ihr durch siedenden Alkohol wieder entziehen liess.

Strahlig gruppirte, farblose, perlmutterglänzende Krystalle von sehr schwach saurer Reaktion, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sowie in Alkohol, Salzsäure, Ammoniak und Alkalien, unlöslich in Aether und Chloroform. Schmp. 100°. Mit heisser Schwefelsäure färbt sich das Karakin dunkel rosenroth. Es reducirt in der Wärme alkalische Kupferlösung.

Kellin. Aus dem Samen einer Umbellifere, *Ammi Wisnaga*, durch Mischen mit gelöschtem Kalk und Alkohol, Eintrocknen und Ausziehen mit Aether gewonnenes Glycosid (376). Feine, weisse, seidenglänzende Nadeln. In kaltem Wasser sehr schwer löslich. Brechenerregend und narkotisch.

Laurocerasin, s. Amygdalin (amorphes).

Limolin, $C_{26}H_{30}O_8$? (344), Bestandtheil der Apfelsinen- und Citronkerne. Vermuthlich ein Glycosid. Zuerst von BERNAYS (342) dargestellt.

Die zerstoßenen Kerne werden mit Weingeist ausgekocht. Das nach dem Abdestilliren des Weingeists auskrystallisirende Rohprodukt wird durch Schwefelkohlenstoff von Fett befreit und aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt (344), vergl. (343).

Farblose, glänzende Blättchen von bitterem Geschmack. Schmp. 275°. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Weingeist und Essigsäure, sowie auch in Alkalien. Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe.

Loganin, $C_{26}H_{36}O_{14}$ oder $C_{25}H_{34}O_{14}$ (?) (377), Bestandtheil der Pulpa, in welche die Samen von *Strychnos nux vomica* L. eingebettet sind. Durch Extrahiren mit einem Gemisch von Alkohol und Chloroform und Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen.

Farblose Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Chloroform und Aether, bei 215° schmelzend. Das Loganin giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine schön rothe Färbung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es sich in eine Glycose und »Loganetin.«

Die Pulpa enthält 4–5% Loganin. Kleine Mengen desselben kommen neben Strychnin und Brucin auch in dem Samen der Pflanze vor.

Lokaonsäure (Lokaïn), $C_{42}H_{48}O_{27}$ (378), färbender Bestandtheil des »Lokao« oder »Chinesisch-Grün«, eines Thonerde und kohlen-sauren Kalk enthaltenden Farblacks, der in China angeblich aus den Rinden verschiedener *Rhamnus*-Arten bereitet wird. Der Farbstoff wurde zuerst 1872 von CLOEZ und GIGNET (379) chemisch untersucht, welche ihn als »Lokaïn« bezeichneten und ihm die Formel $C_{38}H_{34}O_{17}$ beileigten. Von KAYSER (378) wurde die obige Zusammensetzung

für die von ihm eingehender untersuchte und »Lokaonsäure« genannte Verbindung gefunden.

Darstellung. Das Lokao, welches in kleinen, dünnen, blauen, grün und violett schillernden Scheiben in den Handel kommt, wird wiederholt mit einer concentrirten Lösung von kohlenurem Ammoniak ausgezogen, aus den vereinigten Auszügen durch Zusatz des doppelten Volumen Alkohol das Ammoniaksalz der Lokaonsäure als tiefblauer Niederschlag gefällt.

Dieses Salz wird durch wiederholtes Lösen in etwas ammoniakhaltigem Wasser und Fällen durch Alkohol gereinigt, worauf es beim Erkalten seiner verdampften Lösung sich in kleinen, bronceglänzenden Krystallen ausscheidet, die ein schwarzblaues Pulver geben (379, 378).

Durch Zusatz der erforderlichen Menge Oxalsäure zur Lösung des Ammoniaksalzes wird die freie Säure als tiefblauer, flockiger Niederschlag gefällt (378).

Die Säure bildet getrocknet eine pulverige, blauschwarze Masse, die durch Druck Metallglanz annimmt. Unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform und Benzol. Mit rein blauer Farbe löslich in Ammoniak und Alkalien. Durch Reductionsmittel, namentlich durch Schwefelwasserstoff, wird die blaue Farbe dieser Lösungen in eine blutrothe übergeführt, die dann aber an der Luft sehr bald in eine rein grüne übergeht. Die Säure ist zweibasisch.

Das Ammoniaksalz, $C_{42}H_{46}O_{27}(NH_4)_2$ (s. oben), verliert schon bei 40° einen Theil seines Ammoniaks und hinterlässt bei 100° das saure Salz, $C_{42}H_{47}O_{27}(NH_4)$, welches dem ersten Salz noch durchaus ähnlich und wie dieses in Wasser löslich ist. — Das Kaliumsalz, $C_{42}H_{46}O_{27}K_2$, aus dem Ammoniaksalz durch Zusatz von Kalilauge und Alkohol erhalten, ist ein dunkelblauer, pulveriger Niederschlag, nach dem Trocknen eine dunkelblaue Masse, die ein indigblaues, kupferglänzendes Pulver giebt. — Das Bariumsalz, $C_{42}H_{46}O_{27}Ba$, und das Bleisalz, $C_{42}H_{46}O_{27}Pb$, sind dunkelblaue Niederschläge, unlöslich in Wasser und Weingeist.

Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, zweckmäßig im Kohlenäurestrom, wird die Lokaonsäure in eine krystallisirbare, optisch inactive, alkalische Kupferlösung reducirende Glycose (Lokaose) und Lokansäure gespalten: $C_{42}H_{48}O_{27} = C_6H_{12}O_6 + C_{36}H_{36}O_{21}$.

Die Lokansäure (»Lokaëtin«, $C_{36}H_{36}O_{21}$ ($= C_{36}H_{34}O_{20} + H_2O?$)), wird bei jener Spaltung als grüne Ausscheidung erhalten, welche nach dem Wegwaschen der Schwefelsäure violett wird. Aus ihrer Lösung in Ammoniak wird sie durch Oxalsäure als blauviolettes Pulver gefällt. Unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform. Die Lösung in Alkalien ist violettblau, bei sehr starker Verdünnung rosenroth gefärbt. Die bei 100° getrocknete Säure verliert bei 120° 1 Mol. Wasser, ohne sich sonst zu verändern.

Ammoniaksalz, $C_{36}H_{35}O_{21} \cdot NH_4$. Durch Alkohol als blauvioletter, flockiger Niederschlag fällbar, der zu einer kupferglänzenden Masse eintrocknet. Das zweibasische Salz konnte nicht dargestellt werden. — Bariumsalz, $C_{36}H_{34}O_{21}Ba$. Unlöslicher, blauer, flockiger, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag. — Bleisalz, $C_{36}H_{34}O_{21}Pb$. Blauer Niederschlag.

Die Lokansäure wird, wie die Lokaonsäure, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder anderen Reductionsmitteln auf ihre alkalischen Lösungen leicht reducirt, wobei diese Lösungen sich blutroth färben. Die entstehenden Produkte sind sehr leicht veränderlich und konnten deshalb nicht isolirt werden. Concentrirte Schwefelsäure löst die Lokansäure mit kirschrother Farbe. Durch Eingiessen in Wasser wird dann eine braunrothe, flockige Substanz gefällt, die durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt werden kann und dann ein rothbraunes Pulver von der Zusammensetzung $C_{36}H_{26}O_{16}$ bildet.

Wird Lokansäure mit 50proc. Kalilauge bis fast zum Sieden erhitzt, so spaltet sie sich in Phloroglucin und »Delokansäure«: $C_{36}H_{36}O_{21} = C_6H_6O_3 + 2C_{15}H_9O_6 + 6H_2O$.

Die Delokansäure, $C_{15}H_9O_6$, wird aus der verdünnten alkalischen Lösung durch Salzsäure als brauner, flockiger Niederschlag gefällt. Sie ist löslich in siedendem Alkohol. Alkalien lösen sie mit kirschbrauner Farbe.

Beim Erhitzen der Lokansäure mit verdünnter Salpetersäure entsteht u. a. Nitrophloroglucin (378).

Lupinin, $C_{29}H_{32}O_{16} + 7H_2O?$. Mit diesem Namen wird nicht nur eins der Lupinenalkaloide, sondern auch ein Glycosid bezeichnet, welches SCHULZE und BARBIERI (380) zuerst neben Asparagin aus Lupinenkeimlingen und dann reichlicher aus der ganzen Lupinenpflanze isolirten.

Die getrockneten Pflanzen werden in der Wärme mit 50% Weingeist ausgezogen, worauf man mit Bleisig füllt und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der stark verdünnten und heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das Lupinin ab.

Gelblich weisse, fein krystallinische Masse, selbst in heissem Wasser und in Weingeist schwer löslich. Von Ammoniak und Alkalien wird das Lupinin mit tiefgelber Farbe gelöst, durch Säuren wieder in sehr kleinen, gelben Nadeln gefällt.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren, langsam schon durch Kochen mit Wasser, wird das Lupinin in Lupigenin und eine gährungsfähige, rechtsdrehende, alkalische Kupferlösung reducirende Glycose (Dextrose?) gespalten: $C_{29}H_{32}O_{16} + 2H_2O = C_{17}H_{12}O_6 + 2C_6H_{12}O_6$.

Das Lupigenin, $C_{17}H_{12}O_6?$, ist selbst in siedendem Wasser unlöslich, schwer löslich in Weingeist, leicht mit gelber Farbe in Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, auf Zusatz von Salpetersäure sehr intensiv gelbrother Farbe. Beim Erhitzen schmilzt das Lupigenin und sublimirt theilweise unzersetzt in blasseigen Krystallfittern.

$C_{17}H_{11}O_6 \cdot NH_4$ scheidet sich beim Verdunsten der ammoniakalischen Lupigeninlösung über Schwefelsäure als citronengelbes Krystallpulver ab. Schwer löslich in Wasser, leicht in überschüssigem Ammoniak.

Lycopodienbitter. Der aus *Lycopodium chamaecyparissus* isolirte, in feinen, leicht löslichen Nadeln krystallisirende Bitterstoff scheint ein Glycosid zu sein. Seine Lösung reducirt nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die alkalische Kupferlösung (381).

Matezit, $C_{10}H_{20}O_9$ (382). Bestandtheil des porösen Kautschuks von Madagaskar. Krystallwarzen, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, bei 181° schmelzend, bei 200–210° sublimirbar.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff entsteht Methyljodid und eine der Dambose sehr ähnliche Zuckerart, $C_9H_{18}O_9$, die Mitezodambose, als deren Methyläther also der Matezit zu betrachten ist.

Megarrhizin. Ein in der Wurzel von *Megarrhiza californica* gefundenes Glycosid (383).

Melanthin, $C_{20}H_{33}O_7?$. Glycosid aus den Samen von *Nigella sativa* L. (384). Aus Alkohol in Nadeln krystallisirbar, fast unlöslich in Wasser und Aether.

Durch Kochen mit einprocentiger Salzsäure wird es in Glycose und eine harzige Verbindung (>Melanthinigenin<) gespalten.

Menyanthin, $C_{30}H_{46}O_{11}?$. Bitterstoff von *Menyanthes trifoliata* L. (385, 386). vergl. (387).

Der möglichst concentrirte, wässrige Auszug des getrockneten Bitterklee wird durch Digestion mit gekörnter Knochenkohle entbittert, die Kohle mit Wasser gewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht. Das alkoholische Extract wird mit Aether ausgezogen, dann in Wasser

gelöst und durch Gerbsäure gefällt. Den Niederschlag trocknet man mit Bleiweiss ein, zieht mit Alkohol aus, entfärbt den Auszug mit Knochenkohle, verdunstet und fällt die wässrige Lösung nochmals mit Gerbsäure u. s. w. (386).

Amorphe, gelbliche, terpenartige Masse, die über Schwefelsäure allmählich fest wird, dann bei 60—65° zu erweichen beginnt und bei 115° dünnflüssig ist. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Menyanthin in eine gährungsfähige Glycose und Menyanthol ($C_6H_8O?$), ein farbloses, schwer flüchtiges, nach bitteren Mandeln riechendes Oel, welches in der Kalischmelze und auch schon an der Luft zu einer krystallinischen, sublimirbaren Säure oxydirt wird.

Morindin. Dieser Farbstoff der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* S. wurde zuerst 1848 von ANDERSON aufgefunden, der ihm die Zusammensetzung $C_{28}H_{30}O_{15}$ und seinem Spaltungsprodukt, dem »Morindon«, die Zusammensetzung $C_{28}H_{20}O_{10}$ zuschrieb (388). ROCHLEDER (390) vermuthete, dass das Morindin identisch sei mit der Ruberythrinssäure und das Morindon mit dem Alizarin. STENHOUSE (391) glaubte Letzteres nachgewiesen zu haben. STEIN (389) hat aber dem gegenüber die Eigenartigkeit des Morindins und die Verschiedenheit des Morindons vom Alizarin constatirt. Für das Morindon fand er die Formel $C_{14}H_8O_3$.

Darstellung. Aus dem heiss filtrirten alkoholischen Auszug der Rinde scheidet sich beim Erkalten das Morindin, gemengt mit einem rothen Farbstoff, ab. Durch Umkrystallisiren aus 50 proc. dann aus stärkerem, salzsäurehaltigem Alkohol wird es gereinigt.

Feine, seideglänzende, schwefelgelbe Nadeln, leicht löslich in siedendem Wasser, aus welchem sich die Verbindung beim Erkalten als Gallerte abscheidet, leicht löslich in heissem Weingeist, unlöslich in Aether. Alkalien lösen mit orangerother Farbe. Durch Baryt- oder Kalkwasser wird die wässrige Lösung roth, durch Alaun röthlich, durch Bleiessig scharlachroth gefällt. Das Morindin schmilzt bei 245° und giebt schon unterhalb dieser Temperatur ein krystallinisches Sublimat von Morindon (388). Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Morindon und einen nicht krystallisirbaren, alkalische Kupferlösung reducirenden Zucker gespalten (389).

Morindon, $C_{14}H_8O_3$? Rothgelbe, mikroskopische Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauer, erst nach Stunden in Purpurroth und schliesslich in Gelbroth übergehender Farbe. Die Lösung in Alkalien ist intensiv violett gefärbt. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht keine Phtalsäure, sondern nur Oxalsäure.

Murrayin, $C_{18}H_{22}O_{10}$. Von DE VRIJ aus den Blüten von *Murraya exotica* L., einer südasiatischen Aurantiee, dargestelltes, von BLAS (341) untersuchtes Glycosid.

Darstellung. Der Verdampfungsrückstand der wässrigen Abkochung der Blumenblätter wird durch kaltes Wasser von leicht löslichen Substanzen befreit und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der Lösung fällt man durch Bleizucker Murrayetin, verdunstet das entbleite Filtrat und krystallisirt das zurückbleibende Murrayin aus siedendem Weingeist um.

Aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, weisses Pulver von schwach bitterem Geschmack, bei 170° schmelzend, wenig löslich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wässrige Lösungen von Alkalien, kohlen-sauren Alkalien und alkalischen Erden lösen es leicht. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Glycose und Murrayetin gespalten: $C_{18}H_{22}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{12}O_5$.

Murrayetin, $C_{12}H_{12}O_5$. Aus kleinen Nadeln bestehende lockere, weisse Masse ohne Geruch und Geschmack, bei etwa 110° schmelzend und theilweise unzersetz sublimirbar. Wenig löslich in kaltem, reichlich in siedendem Wasser und Weingeist, schwieriger in Aether, leicht

in Alkalien. Alle Lösungen fluoresciren blau. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blaugrün. Essigsäures Blei fällt sie gelb.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$. Das Kaliumsalz dieser Säure ist in dem Samen vom schwarzen Senf (*Sinapis nigra* L.) enthalten. Es wurde darin 1840 von BUSSY (392) entdeckt und als diejenige Substanz erkannt, aus welcher durch Einwirkung des Myrosins, eines emulsinartig wirkenden Ferments, welches sowohl im schwarzen, wie namentlich im weissen Senf vorkommt, das flüchtige Senföl (Allylsulfocarbonylamin) entsteht, wenn das Senfmehl mit Wasser zusammengebracht wird. LUDWIG und LANGE (396) wiesen nach, dass bei dieser Einwirkung von Myrosin auf myronsaures Kalium zugleich Traubenzucker und schwefel-saures Kalium entstehen. Sie legten dem myronsauren Kalium die Zusammensetzung $C_{10}H_{19}KNS_2O_{9\frac{1}{2}}$ bei. WILL und KÖRNER (394) stellten die Formel $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}$ fest und deuteten die Spaltung des Salzes durch die Gleichung $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = C_3H_5 \cdot NCS + C_6H_{12}O_6 + SO_4KH$. Myronsaures Kalium ist auch in den Samen von *Brassica napus* und *B. rapa* nachgewiesen (393). Nach einer Angabe von WINCKLER (395) soll es auch im Meerrettig enthalten sein. (Der weisse Senf enthält keine Myronsäure, sondern ein andres Glycosid, das Sinalbin.)

Darstellung. 1 Kilo des gepulverten, aber nicht entölten Senfsamens wird mit $1\frac{1}{2}$ Kilo 80—85 proc. Weingeist gekocht, bis etwa 250 Grm. Alkohol überdestillirt sind. Man presst heiss aus und zieht den Rückstand noch einmal aus. Der jetzt gebliebene, im Wasserbade scharf getrocknete und zerriebene Presskuchen wird 12 Stunden lang mit seinem dreifachen Gewicht kalten Wassers macerirt und der abgepresste Rückstand nochmals mit seinem doppelten Volumen kalten Wassers ausgezogen. Die vereinigten wässrigen Auszüge verdampft man unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Barium zum Syrup und kocht diesen mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Kilo, dann nochmals mit 1 Kilo 85 proc. Weingeist aus. Von den nach 24 Stunden filtrirten Auszügen wird der Alkohol abdestillirt und der filtrirte Destillationsrückstand auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Die nach mehreren Tagen gebildete Krystallmasse rührt man mit 75 proc. Weingeist an, presst sie ab und krystallisirt sie noch einige Male aus siedendem 84—90 proc. Weingeist um.

Aus 1 Kilo Senfsamen werden so 5—6 Grm. myronsaures Kalium erhalten (394).

Das myronsaure Kalium, $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}$ (*sinigrin*) (397), krystallisirt aus Wasser in kurzen rhombischen Prismen, aus Weingeist in wawellitartig gruppirten, seideglänzenden Nadeln von kühlend bitterem Geschmack und neutraler Reaction. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist, fast unlöslich in absolutem Alkohol, ganz unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Mit Myrosin oder einem frisch bereiteten wässrigen Auszug des weissen Senfsamen zusammengebracht, spaltet sich das Salz in Allylsenföl, saures schwefelsaures Kalium und gewöhnliche Dextrose. Durch Emulsin, Hefe oder Speichel wird diese Spaltung nicht hervorgerufen. In concentrirter Salzsäure löst sich das Kaliumsalz unter Bildung von Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff, worauf die Flüssigkeit Zucker, Schwefelsäure und Ammoniak, aber kein Allylamin enthält. Mit wenig Barytwasser gekocht liefert das Kaliumsalz schwefelsaures Barium und Senföl, erwärmt man hingegen seine Lösung mit überschüssigem Barytwasser, so entsteht neben dem schwefelsauren Barium nicht Senföl, sondern das lösliche Bariumsalz einer durch Bleisalze fällbaren Säure, deren Salze in neutraler Lösung leicht in Zucker und Senföl, in alkalischer Lösung in Zucker, Schwefelmetal und anscheinend Allylcyanid zerfallen.

Kalilauge (spec. Gew. 1.28) wirkt auf trocknes myronsaures Kalium unter

starker Selbsterhitzung ein; es entsteht zunächst Senföl, dann auch Allylcyamid, neben Ammoniak, Schwefelsäure und Zucker. Bei tagelangem Erhitzen des Kaliumsalzes mit Wasser auf 110—120° wird kein Senföl, sondern neben freiem Schwefel Allylcyamid gebildet. Salpetersaures Silber erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes nach einigen Minuten unter Freiwerden von Salpetersäure einen weissen, käsigen Niederschlag von $C_4H_5NS_2O_4Ag_2 : C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} + 2NO_3Ag = C_4H_5NS_2O_4Ag_2 + C_6H_{12}O_6 + NO_3K + NO_3H$. Diese Silberverbindung zersetzt sich beim Erhitzen für sich oder mit Wasser unter reichlicher Entwicklung von Senföl (und Allylcyamid) und Hinterlassung von schwefelsaurem Silber (und Schwefelsilber) (394).

Myronsaures Barium, $(C_{10}H_{18}NS_2O_{10})_2Ba$, wurde durch Ausfällung einer concentrirten Lösung des Kaliumsalzes mit Weinsäure und Sättigen des Filtrats mit kohlensaurem Barium gewonnen. Leicht lösliche Tafeln.

Basisches Bleisalz von nicht constanter Zusammensetzung wird aus dem Kaliumsalz durch essigsäures Blei und Ammoniak als ein gelblich weisser, amorpher, in Essigsäure leicht löslicher Niederschlag gefäلت.

Die freie Myronsäure hat man sowohl aus dem Bariumsalz (392), wie aus dem Bleisalz (394) abzuschneiden versucht. Man erhält indess die Säure, welche BUSSY als syrupdicke Flüssigkeit beschrieb, stets mit ihren Zersetzungsprodukten, Zucker und Schwefelsäure, verunreinigt.

Naringin, $C_{23}H_{26}O_{12} + 4H_2O$ (339), oder $C_{23}H_{28}O_{12} + 5H_2O$ (355). Fast in allen Theilen, namentlich aber in den entwickelten Blüten einer auf Java angepflanzten Orange, *Citrus decumana* L., enthaltenes Glycosid; 1857 von DE VRIJ (337) isolirt und zunächst für identisch mit dem Hesperidin gehalten, von HOFFMANN, der es näher untersuchte, anfangs als Aurantiin (339), später nach dem Sanskritausdruck für die Orange (*Naringi*) als Naringin bezeichnet (340). Es steht dem in anderen *Citrus*-Arten enthaltenen Hesperidin chemisch nahe.

Darstellung. Bei der Gewinnung des ätherischen Oels der Blüten krystallisirt das Naringin beim Erkalten des wässrigen Destillationsrückstandes heraus. Durch Lösen in siedendem Wasser, Entfernung der färbenden Stoffe durch etwas Bleizucker und Umkrystallisiren aus Wasser, Weingeist oder heisser Essigsäure kann es gereinigt werden. Vergl. auch (355). Die ganz entfalteten (getrockneten) Blüten enthalten ungefähr 2% Naringin, die noch unentwickelten sehr viel weniger.

Schiefe, rhombische Prismen von gelblicher Farbe oder fast weisse, lockere, krystallinische Masse von rein bitterem Geschmack, in etwa 300 Thln. kaltem Wasser, in allen Verhältnissen in siedendem Wasser, sehr leicht auch in heissem Alkohol und in Eisessig löslich, dagegen nicht in Aether, Chloroform und Benzol. Linksdrehend (α_D) = 64·57°. Es beginnt bei 118° in seinem Krystallwasser zu schmelzen. Nach dem Entwässern schmilzt es bei 171°. Eisenchlorid färbt selbst sehr verdünnte Lösungen braunroth. In Alkalien oder Ammoniak löst sich das Naringin mit intensiv gelbrother Farbe und wird durch Säuren, auch durch Kohlensäure, wieder krystallinisch gefällt. Natriumamalgam führt das Naringin wie das Hesperidin in einen Farbstoff über, der durch Salzsäure gefällt wird und mit Alkohol eine prachtvoll rothe, bläulich fluorescirende Lösung giebt.

Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird das Naringin in Isodulcit und Naringenin gespalten (338, 355).

Naringenin, $C_{17}H_{14}O_6$ (355), krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden, geruch- und geschmacklosen Nadeln, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wässrige Alkalien und Ammoniak lösen es leicht. Aus diesen gelben Lösungen wird es schon durch Kohlensäure wieder gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, später in Roth übergehender Farbe. Beim Kochen mit Natriumamalgam und Wasser entsteht derselbe rothe Farbstoff, wie aus dem Naringin.

Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird das Naringenin in Naringensäure und Phloroglucin gespalten: $C_{17}H_{14}O_6 + H_2O = C_{11}H_{10}O_4 + C_6H_6O_3$ (ganz analog der Spaltung des Hesperetins in Hesperetinsäure und Phloroglucin).

Naringensäure, $C_{11}H_{10}O_4$. Farblose Krystalle, bei 207° unter Zersetzung schmelzend, leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Benzol und kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. Eisenchlorid färbt ihre Lösung gelbroth. Sie zeigt das Verhalten einer Phenolsäure. In methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd erhitzt liefert sie den Methyl ester einer Methylnaringensäure. Die daraus durch Verseifung gewonnene Methylnaringensäure bildet glasglänzende, bei 169° schmelzende Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. Natriumamalgam führt sie in eine bei 127° schmelzende, hydrirte Säure über (355).

Oleander-Glycoside. Nach SCHMIEDEBERG (399) soll das von LUKOWSKY aus den Blättern von *Nerium Oleander* L. dargestellte Oleandrin (Bd. I, pag. 326) kein Alkaloid, sondern ein Glycosid sein und in den Oleanderblättern von zwei andern Glycosiden, dem Neriin und dem Nerianthin begleitet werden.

SCHMIEDEBERG's Oleandrin zerfällt beim Kochen mit sehr verdünnten Säuren in Glycose und einen gelben, harzartigen, in Wasser wenig löslichen Körper, der die Reactionen des Digitaliresins zeigt und beim Kochen mit concentrirten Säuren sich in ein gelbbraunes, unwirksames Harz verwandelt.

Das Neriin gleicht in seinen Eigenschaften und in denen seiner Spaltungsprodukte durchaus dem Digitalin, mit dem es wahrscheinlich identisch ist.

Das Nerianthin ist aus ätherhaltigem Wasser krystallisirbar. Es giebt mit Bromkalium und Schwefelsäure die Digitalinreaction und spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glycose und einen krystallinischen Körper (Nerianthogenin), der ebenfalls jene Reaction zeigt.

Neriodorin und Neriodorein, zwei aus den Blättern von *Nerium odorum* gewonnene Glycoside (400), sind wahrscheinlich identisch mit Oleandrin und Neriin (399).

Ononin, $C_{30}H_{34}O_{13}$. In der Wurzel von *Ononis spinosa* L. enthaltenes Glycosid. Von REINSCH (401) entdeckt, von HIASIWETZ (402) näher untersucht. Letzterer fand die Formel $C_{31}H_{34}O_{13\frac{1}{2}}$, welche LIMPRICHT durch die obige ersetzte.

Darstellung. Die wässrige Abkochung der getrockneten Wurzel wird mit Bleizucker ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Schwefelblei, mit welchem sich das Ononin niederschlägt, nach raschem Trocknen mit starkem Alkohol ausgekocht. Aus der concentrirten weingeistigen Lösung scheidet sich das Ononin in gelben, warzigen Massen ab, welche man mit kaltem Weingeist wäscht und aus heissem unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt (402).

Kleine, farblose Nadeln oder Blättchen, ohne Geschmack, unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Aether, langsam, aber ziemlich reichlich löslich in siedendem Alkohol. Das Ononin schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 235° . Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rothgelber Farbe gelöst, die nach einiger Zeit in Kirschroth, auf Zusatz von etwas Braunstein sofort in Carminroth übergeht.

Durch Eisenchlorid werden Lösungen des Ononins nicht gefärbt. Nur basisch essigsäures Blei erzeugt einen Niederschlag. Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Ononin zu Oxalsäure.

Beim Kochen mit wässriger Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Ononin in Glycose und Formonetin: $C_{30}H_{34}O_{13} = C_{24}H_{29}O_7 + C_6H_{12}O_6$. Beim Kochen mit Kalilauge, oder besser mit Barytwasser, wird es gelöst und dabei in Onospin und Ameisensäure gespalten: $C_{30}H_{34}O_{13} + H_2O = C_{29}H_{34}O_{12} + CH_2O_2$.

Onospin, $C_{29}H_{34}O_{12}$. Durch die anhaltend gekochte Lösung des Ononins in Barytwasser wird Kohlensäure geleitet und das gefällte kohlen saure Barium mit Wasser ausgekocht. Das heisse Filtrat trübt sich zunächst milchig beim Erkalten und erstarrt dann zu einem Brei schuppiger Krystalle, die aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden.

Das Onospin krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Tafeln, aus Alkohol in strahlig vereinigten Prismen. In kaltem Wasser und in Aether ist es kaum löslich. Alkalien lösen es. Es schmilzt bei 162°, zersetzt sich über 200° und giebt ein geringes Sublimat. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt und durch Bleiessig gefällt. Mit Schwefelsäure und Braunstein färbt es sich roth. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Ononetin und Glycose: $C_{25}H_{34}O_{12} = C_{23}H_{22}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

Formonetin, $C_{24}H_{22}O_7$. Ononin wird mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Umschwenken gekocht, der abgesetzene Krystallbrei mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine Krystalle, fast unlöslich in Wasser und Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure und Braunstein färbt sich das Formonetin schön violett. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Alkalien lösen das Formonetin auf. Beim Kochen dieser Lösung wird dasselbe in Ononetin und Ameisensäure gespalten: $C_{24}H_{22}O_7 + H_2O = C_{23}H_{22}O_6 + CH_2O_2$.

Ononetin, $C_{23}H_{22}O_6$. Onospin wird in dem zehnfachen Gewicht siedenden Wassers gelöst, verdünnte Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung hinzuge tropft und die Flüssigkeit anhaltend im Wasserbade erhitzt, wobei sich das Ononetin in Oeltropfen ausscheidet, die beim Erkalten erstarren. Durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist erhält man es in strahlig vereinigten, langen, spröden Prismen, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether. Von Alkalien wird es leicht gelöst. Schmp. 120°. Nicht sublimirbar. Seine ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelgrün. Mit Schwefelsäure und Braunstein giebt es eine rothe Färbung.

Ononid nannte REINSCH (401) ein das Ononin begleitendes zweites, dem Glycyrrhizin sehr ähnliches Glycosid. Nach HLASIWETZ (402) war dasselbe wahrscheinlich ein theilweise zersetztes Glycyrrhizin.

Paridin. Von WALZ (403) in *Paris quadrifolia* L., besonders in der Wurzel dieser Pflanze aufgefundenes Glycosid, welches auch aus dem dasselbe begleitenden »Paristypnin« (405) als erstes Spaltungsprodukt erhalten werden soll.

DELFFS (406) fand die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_{3\frac{1}{2}} + H_2O$, wonach WALZ (405) dem Paridin die Formel $C_{15}H_{26}O_{14}$ beilegte.

Darstellung, s. (404).

Das Paridin krystallisirt beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung in seideglänzenden, büschelig vereinigten Nadeln von kratzendem, nicht bitterem Geschmack. Wenig löslich in Wasser, kaum in Aether. Beim Kochen seiner mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung spaltet es sich in Zucker und eine weiche, schmelzbare, in Schwefelsäure mit rother Farbe lösliche Substanz, das »Paridol« ($C_{26}H_{46}O_9$?).

Das Paristypnin (405), $C_{33}H_{64}O_{14}$?, wurde aus den Mutterlaugen des Paridins durch Fällen mit Gerbsäure und Zerlegen des Niederschlags durch Bleioxyd als leicht lösliches, amorphes, bitter schmeckendes, gelblich weisses Pulver erhalten. Es soll durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zunächst in Zucker und Paridin gespalten werden.

Parillin. (Smilacin. Sarsaparill-Saponin.) Dem Saponin ähnliches Glycosid der Sarsaparillwurzel (der Wurzel verschiedener *Smilax*-Arten), 1824 von PALLOTTA (407) aufgefunden, seitdem von zahlreichen Beobachtern (408—414), in neuerer Zeit namentlich von FLÜCKIGER (415) untersucht.

Die Analysen des Parillins haben bisher zu keinen bestimmten Resultaten geführt. FLÜCKIGER hält die Formel $C_{40}H_{70}O_8 + xH_2O$ für möglich, bei welcher die Spaltung in Zucker und Parigenin unter Wasserverlust nach der Gleichung $C_{40}H_{70}O_8 = 2C_6H_{12}O_6 + C_28H_{42}O_4 + 2H_2O$ verlaufen soll.

Darstellung. Die zerschnittene und zerquetschte Sarsaparillwurzel wird mehrmals mit warmem Weingeist (spec. Gew. 0·835) ausgezogen. Den bis auf $\frac{1}{2}$ vom Gewicht der Wurzel concentrirten Auszug versetzt man mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Wasser, worauf allmählich das rohe Parillin sich abscheidet. Es wird mit verdünntem Weingeist gewaschen und aus siedendem (vom spec. Gew. 0·970) krystallisirt.

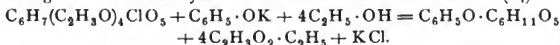
Feine Nadeln oder warzenförmig vereinigte Blättchen, kaum löslich in kaltem, löslich aber in etwa 20 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich auch in siedendem Weingeist, besonders in solchem vom spec. Gew. 0·830—0·855, ebenfalls in warmem Chloroform, aber unlöslich in Aether. Auch von wässrigen Alkalien und verdünnten Säuren wird das Parillin gelöst. Seine wässrige Lösung schmeckt scharf und bitter, während das trockne Parillin fast geschmacklos ist. Optisch inactiv. Das lufttrockene Glycosid verliert bei 100° 6—12% Wasser, sintert bei 140° zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, durch Anziehen von Wasser in Roth übergehender Farbe. Alkalische Kupferlösung wird beim Erhitzen allmählich reducirt.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:10), wobei eine grüne Fluorescenz auftritt, wird das Parillin in eine krystallisirbare Glycose und ein unlösliches, in Flocken sich ausscheidendes Produkt gespalten, welches »Parigenin« genannt ist.

Dieses Parigenin ist dem Sapogenin und dem Cyclamiretin ähnlich. Es liefert in der Kalischmelze keine aromatische Substanzen (415).

Pfeilgift-Glycosid. Aus einem afrikanischen Pfeilgift wurde ein dem Digitalin ähnliches und in ähnlicher Weise giftig wirkendes, amorphes Glycosid isolirt, welches sich nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst, durch Kochen mit verdünnten Säuren in eine dem Digitaliresin ähnlich wirkende, harzartige Substanz verwandelt wird (416).

Phenol-Glycosid, $C_6H_5O \cdot C_6H_{11}O_5$. Künstliches Glycosid, erhalten durch Einwirkung von Acetochlorhydrase auf alkoholisches Phenolkalium (14):



Es löst sich leicht, namentlich in heissem Wasser, woraus es in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt, die bei 171—172° schmelzen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren, oder durch Erwärmen seiner Lösung mit Emulsin auf 40° wird es in Phenol und Dextrose gespalten.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium liefert das Phenolglycosid ein aus heissem Alkohol in langen glänzenden Nadeln krystallisirendes Tetracetylderivat, $C_6H_5O \cdot C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5$ (364).

Phillyrin, $C_{27}H_{34}O_{11} + xH_2O$. In der Rinde, weniger in den Blättern verschiedener Arten der Steinlinde: *Phillyrea latifolia* L., *Ph. angustifolia* L. und *Ph. media* L. enthalten. 1836 von CARBONCINI (417) entdeckt, später von BERTAGNINI (418, 419) näher untersucht.

Darstellung. Die wässrige Abkochung der Rinde wird mit Bleioxyd oder gelöchtem Kalk ausgefällt, das Filtrat zur Krystallisation eingedampft und das rohe Glycosid aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt (418, vergl. 417).

Das Phillyrin krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Weingeist in kleinen weissen, silberglänzenden Schuppen mit wechselndem Wassergehalt, schmilzt entwässert bei 160°, löst sich leicht in siedendem, aber erst in 1300 Thln. kaltem Wasser, leicht in heissem Weingeist, nicht in Aether. Metallsalze fallen die Lösungen nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe. Chlor und Brom erzeugen Substitutionsprodukte.

Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Phillyrin in Glycose und Phillygenin gespalten: $C_{27}H_{34}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{21}H_{24}O_6$. Mit Emulsin oder Hefe tritt diese Spaltung nicht ein, wohl aber bei der Milchsäuregährung.

Phillygenin, $C_{21}H_{24}O_6$, scheidet sich bei jener Spaltung in der Hitze als weiches Harz

aus. In Aether ist es leicht löslich und wird daraus in weissen, perlgänzenden Krystallen erhalten. Von Wasser wird es nur sehr wenig gelöst, leichter von Alkohol, ebenfalls von Ammoniak und wässrigen Alkalien. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich amaranthroth.

Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$. Dieses Glycosid findet sich in der Rinde des Apfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbaumes, besonders in der Wurzelrinde. und zwar am reichlichsten in derjenigen des Apfeibaumes (421). In geringerer Menge kommt es auch in den Blättern des Apfelbaumes vor (421). Es wurde 1835 von DE KONINCK entdeckt und als Mittel gegen Wechselfieber empfohlen (420). STAS (423) erkannte es als Glycosid nachdem DE KONINCK eine Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure vergeblich versucht hatte. Das aus den Apfelbaumblättern isolirte Phloridzin ist für verschieden von dem der Wurzelrinde gehalten und als »Isophloridzin« bezeichnet worden (424), bis man die Identität erkannte (425, 426).

Die Analysen des Phloridzins haben zur Aufstellung sehr verschiedener Formeln geführt $C_8H_8O_2$ (422), $C_{14}H_{18}O_9$ (420), $C_{22}H_{26}O_{13} + 3H_2O$ (423), $C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$ (427), $C_{21}H_{26}O_{10} + 2H_2O$ (428). Die oben gegebene Formel wurde zuerst (mit $1\frac{1}{2}H_2O$) von LIEBIG (429), dann (mit $2H_2O$) von STRECKER (430) aus vorliegenden Analysen abgeleitet. Sie wird seitdem ziemlich allgemein angenommen, ohne übrigens völlig sicher zu sein. LOEWE leitete aus seiner Analyse die Formel $C_{22}H_{26}O_{12} + 2H_2O$ ab (431).

Darstellung. Man zieht die Wurzelrinde des Apfelbaumes bei 50—60° mit schwachem Weingeist aus und destillirt von dem Auszug den Alkohol ab, worauf beim Erkalten des Rückstandes das Phloridzin krystallisirt. Es wird durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt (423, vergl. 420, 432).

Das aus Wasser krystallisirte Phloridzin bildet weisse, seideglänzende, flache Nadeln von süsslichem, darauf schwach bitterem Geschmack. Spec. Gew. 1.4298 bei 19°. Es verliert bei 100° sein Krystallwasser, schmilzt dann bei 110° zu einer halbflüssigen, durchscheinenden Masse, die bei weiterem Erhitzen unter Zersetzung in Phloretin und Glycosan wieder fest, porcellanartig wird, um bei 170—171° zum zweiten Male zu einer klaren, gelben Flüssigkeit zu schmelzen (433). Das Phloridzin löst sich in allen Verhältnissen in siedendem Wasser, dagegen erst in etwa 1000 Thl. kaltem Wasser, leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether. Seine Lösungen reagiren neutral. Sie sind linksdrehend (434—436); $(\alpha)_D^{15} = -49.40 + 2.41 \cdot p$ bei 15° für eine Lösung von p -Grm. krystallisirtem Phloridzin in 100 Cbcm. 97 proc. Alkohol (435).

Von Ammoniak und wässrigen Alkalien wird das Phloridzin schon in der Kälte leicht gelöst (420). Die Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme rothbraun, wobei sich ausser dem färbenden Stoff Kohlensäure und Essigsäure bilden. In der ammoniakalischen Lösung bildet sich an der Luft Phloridzein (423). Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Phloridzin heftig unter Bildung von Kohlensäure, Oxalsäure und Nitrophloretin, welchem STAS den jetzt für eine andere Substanz gebräuchlichen Namen »Phloretinsäure« beilegte (423). Durch Brom wird das mit Aether übergossene Phloridzin in Tetrabromphloretin übergeführt (439).

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure spaltet sich das Phloridzin in Phloretin und eine Glycose: $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6$ (423). Dieselbe Spaltung wird auch schon durch tagelanges Erhitzen mit reinem Wasser auf 110° bewirkt (431). Dagegen wirkt Emulsin nicht spaltend.

Die Glycose aus Phloridzin (»Phlorose«) ist rechtsdrehend, krystallisirbar, aber verschieden von der gewöhnlichen Dextrose (435).

Eisenchlorid färbt die wässrige Phloridzinlösung dunkel braunroth (420). Mit molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure giebt das Phloridzin eine dunkelblaue Färbung (440).

Krystallisirtes Phloridzin nimmt 3 Mol. Ammoniakgas auf, verflüssigt sich dabei und erstarrt nach der Sättigung zu einer farblosen Verbindung, die sich an feuchter Luft unter Sauerstoffaufnahme und Bildung von Phloridein gelb, roth und endlich blau färbt (423).

Verbindungen mit Basen: $2C_{21}H_{24}O_{10} \cdot 3CaO + H_2O(?)$ Gelbe, krystallinische Masse, leicht löslich in Wasser, fällbar durch Alkohol. — $4C_{21}H_{24}O_{10} \cdot 5BaO(?)$. Durch Fällung mit Bariumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung erhalten. — $C_{21}H_{24}O_{10} \cdot 3PbO$ entsteht durch Fällung wässriger Phloridzinlösung mit basisch essigsäurem Blei (423), vergl. (429).

Acetylphloridzin, $C_{21}H_{22}(C_2H_3O)O_{10} + 2H_2O$, entsteht in der Kälte aus Essigsäureanhydrid und entwässertem Phloridzin (437). Aus Wasser in kleinen Nadeln krystallisirbar. Wenig löslich in Aether. Beim Erhitzen der mit Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung entstehen Glycose, Phloretin und Essigäther.

Triacetylphloridzin, $C_{21}H_{21}(C_2H_3O)_3O_{10} + xH_2O$. Durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids bei 70° erhalten (437).

Pentacetylphloridzin, $C_{21}H_{19}(C_2H_3O)_5O_{10} + H_2O$, entsteht beim Kochen des Glycosids mit dem Essigsäureanhydrid. Fast unlöslich in Wasser, viel leichter löslich in Aether und Alkohol (437).

Tribenzoylphloridzin, $C_{21}H_{21}(C_7H_5O)_3O_{10}$. Durch Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 80° als weisses, in Alkohol und Aether lösliches Pulver erhalten (437).

Phloridzinanilid, $C_{21}H_{22}O_8(NH \cdot C_6H_5)_2$, wird erhalten durch Erhitzen von Phloridzin mit Anilin auf 150—200°, Fälln mit sehr verdünnter Salzsäure und wiederholtes Fälln aus alkoholischer Lösung durch angesäuertes Wasser. Gelbes Pulver. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert es als braune Pulver ein Monacetyl- und ein Triacetylderivat (437).

Rufin, $C_{21}H_{20}O_8$. Erhitzt man Phloridzin auf 200—235°, so entsteht eine in der Kälte spröde, in Alkalien lösliche, harzartige Masse von schön rother Farbe (423), welche von MULDER »Rufin« genannt und von SCHIFF (437) als das »Caramel des Phloridzins« betrachtet wurde.

Phloridzein, $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$, (423). Produkt der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Phloridzin: $C_{21}H_{24}O_{10} + 2NH_3 + O_3 = C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. Rothe, amorphe Masse, leicht löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Ammoniak eine blaue, leicht lösliche, nicht krystallisirbare Verbindung, aus deren Lösung Metallsalze blaue Niederschläge fällen. Reduktionsmittel zerstören die blaue Färbung, die an der Luft wiederkehrt.

Phloretin, $C_{15}H_{14}O_5$. Spaltungsprodukt des Phloridzins (423) (s. oben). Es scheint auch fertig in der Wurzelrinde des Apfelbaums vorzukommen (441).

Darstellung. Je 20 Grm. Phloridzin löst man in 140 Grm. fast siedendem Wasser, fügt 50 Grm. heisser, 20 proc. Schwefelsäure hinzu und erhält die Mischung nahe unter Siedhitze. Nach wenigen Minuten geseht sie zu einem Krystallbrei, der ausgesogen und mit kaltem Wasser gewaschen wird (438).

Farblose Blättchen von süßem Geschmack, sehr wenig löslich selbst in siedendem Wasser, sowie in reinem Aether, dagegen in wasserhaltigem Aether viel leichter löslich, als in Aether oder Wasser allein (426), sehr leicht in Alkohol und heissem Eisessig. Optisch inactiv (435). Schmp. 180° (423). (Vergl. indess (433). Concentrirte Schwefelsäure löst das Phloretin unverändert. Salpetersäure erzeugt Nitrophloretin. Auch Chlor und Brom wirken substituierend. Ammoniakgas wird von Phloretin unter Erhitzung und Verflüssigung absorhirt. Nach der Sättigung erstarrt die Masse amorph. ($C_{15}H_{14}O_5 + 3NH_3?$) In starkem wässrigem Ammoniak löst sich das Phloretin. Nach einigen Augenblicken scheidet sich in glänzenden, gelben Körnern eine Verbindung aus, die an der Luft das Ammoniak wieder verliert (423).

Von Alkalien wird das Phloretin leicht gelöst. Die Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff und färben sich braun. Beim Einkochen mit sehr über-

schlüssiger Kalilauge spaltet sich das Phloretin in Phloretinsäure (\cdot Paraoxyhydratropasäure, $C_6H_4(OH) \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$) und Phloroglucin (442, 438): $C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_8H_{10}O_3 + C_6H_6O_3$.

Tetrabromphloretin, $C_{15}H_{10}Br_4O_5$. Kleine, blassgelbe Nadeln, die bei 205—210° unter Rothfärbung und Zersetzung schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Aether, wenig in siedendem Alkohol, nicht in Wasser (439).

Nitrophloretin, $C_{15}H_{13}(NO_2)O_5$, scheint das amorphe, braunrothe, in Alkohol und Alkalien lösliche Produkt zu sein, welches STAS durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Phloridzin oder Phloretin erhielt und als »Phloretinsäure« bezeichnete (423).

Diacetylphloretin, $C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_5 + H_2O$, (437). Durch Erwärmen von Phloretin mit Acetylchlorid erhalten. Amorphe Masse, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether, unlöslich in Wasser.

Phloretinanilid, $C_{15}H_{13}O_4(NH \cdot C_6H_5)$ (437), entsteht beim Erhitzen von Phloretin mit Anilin auf 170°. Scharlachrothes Pulver, mit orangeroth Farbe löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

Pikrocrocin, $C_{38}H_{66}O_{17}$ (231), Bitterstoff des Safrans (der Blüthennarben von *Crocus sativa* L.) 1884 von KAYSER isolirt.

Darstellung. Wird getrockneter Safran sehr anhaltend im Extractionsapparat mit Aether ausgezogen, so scheidet sich aus der ätherischen Flüssigkeit allmählich dieser Bitterstoff in Krystallen ab, die durch Auswaschen mit reinem Aether von Fett und ätherischem Oel befreit, mit dem Filter zerrieben und nochmals im Aetherextractionsapparat längere Zeit mit Aether behandelt werden.

Schöne, farblose Prismen von bitterem, charakteristischen Geschmack, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, weniger leicht in Chloroform, wenig in Aether. Schmp. 75°. Alkalische Kupferlösung wird erst in der Wärme reducirt.

Durch verdünnte Säuren, ebenso durch Bleiessig, Kalk- und Barytwasser wird das Pikrocrocin in der Hitze in eine Glycose (Crocose) und ein Terpen gespalten: $C_{38}H_{66}O_{17} + H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + 2C_{10}H_{16}$. Das Terpen ist anscheinend mit dem im Safran vorkommenden identisch.

Pinipikrin, $C_{22}H_{36}O_{11}$?. Von KAWALIER in den Nadeln und der Rinde von *Pinus sylvestris* L. (443) und in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* L. (444) aufgefunden.

Darstellung. Kiefernadeln werden mit 40 procentigem Weingeist ausgekocht. Von den Auszügen destillirt man den Alkohol ab und vermischt den Rückstand mit Wasser. Die von der ausgeschiedenen Harzmasse getrennte wässrige Flüssigkeit wird siedend mit basisch essigsaurem Blei ausgefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und in einem Kohlensäurestrom eingedampft. Aus dem Extract nimmt Aetheralkohol das Pinipikrin auf, welches durch wiederholtes Aufnehmen in Aetheralkohol gereinigt wird.

Hell gelbbraune, amorphe Masse, löslich in Wasser, unlöslich in reinem Aether, bei 55° erweichend, bei 100° ganz flüssig, von intensiv bitterem Geschmack. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Pinipikrin in Glycose und dasselbe »Ericinol«, $C_{10}H_{16}O$, welches auch aus dem Ericolin erhalten wird.

Podophyllin. Das aus dem Rhizom von *Podophyllum peltatum* L. mit Weingeist ausgezogene, unter dem Namen »Podophyllin« arzeneilich verwendete Harz soll ein in Aether unlösliches Glycosid enthalten (445). Vergl. übrigens (446).

Polychroit, s. Crocin.

Populin (= Benzoylsalicin), s. unter Salicin.

Primulin, s. Cyclamin.

Propaescinsäure, s. unter Argyraescin und Aescinsäure.

Prophetin ist von WALZ (447) eine amorphe, harzartige, bitter schmeckende,

in Wasser nur wenig, aber leicht in Alkohol und Aether lösliche Substanz genannt worden, welche aus den Früchten von *Cucumis prophetarum* L. und von *Momordica elaterium* L. gewonnen wurde. Sie soll die Zusammensetzung $C_{23}H_{36}O_7$ besitzen und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Traubenzucker und einen ebenfalls amorphen, harzartigen Körper, das »Prophoretin« ($C_{20}H_{30}O_4$) gespalten werden.

Queraescitrin, s. Quercitrin.

Quercitrin, $C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O$. Der Farbstoff des »Quercitrons« (Rinde und Splint von *Quercus tinctoria* W., die im geschrotenen Zustande als Farbmateriale in den Handel kommen). Von CHEVREUL (448) und von BRANDT (449) aus dem Quercitron abgeschieden, dann zuerst von BOLLEY (450) und, nachdem RIGAUD (451) das Quercitrin als ein Glycosid erkannt hatte, namentlich von ZWENGER und DRONKE (467), HLASIWETZ (452—454) und in neuerer Zeit von LIEBERMANN (455) näher untersucht.

BOLLEY (450) stellte für das Quercitrin die Formel $C_{16}H_{18}O_{10}$ auf. Seitdem sind aus sehr zahlreichen Analysen des Quercitrius fast ebenso zahlreiche Formeln für dasselbe abgeleitet worden (455), bis LIEBERMANN durch das Studium der Spaltungsprodukte und ihrer Derivate die Zusammensetzung $C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O$ ermittelte und gleichzeitig die von LOEWE (456) angefochtene Glycosidnatur des Quercitrius ausser Frage stellte (455). Ueber neuere Analysen von Quercitrius verschiedener Herkunft s. (476).

Ausser in dem Quercitron hat man das Quercitrin in Theilen sehr verschiedener Pflanzen gefunden oder zu finden geglaubt (453). Für manche Fälle ist es erwiesen, dass dem Quercitrin ähnliche Glycoside vorlagen, die mit diesem verwechselt wurden; in andern Fällen ist die Identität wenigstens zweifelhaft. Verschieden vom Quercitrin sollen sein das »Sophorin« der chinesischen Gelbbeeren (von *Sophora japonica*) (457), vergl. indess (476), und das mit dem letzteren anscheinend identische »Rutin« aus *Ruta graveolens* (458, 459). Verschieden sind auch Rhamnin, Robinin und Thujin, die zeitweilig für identisch mit dem Quercitrin gehalten wurden. Das in den Blättern, Blüten und Cotyledonen der Rosskastanien gefundene »Queraescitrin« scheint mit dem Quercitrin identisch zu sein (460). Ausserdem ist noch das Vorkommen des Quercitrius in den Blüten von *Reseda luteola* L. (453), im chinesischen Thee (461), in den Weinblättern (462), im Sumach (463), im Hopfen (464), in den Eschenblättern (465), in *Carya tomentosa* (466) vermuthet oder behauptet worden, ohne dass man die Identität als erwiesen betrachten kann.

Darstellung. Die zerkleinerte, möglichst frische Quercitronrinde wird sechs Stunden lang mit dem 5—6fachen Gewicht 85proc. Alkohols am Rückflusskühler ausgekocht, aus dem Filtrat die Hälfte des Alkohols durch Destillation entfernt und die Flüssigkeit nach Zusatz von nicht zu wenig Eisessig mit alkoholischer Bleizuckerlösung unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt. Das Filtrat entbleit man durch Schwefelwasserstoff, dampft es zur Trockne, nimmt das Quercitrin in Alkohol auf, fällt es durch Wasser und krystallisirt es wiederholt aus siedendem Wasser um (455), vergl. auch (467, 460).

Das Quercitrin krystallisirt aus Wasser oder wässrigem Weingeist in deutlichen, silberglänzenden, hellgelben Nadeln oder sehr gestreckten Blättchen (455). Es enthält, über Schwefelsäure getrocknet, 3 Mol Krystallwasser, von denen es 2 Mol. bei 100°, das dritte erst bei längerem Erhitzen auf 125—130° verliert (453, 455). Das krystallisirte Glycosid löst sich in 2485 Thln. kaltem Wasser (450) in 400 bis 425 Thln. siedendem Wasser (450, 451), in 4—5 Thln. kaltem absoluten Alkohol (450). Vergl. dagegen (459). Wenig löslich in Aether. Es schmilzt unter beginnender Zersetzung (455) bei 168° (467) und giebt in höherer Temperatur ein Sublimat

von Quercetin. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt (467). Durch basisches und selbst durch neutrales essigsäures Blei wird das Quercitrin ziemlich vollständig gefällt; der gelbe Niederschlag ist aber leicht löslich in Essigsäure (467), Gold- und Silbersalze werden schon in der Kälte reducirt, die alkalische Kupferlösung aber erst bei anhaltendem Kochen (467). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure spaltet sich das Quercitrin in Quercetin (451) und Isodulcit (454): $C_{36}H_{36}O_{20} + 3H_2O = C_{24}H_{16}O_{11} + 2C_6H_{14}O_6$ (455). Außerst langsam scheint diese Spaltung auch durch Erhitzen mit Wasser auf 110° bewirkt zu werden (456, 455). Emulsin spaltet nicht (467).

Von Ammoniak und wässrigen Alkalien wird das Quercitrin sehr leicht gelöst. Die Lösungen färben sich an der Luft braun.

Quercitrinkalium, $C_{36}H_{36}O_{20}K_2$, erhält man durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu einer kalt gesättigten alkoholischen Quercitrinlösung als gelben Niederschlag, der sich im feuchten Zustande an der Luft leicht oxydirt (455).

Tetrabromquercitrin, $C_{36}H_{34}Br_4O_{20}$, wird durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf mit Essigsäure angeschlammtes Quercitrin erhalten. Hellgelbe, krystallinische Masse, ziemlich leicht löslich in Alkohol, löslich in Alkalien mit braungelber Farbe. Wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Isodulcit und Tetrabromquercetin gespalten (455). Vergl. hingegen (476).

Quercetin, $C_{24}H_{16}O_{11} + 3H_2O$, (481). 1854 als Spaltungsprodukt des Quercitrins erhalten (451). Es entsteht ausserdem bei der Spaltung des Rutins (458, 459, 457) und Sophorins (457), des Robinins (467) und des Violaquercitrins (468).

Nach STEIN (469) sollte auch das aus dem Xanthorhamnin entstehende Rhamnetin mit dem Quercetin identisch sein. Vergl. (549). Auch vom Thujetin ist diese Identität vermuthet worden (453).

In verschiedenen Pflanzen, welche auch Quercitrin oder ähnliche, bei der Spaltung Quercetin liefernde Glycoside enthalten, ist letzteres auch fertig vorhanden. Es wurde gefunden in den chinesischen Gelbbeeren (470), in den Blättern und Blüthen der Rosskastanie (460), in den Beeren des Sanddorns (*Hippophaë rhamnoides* L.) (471), in *Calluna vulgaris* SAL. (472), in Fisetholz (von *Rhus cotinus* L.) (474), (CHEVREUL's »Fisetin«), in der Stammrinde des Apfelbaumes (437), im Catechu (463), im Thee (461, 475) und in den Weinblättern (462).

Die dem Quercetin beigelegten Formeln wechselten mit denen des Quercitrins (455), RIGAUD (451) legte dem Quercetin zuerst die Formel $C_{24}H_{20}O_{11}$ oder $C_{24}H_{18}O_{11}$ bei. Die jetzige Formel ermittelte LIEBERMANN (455). Vergl. (476).

Darstellung. Eine wässrige Lösung von Quercitrin wird mit sehr wenig Schwefelsäure mehrere Stunden gekocht, wobei sich das Quercetin abscheidet (455).

Citronengelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 120° wasserfrei wird, wenig löslich in siedendem, fast gar nicht in kaltem Wasser, löslich in 18·2 Thln. siedendem, in 229·2 Thln. kaltem absolutem Alkohol (459), viel schwerer in Aether. Er zersetzt sich langsam nahe über 200° , schmilzt bei raschem Erhitzen ohne wesentliche Zersetzung nahe über 250° (467), und sublimirt in höherer Temperatur theilweise unzersetzt.

Ammoniak und wässrige Alkalien lösen es leicht mit goldgelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkel (451, 467). Die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelgrün, beim Erwärmen dunkelroth gefärbt (451, 467), durch Bleizucker ziegelroth gefällt (450). Salpetersaures Silber wird schon in der Kälte, Goldchlorid, sowie alkalische Kupferlösung in Siedhitze sehr leicht durch Quercetin reducirt. Lässt man eine ammo-

niakalische Lösung Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder erhitzt man sie 12 Stunden auf 145–150°, so bildet sich eine braune, amorphe, in Wasser fast unlösliche, aber in Alkohol, Aether, Salzsäure und Ammoniak lösliche Masse von wechselnder Zusammensetzung, welche »Quercetinamid« genannt worden ist (477).

Wird Quercetin mit sehr starker Kalilauge gekocht oder mit 3 Thln. wässrigem Kalihydrat nur so lange geschmolzen, bis die wässrige Lösung einer Probe sich am Rande purpurroth färbt, so enthält die Schmelze Phloroglucin, Quercetinsäure, $C_{15}H_{10}O_7$ und Paradatiscetin, $C_{15}H_{10}O_6$. Nach weiter fortgesetzter Kalischmelzung ist statt der Quercetinsäure Quercimerinsäure, $C_8H_6O_3$, vorhanden, und wenn das Schmelzen bis zu lebhafter Wasserstoffentwicklung fortgesetzt wird, so findet man nur Phloroglucin und Protocatechusäure (453, 478). Das so erhaltene Phloroglucin, von GAUTIER als »Querciglucin« unterschieden (479), ist mit dem synthetischen identisch (480).

Durch zehnstündiges Kochen mit 10 proc. alkoholischer Kalilauge werden aus dem Quercetin Phloroglucin und Protocatechusäure erhalten, durch Behandeln mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure nur Protocatechusäure (476). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine heisse, alkalische Quercetinlösung entstehen ausser Phloroglucin zwei durch Bleizucker fällbare, krystallisirbare Verbindungen, ($C_7H_8O_3$ und $C_{13}H_{12}O_5$) (478). Wirkt Natriumamalgam auf eine salzsäurehaltige, alkoholische Lösung des Quercetins, so wird ein rother, mit Alkalien sich grün färbender Körper gebildet (478) (STEIN'S »Paracarthamin«) (459).

Aus der Untersuchung der Alkyl- und der Acetylderivate des Quercetins (s. unten) schliesst HERZIG, dass letzteres sechs Hydroxylgruppen enthalte und ähnlich dem Gallein, zwei Acetylgruppen mehr aufzunehmen vermöge, als den Hydroxylen entsprechen würde. Die quantitative Spaltung des Hexäthylquercetins zeigt ferner, dass im Molekül des Quercetins zwei Protocatechusäurereste enthalten sind (481).

Quercetinnatrium, $C_{24}H_{14}O_{11}Na_2$ (478, 455).

Quercetinkalium (478), Quercetinzink (478).

Tribromquercetin, $C_{24}H_{12}Br_3O_{11}$ (476, 482, 455). Entsteht bei Zusatz von Brom zu überschüssigem, in Eisessig vertheiltem Quercetin und kann durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol leicht von Quercetin befreit werden. Hellgelbe Nadeln. Schmp. 235–236° (uncorrig.). Bei weiterer Behandlung mit Brom entsteht Tribromphloroglucin (476).

Tetrabromquercetin, $C_{24}H_{12}Br_4O_{11}$ (?) (455). Durch Spaltung des Tetrabromquercitins erhalten. Gelbe Nadeln. Durch Acetylierung der Verbindung wurden weisse, bei 226 bis 228° schmelzende Nadeln gewonnen (455). HERZIG (476) erhielt dagegen aus dem »Tetrabromquercitrin« durch Spaltung nur ein Gemenge von Tri- und Pentabromquercetin. Letzteres gab beim Acetylieren Pentabromoctacetylquercetin, $C_{24}H_2Br_5(C_2H_5O)_8O_{11}$, welches aus viel Eisessig in gelblichen, bei 251–253° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Octacetylquercetin, $C_{24}H_8(C_2H_5O)_8O_{11}$ (481, 482, 455). Durch Kochen des Quercetins mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natrium gewonnen. Sehr schwer löslich in Alkohol, woraus es in glänzenden, farblosen, bei 189–191° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Tribromoctacetylquercetin, $C_{24}H_2Br_3(C_2H_5O)_8O_{11}$ (482, 455). Durch Acetylieren des Tribromquercetins gewonnen. Weisse, bei 218° schmelzende Nadeln.

Hexamethylquercetin, $C_{24}H_{10}(CH_3)_6O_{11}$ (481). Entsteht beim Erhitzen von Quercetin mit Methyljodid und alkoholischer Kalilauge. Lange, goldglänzende, bei 156–157° schmelzende Nadeln. Mit alkoholischer Kalilauge auf 140–150° erhitzt, liefert es Dimethylprotocatechusäure.

Hexäthylquercetin, $C_{24}H_{16}(C_2H_5)_6O_{11}$ (481). Wie die vorige Verbindung dargestellt. Lange, gelbe, in kaltem Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln, die bei 120–122°

schmelzen und beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 140—150° Diäthylprotocatechusäure liefern.

Paradatisetin, $C_{15}H_{10}O_6$? (453, 478). Dieses Produkt der Schmelzung von Quercetin mit Aetzkali (s. oben) krystallisirt aus verdünntem Weingeist in gelblichen Nadeln. Schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Wasser. Die weingeistige Lösung färbt sich an der Luft grün, mit Alkalien gelb, mit Eisenchlorid violett. Sie reducirt Silber- und alkalische Kupferlösung. Die Verbindung ist eine Säure, welche Kohlensäure austreibt und mit Barium und Strontium in langen Nadeln krystallisirende Salze bildet. In der Kalischmelze liefert sie Phloroglucin, aber weder Protocatechusäure noch Quercetinsäure.

Quercetinsäure, $C_{15}H_{10}O_7 + 3H_2O$? (453, 478), (s. oben). Feine, seideglänzende Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reducirt Silberlösung. Eisenchlorid färbt intensiv blauschwarz. In der Kalischmelze entsteht Protocatechusäure.

Quercimerinsäure, $C_8H_6O_5 + H_2O$? (453, 478), (s. oben). Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Eisenchlorid färbt dunkelblau. Silber- und alkalische Kupferlösung werden reducirt.

Rhamnin, s. Xanthorhamnin.

Rhinantin, $C_{29}H_{52}O_{20}$?, von LUDWIG (483) 1868 in den Samen von *Alectrolophus hirsutus* REICH. (*Rhinanthus buccalis* WALLR.) aufgefundenes Glycosid.

Es krystallisirt aus Weingeist in sternförmig vereinigten, kleinen, farblosen Nadeln von schwach bitterlich süßem Geschmack. Leicht löslich in Weingeist, sehr leicht in Wasser. Durch Bleiessig nicht fällbar. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in gährungsfähigen Zucker und »Rhinanthogenin« ($C_{12}H_{10}O_4$?), welches sich in schwarzbraunen Flocken abscheidet.

Die alkoholische Lösung des Rhinanthins nimmt beim Erwärmen mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure eine tief grünblaue Färbung an.

Robinin, $C_{25}H_{30}O_{16} + 5\frac{1}{2}H_2O$?, dem Quercitrin ähnliches Glycosid aus den Blüten der Akazie (*Robinia pseudacacia* L.), 1861 von ZWENGER und DRONKE entdeckt (467).

Darstellung. Man kocht die frischen Blüten mit Wasser aus, verdunstet die Auszüge zum Syrup und zieht diesen wiederholt mit siedendem Alkohol aus. Der Alkohol wird abdestillirt, das auskrystallisirte Robinin mit kaltem Weingeist gewaschen, in siedendem Wasser gelöst, durch Bleizucker von färbenden Verunreinigungen befreit und aus der entbleiten und eingedampften Lösung krystallisirt.

Sehr feine, strohgelbe, schwach seideglänzende Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden. Wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser und heissem Alkohol, nicht in Aether. Die gelbe Farbe der Lösungen verschwindet auf Säurezusatz.

Das entwässerte Glycosid schmilzt bei 195° und giebt in höherer Temperatur ein Sublimat von Quercetin.

Von Ammoniak, kohlen-sauren und freien Alkalien wird es leicht mit goldgelber Farbe gelöst. Es reducirt leicht Gold- und alkalische Kupferlösung, nur sehr langsam Silberlösung. Mit Eisenchlorid giebt es eine dunkelbraune Färbung. Nur durch überschüssiges basisch essigsäures Blei wird es gefällt, nicht durch Bleizucker (Unterschied vom Quercitrin).

Concentrirte Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich das Robinin in Quercetin und einen nicht gährungsfähigen Zucker, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Ruberythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$. Der Bestandtheil der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum* L.), durch dessen Spaltung das Alizarin entsteht. Nachdem

schon SCHUNCK (491—493) und HIGGIN (494) gefunden hatten, dass das Alizarin der Krappwurzel in dieser nicht fertig vorhanden sei, sondern erst durch Zersetzung eines anderen Bestandtheils (SCHUNCK's »Rubian« (492), HIGGIN's »Xanthin«, entstehe, wurde 1851 von ROCHLEDER (495, 496) die reine Ruberythrin-säure aus der Krappwurzel isolirt und als ein in Alizarin und Zucker spaltbares Glycosid erkannt.

ROCHLEDER legte der Ruberythrin-säure zuerst die Formel $C_{26}H_{40}O_{20}$ bei (495), später, nachdem die wirkliche Zusammensetzung des Alizarins ermittelt worden war, die Formel $C_{20}H_{22}O_{11}$ (497), nach welcher die Spaltung unter Austritt von Wasser erfolgen sollte. GRAEBE und LIEBERMANN stellten die Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ auf (498).

Darstellung. Aus dem zunächst mit Bleizucker ausgefallenen, wässrigen Auszug der (frischen) Krappwurzel wird durch basisch essigsaures Blei die Bleiverbindung der Ruberythrin-säure gefällt, dieser Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei mit Alkohol ausgekocht, von dem Auszug der Alkohol grösstentheils abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und wenig Barytwasser versetzt und aus dem Filtrat durch mehr Barytwasser das ruberythrin-säure Barium in dunkelrothen Flocken niedergeschlagen. Dieses löst man in verdünnter Essigsäure, neutralisirt mit Ammoniak, fällt mit Bleiessig und zersetzt den Niederschlag wieder durch Schwefelwasserstoff (495).

Die Ausbeute betrug nur etwa 0.008% vom Gewicht des Krapps.

Die Ruberythrin-säure krystallisirt aus Wasser in gelben, seidglänzenden Prismen, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Alkalien lösen sie mit dunkel blutrother Farbe. Ihre Lösungen werden durch Bleiessig zinnberroth, durch Barytwasser dunkel kirschroth gefällt.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren spaltet sich die Säure in Alizarin und eine Glycose:



Dieselbe Spaltung erfolgt theilweise schon beim Trocknen und Aufbewahren des Krapps. Sie wird auch durch Kochen mit Alkalien bewirkt, dagegen nicht durch Emulsin.

Wie das Alizarin, so sind auch die übrigen Farbstoffe des Krapps in der Wurzel als Glycose enthalten. Das Purpuringlycosid wird durch Mineralsäuren schon in niedrigerer Temperatur gespalten als die Ruberythrin-säure, worauf sich eine Methode zur Trennung des Purpurins gründet (499).

Rutin, $C_{22}H_{28}O_{13} + 2\frac{1}{2}H_2O?$ (Rutinsäure, Melin, Phytomelin). Dem Quercitrin ähnliches Glycosid, welches 1842 von WEISS (487) in der Gartenraute (*Ruta graveolens* L.) aufgefunden wurde. In den Kapern (den Blütenknospen von *Capparis spinosa* L.) (489) und den »chinesischen Gelbbeeren« (den Blütenknospen von *Sophora japonica* L.) (484) fand man später dasselbe Glycosid.

Es sind indess über die Identität oder Verschiedenheit dieser Glycoside verschiedenen Ursprungs abweichende Meinungen geäußert worden. HLASIWETZ (452) hielt alle drei für identisch mit dem Quercitrin. Dem gegenüber ergaben die Untersuchungen von ZWENGER und DRONKE (458), dass aus den Kapern zwar dasselbe Glycosid erhalten werde, wie aus der Gartenraute, dass dieses aber vom Quercitrin verschieden sei. Ebenso fand STEIN (459) die Identität des von ihm aus den chinesischen Gelbbeeren erhaltenen und »Melin« genannten Glycosids (484) mit dem aus *Ruta graveolens* erhaltenen, bestätigte aber ihre Verschiedenheit vom Quercitrin.

Auch FÖRSTER (457) bestätigte die Verschiedenheit des Glycosids der chinesischen Gelbbeeren vom Quercitrin und nennt jenes »Sophorin«, weil er seine Identität mit dem Rauten- und dem Kapern-Glycosid nicht für erwiesen hält. Dagegen äussert HERZIG (476) trotz aller entgegenstehenden Angaben die Vermuthung, dass jenes Sophorin mit dem Quercitrin identisch sei. In diesem Falle würden auch das Rauten- und das Kapern-Glycosid wahrscheinlich nur Quercitrin sein.

Für das Rutin der Gartenraute wurde zuerst die Formel $C_6H_6O_3 + H_2O$ aufgestellt (488).

für das der chinesischen Gelbbeeren ebenfalls, $C_6H_8O_4$ (484), später $C_9H_{12}O_6$ (459). ZWENGER und DRONKE (458) legten dem Rautenglycosid die Formel $C_{25}H_{28}O_{13} + 2\frac{1}{2}H_2O$ bei.

Es ist vermuthet worden, dass die gelben Farbstoffe noch verschiedener anderer Pflanzentheile aus Rutin oder einer sehr ähnlichen Verbindung bestehen (459, 490).

Darstellung aus den sogen. chinesischen Gelbbeeren. Man kocht mit Wasser aus, dampft ein, krystallisirt das ausgeschiedene Glycosid wiederholt aus Wasser um und reinigt es durch Extrahiren mit siedendem Aether von einem rothen Harz (457), vergl. (459, 486). Die Beeren liefern gegen 11% des rohen Glycosids (459).

Darstellung aus *Ruta graveolens* (s. 458), aus Kapern (s. 489).

Die in Essig eingemachten Kapern liefern etwa $\frac{1}{4}$ % Rutin (457).

Das Rutin aus den chinesischen Gelbbeeren (Sophorin) lässt sich am leichtesten in grösserer Menge gewinnen und ist daher am ausführlichsten untersucht worden. Es krystallisirt in weichen, blass strohgelben, mikroskopischen Nadeln, schmeckt nur in alkoholischer Lösung bitter, löst sich erst in 10941 Thln. kaltem, in 185 Thln. siedendem Wasser, in 358·9 Thln. kaltem, in 14·4 Thln. siedendem Alkohol. Es zersetzt in der Wärme kohlen-saurer Alkalien (459). Bei der Spaltung durch verdünnte Säuren liefert es Quercetin (77·1—78·8%) (459) und Isodulcitol (457). [FÖRSTER erhielt nur 46·84% »Sophoretin«, welches er für verschieden vom Quercetin hält (457).

Aus dem Rutin der Kapern (489) wurden bei der Spaltung 39·24—43·25% (458), 46·74—48·92% (457) und 58·03% (452) Quercetin neben Isodulcitol (457) erhalten.

Das Rutin der Gartenraute lieferte Quercetin (458) (44·47—45·40%) (457) und einen bisher nicht krystallisirt erhaltenen Zucker.

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$. ($C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$), Glycosid der Weidenrinden. Es wurde 1830 von LEROUX (500) in der Rinde von *Salix helix* L. entdeckt, dann namentlich von PIRIA (507—509) untersucht und als Glycosid erkannt.

Das Salicin kommt in der Rinde vieler, aber nicht aller *Salix*-Arten vor, worüber sich übrigens die Angaben im Einzelnen vielfach widersprechen. Es wurde gefunden in der Rinde von *Salix helix* L. (500, 504, 506, 523, 505, 503), *S. purpurea* L. (505), *S. alba* L. (504, 505) (? 503), *S. Lambertiana* (505), *S. incana* SCHR. (504) (? 503), *S. amygdalina* L. (503) (? 506), *S. fissa* (503), *S. hastata* L. (504), *S. praecox* (504, 523), *S. pentandra* L. (505, 523), *S. polyandra* BRAY (505), *S. fragilis* L. (505) (? 503), *S. Russeliana* (506). Dagegen fand man kein Salicin in der Rinde von *S. vitellina* (506, 504) (? 505), *S. caprea* L., *S. viminalis* L., *S. daphnoides* L., *S. babylonica*, *S. bicolor*, *S. triandra* (503) und *S. argentea* (506).

Ausser in den Rinden ist Salicin auch in den jungen Zweigen, den Blättern und den weiblichen Blüten der oben genannten Weidenarten enthalten (505).

Auch die Rinde verschiedener Pappelarten enthält (neben Populin) Salicin; namentlich diejenige von *Populus tremula* L. (503, 506, 523), *P. alba* L. (506, 523), *P. graeca* (503), *P. balsamifera* L. (ohne Populin) (543), — dagegen nicht die Rinde von *P. nigra* L., *P. monilifera* ATR., *P. fastigiata* POIR., *P. balsamea*, *P. virginica*, *P. angulosa* und *P. grandiculata* (503).

Salicin wurde ferner neben Populin in den Pappelknospen (von *P. pyramidalis*, *P. nigra* und *P. monilifera*) gefunden (531).

Ausserdem ist Salicin in den Blütenknospen von *Spiraea ulmaria* L. (513), vergl. (68), und (neben Benzoesäure, Salicylsäure und Phenol) im Castoreum (512) enthalten.

Ueber die Beurtheilung des Salicingehalts von Weiden- und Pappelrinden (s. 506). In

der Rinde von *Salix helix*, *S. pratensis* und *S. pentandra* fand HERBERGER (523) bis zu 3 und 4 § Salicin.

Die Zusammensetzung des Salicins drückten PELOUZE und GAY-LUSSAC, nachdem sie dieselbe anfänglich dem einfachen Verhältniss C_9H_4O entsprechend gefunden hatten (501), durch die Formel $C_4H_3O_2$ aus (502). PIRIA stellte die Formel $C_{21}H_{28}O_{11}$ auf (507) [vergl. (510, 511)], die er später, nach dem Studium der Spaltungsprodukte, durch $C_{13}H_{18}O_7$ ersetzte (508).

Darstellung. Man kocht 3 Thle. Weidenrinde mehrmals mit Wasser aus, verdampft die Auszüge bis auf etwa 9 Thle., digerirt 24 Stunden lang mit 1 Thl. Bleioxyd, verdampft das Filtrat zum Syrup und reinigt das binnen einigen Tagen sich ausscheidende Salicin durch Umkrystallisiren aus Wasser (506). Vergl. (504, 523).

Das Salicin scheidet sich gewöhnlich in weissen, glänzenden Nadeln, Schuppen oder Blättchen aus, kann aber auch in grösseren Tafeln oder flachen Prismen erhalten werden, die dem rhombischen System (524) angehören. Spec. Gew. ungefähr 1.43 (509). Geschmack stark bitter. 100 Thle. Wasser lösen bei 11.5° etwa 3.34 Thle. Salicin (509). Von heissem Wasser wird dieses äusserst leicht gelöst (s. 607). Etwas weniger löslich ist es in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösungen sind linksdrehend (516). $\alpha_D = -(65.17 - 0.63 \cdot p)$ (518). Das Salicin schmilzt bei 201° (2) und erstarrt dann wieder krystallinisch, verwandelt sich aber bei 230—240° allmählich in ein Gemenge von Glycosan und Saliretin (2) und giebt bei etwa 260° neben anderen Destillationsprodukten Salicylaldehyd (511).

Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst das Salicin mit sehr intensiv rother Farbe (503) (Reaction), worauf durch Wasser ein rother, in Wasser löslicher, aber in verdünnter Schwefelsäure unlöslicher Niederschlag ausgeschieden wird [»Rutilin«, vergl. (525)].

Durch Emulsin wird das Salicin in Glycose und Saligenin gespalten (508), vergl. (517). Diese Spaltung wird bei 30—40° auch durch Speichel bewirkt (520), sowie durch Schimmelbildung in der an der Luft stehenden wässrigen Lösung (519). Durch schwaches Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren erhält man dieselben Spaltungsprodukte (508), während beim Kochen anstatt des Saligenins Saliretin resultirt (507). Ebenso wirkt reines Wasser bei 150—170° (535). Die Salicinglycose ist identisch mit der gewöhnlichen Dextrose (537, 558), vergl. (518). Durch Erwärmen mit Alkalien wird Salicin nicht gespalten (508).

Chromsäuremischung oxydirt das Salicin zu Salicylaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure (507). Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung erzeugt zunächst Glycosalicylsäure (532). In der Kalischmelze entsteht neben Kohlensäure und Oxalsäure Salicylsäure und schliesslich Phenol (511). Rauchende Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Nitrosalicylsäure, schliesslich Pikrinsäure (508, 526, 527). Verdünntere Salpetersäure (spec. Gew. 1.16), die nur eine Spur von Stickstoffdioxid enthält, oxydirt das Salicin zu Helicoidin und Helicin (508, 530). Ein starker galvanischer Strom zerlegt es unter Bildung von Glycose, Saligenin, Salicylaldehyd und Salicinsäure (515, 536). Chlor erzeugt Substitutionsprodukte (508). Alkalische Kupfertlösung wird in Siedhitze durch Salicin reducirt, wobei etwas Salicylaldehyd entsteht (519).

Das Salicin wurde als Fiebermittel empfohlen und zeitweilig als solches verwendet. Es geht zum Theil unverändert, zum Theil als Saligenin, Salicylaldehyd und Salicylsäure in den Harn über (521, 522, 533), vergl. (534).

Salicinnatrium, $C_{13}H_{17}O_7Na$, wird durch Fällen einer alkoholischen Salicinlösung mit Natriumäthylat als weisse, leicht zerreibliche Masse erhalten (528).

Salicinblei, $C_{13}H_{14}O_7Pb_2$, entsteht durch Fällung mit Bleiessig. Amorphes, in Essigsäure und in Alkalien lösliches Pulver (507).

Monochlorsalicin, $C_{13}H_{17}ClO_7 + 2H_2O$. Durch Einwirkung von Chlor auf einen Brei aus 1 Thl. Salicin und 4 Thln. Wasser erhalten (508). Lange, seideglänzende Nadeln von bitterem Geschmack, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Mit röthlicher Farbe löslich in concentrirter Schwefelsäure. Es wird durch Emulsin in Glycose und Chlorsaligenin gespalten. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht neben Glycose eine harzige Masse (Chlorsaliretin?)

Dichlorsalicin, $C_{13}H_{16}Cl_2O_7 + H_2O$, entsteht bei weiterer Einwirkung von Chlor auf die vorige, in etwas Wasser suspendirte Verbindung (508). Lange, seideglänzende Nadeln, kaum löslich in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkalien, ziemlich leicht auch in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Emulsin in Glycose und Dichlorsaligenin gespalten. Concentrirte Schwefelsäure löst ohne Färbung.

Trichlorsalicin, $C_{13}H_{15}Cl_3O_7 + H_2O$, wird durch Einwirkung von Chlor auf die vorige, in Wasser vertheilte Verbindung bei 80° unter Zusatz von Marmor erhalten (508). Krystallisirt aus verdünntem Weingeist in gelblichen Nadeln. Selbst in siedendem Wasser sehr wenig löslich. Wird durch Emulsin nur sehr langsam gespalten.

Bromsalicin, $C_{13}H_{17}BrO_7 + 2H_2O$, scheidet sich aus, wenn eine Lösung von Salicin in 20 Thln. Wasser bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Brom versetzt wird (529). Es krystallisirt aus Wasser in langen, vierseitigen Prismen von bitterem Geschmack, die bei 110° wasserfrei werden, bei 160° schmelzen und sich bei etwa 200° zersetzen. Durch Emulsin wird es in Glycose und Bromsaligenin gespalten. In der Wärme wirkt Brom weiter substituierend.

Teträthylsalicin, $C_{13}H_{14}(C_2H_5)_4O_7$, scheint die terpenartige Flüssigkeit zu sein, welche durch Einwirkung von Aethyljodid auf Salicinblei erhalten wird (519, 530).

Tetracetylalicin, $C_{13}H_{14}(C_2H_3O)_4O_7$, entsteht beim Erwärmen von Salicin mit überschüssigem Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln, kaum löslich in Wasser, wenig in Aether und in kaltem, aber leicht in heissem Alkohol (530), vergl. (519).

Tetracetylchlorsalicin, $C_{13}H_{13}Cl(C_2H_3O)_4O_7$, durch Erhitzen des Chlorsalicens mit Essigsäureanhydrid erhalten. Unlöslich in Wasser. Aus heissem Alkohol in farblosen Prismen krystallisirbar (530).

Populin (Benzoylsalicin), $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O = C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7 + 2H_2O$. 1830 von BRACNOTT (503) neben Salicin in der Rinde und reichlicher in den Blättern von *Populus tremula* L. aufgefunden. Es kommt auch in Rinde und Blättern von anderen, aber nicht von allen Pappelarten vor (503, 542, 543), sowie in den Blattknospen von *Populus nigra*, *P. pyramidalis* und *P. monilifera* (531), vergl. (539), anscheinend stets begleitet von Salicin. PIRIA stellte 1852 die Zusammensetzung fest, erkannte das Populin als Benzoylsalicin und führte es in Salicin über (540). SCHIFF stellte es 1869 künstlich aus Salicin dar (530).

Gewinnung. Man kocht die Blätter der Zitterpappel mit Wasser aus, fällt mit basisch essigsäurem Blei und verdampft das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zum dünnen Syrup, worauf beim Erkalten das Populin sich als voluminöse, krystallinische Masse abscheidet. Es wird ausgepresst und unter Zusatz von Thierkohle aus der 160fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisirt (530).

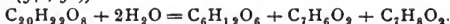
Aus Salicin wird das Populin (neben Di- und Tetrabenzoylsalicin) gewonnen durch Zusammenschmelzen mit Benzoesäureanhydrid oder durch Behandeln mit Benzoylchlorid bei schliesslich 80° (530). Man kann ferner das Salicin zu Helicin oxydiren, dieses durch Benzoylchlorid in Benzoylhelicin überführen und auf letzteres Natriumamalgameinwirken lassen (530).

Aus sehr kleinen Krystallnadeln bestehendes, leichtes, weisses Pulver von süßem Geschmack. Bei 9° in 1896 Thln. (509), bei 100° schon in 70 Thln. (503), vergl. (530), Wasser löslich, so dass die heiss gesättigte Lösung zu einem Brei erstarrt. Bei 15° löslich in 100 Thln. absolutem Alkohol (541). Fast unlöslich in Aether. Concentrirte Essigsäure und mässig verdünnte Mineralsäuren, ebenso verdünnte Alkalien lösen es reichlich (503). Es ist linksdrehend, und

zwar entspricht sein Drehungsvermögen derjenigen Menge Salicylsäure, die es bei der Zersetzung durch Alkalien liefern würde (541).

Bei 100° wird es wasserfrei; bei 180° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher in höherer Temperatur Benzoesäure sublimirt (509). Concentrirte Schwefelsäure löst das Populin mit amaranthrother Farbe. Kalte Salpetersäure (spec. Gew. 1.3) oxydirt es zu Benzoylhelicin (540), während beim Erhitzen Nitrobenzoesäure, Pikrinsäure und Oxalsäure entstehen (509). Chromsäuremischung erzeugt Salicylaldehyd.

Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet sich das Populin in Glycose, Benzoesäure und Saligenin, welches letzteres weiter in Saliretin übergeführt wird (540, 509).



Die Glycose ist gewöhnliche Dextrose (538).

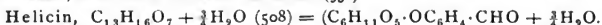
Durch Emulsin wird das Populin nicht gespalten. In Berührung mit faulem Käse und Kreide liefert es aber Saligenin, benzoesaures und milchsaures Calcium (540).

Beim Kochen mit Barytwasser oder Kalkmilch zerfällt es in Benzoesäure und Salicin (540).

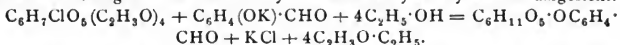
Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° entstehen Salicin, Benzoesäureester und Benzamid (509).

Dibenzoylsalicin, $C_{12}H_{16}(C_7H_5O)_2O_7$, wird durch Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoesäureanhydrid, oder durch Behandeln desselben mit Benzoylchlorid neben Populin und Tetrabenzoylsalicin erhalten (530). Durch Auskochen mit Wasser wird es vom Populin, durch Ausziehen mit absolutem Aether vom Tetrabenzoylsalicin befreit. Es scheidet sich beim Eintragen seiner heissen, alkoholischen Lösung in salzsäurehaltiges Wasser in weissen, kaum krystallinischen Flocken aus. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Geschmacklos.

Tetrabenzoylsalicin, $C_{13}H_{14}(C_7H_5O)_4O_7$. Amorphe, harzige, weisse Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (530).



Oxydationsprodukt des Salicins. Als solches zuerst 1845 von PIRIA gewonnen (508). Von MICHAEL (14) 1879 synthetisch durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Acetochlorhydrase und Salicylaldehydkalium dargestellt:



Darstellung. Je 10 Grm. Salicin werden in einer flachen Schale mit 80 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.16 übergossen, die eine Spur salpetriger Säure enthalten muss. Nach 4 bis 5 Stunden wird das ausgeschiedene Helicin abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt (530).

Feine, weisse, büschelig oder strahlig vereinigte Nadeln, bei 8° löslich in 64 Thln. Wasser (508), sehr leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmp. 174° (2). In höherer Temperatur treten Dämpfe von Wasser und etwas Salicylaldehyd auf, aber die Hauptmenge verwandelt sich selbst bei anhaltendem Erhitzen auf 200° nur in Isohelicin (508, 2, 544). Die wässrige Helicinlösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und durch Bleiessig nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, aus welcher durch Wasser Salicylaldehyd abgeschieden wird. Durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, sowie mit wässrigen Alkalien, sehr leicht auch beim Behandeln mit Emulsin, wird das Helicin in Dextrose und Salicylaldehyd gespalten: $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CHO + H_2O = C_6H_{12}O_6 + HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (508). Bei der Gärung mit Hefe entsteht ebenfalls Salicylaldehyd (508).

Durch Natriumamalgam (514), sowie durch Zink und verdünnte Schwefelsäure (530) wird das Helicin in Salicin übergeführt.

Das Helicin giebt, ähnlich wie das Glucovanillin, die verschiedenen Reaktionen der Aldehyde. Es färbt eine Lösung von Rosanilin in überschüssiger schwefeliger Säure rothviolett. Auch mit p-Diazobenzolsulfonsäure und einem Körnchen Natriumamalgam giebt es eine rothviolette Färbung (373).

Mit Ammoniakgas bildet das Helicin ein in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches, schon durch heisses Wasser zersetzbares Additionsprodukt (544).

Isohelicin (amorphes Helicin), entsteht beim Erhitzen von Helicin auf 180—185° (508, 544), leichter, wenn man Helicin mit 1 proc. Salpetersäure befeuchtet an der Luft liegen lässt und schliesslich auf 110—115° erhitzt (544). Amorphes, in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Pulver, welches sich bei 250° ohne zu schmelzen vollständig zersetzt. Durch Kochen mit 10 proc. Schwefelsäure wird es langsam in Dextrose und Salicylaldehyd gespalten, durch Lösen in schwach erwärmter, sehr verdünnter Salzsäure in gewöhnliches, krystallisiertes Helicin übergeführt.

Das Isohelicin verbindet sich nicht mit Ammoniakgas und färbt sich mit Rosanilindisulfit nicht roth. Es ist kein benzolartiger Körper, lässt sich z. B. nicht durch Cyankalium aus Helicin darstellen.

Helicin-Natriumdisulfit, $C_{13}H_{14}O_7 \cdot SO_2NaH$, hygroskopische, krystallinische Masse (545, 373).

Helicin-Leucindisulfit, $C_{13}H_{14}O_7 \cdot C_6H_{13}NO_3 \cdot SO_2H_2$. Schwer krystallisirender Syrup, gewonnen durch Eintragen von Leucin in eine mit schwefeliger Säure gesättigte Helicinlösung (545).

Chlorhelicin, $C_{13}H_{13}ClO_7 (+ \frac{1}{2}H_2O?)$, durch Einwirkung von Chlor auf Helicin bei Gegenwart von Wasser erhalten (508). Es scheidet sich aus heissem Wasser entweder als gallertartige Masse oder in kleinen Nadeln aus. Durch Emulsin oder heisse, verdünnte Säuren wird es in Dextrose und Chlorsalicylaldehyd gespalten.

Eine isomere, in Wasser unlösliche und nicht spaltbare Verbindung wurde durch Einleiten von Chlor in alkoholische Helicinlösung erhalten (508).

Bromhelicin, $C_{13}H_{13}BrO_7 + H_2O$ (508).

Tetracetylhelicin, $C_{13}H_{12}(C_2H_5O)_4O_7$, entsteht bei mässigem Erwärmen von Helicin mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (530). Es krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Weingeist.

Benzoylhelicin, $C_{13}H_{13}(C_7H_5O)O_7$, wird durch Oxydation von Populin mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.3) (540, 509), sowie durch Behandlung von Helicin mit Benzylchlorid (530) erhalten. Seideglänzende Nadeln, unlöslich in Aether, schwer löslich in siedendem Wasser, etwas leichter in Alkohol. Durch Natriumamalgam wird es in Populin übergeführt (530), durch Kochen mit Wasser und Magnesia in Benzoesäure und Helicin zerlegt (540). Beim Kochen mit Alkalien entstehen Benzoesäure, Salicylaldehyd und Dextrose. Emulsin spaltet nicht (509).

Tetrabenzoylhelicin, $C_{13}H_{12}(C_7H_5O)_4O_7$, entsteht beim Erhitzen von Helicin mit Benzoylchlorid auf 150—160° (530). Gelbliches Harz.

Aehnlich wie mit Ammoniak addirt sich das Helicin auch mit verschiedenen Amidverbindungen zu »mehrgliedrigen Glycosiden« (SCHIFF). Von solchen Additionsprodukten sind die folgenden dargestellt worden:

Helicinanilid, $C_6H_{11}O_6 \cdot OC_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5 + H_2O$. Durch Erwärmen von Helicin mit Anilin (530). Gelb, amorph, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Helicindianilid, $C_{23}H_{26}N_2O_8$, entsteht beim Erhitzen der vorigen Verbindung mit Anilin auf 100—120° (530). Gelbes, amorphes Pulver.

Helicintoluid, $C_{20}H_{23}NO_6$, Helicinanilidtoluid, $C_{26}H_{28}N_2O_8$, Tetracetylhelicinanilid, Tetracetylhelicintoluid, Benzoylhelicindianilid, Tetrabenzoylhelicindianilid, Tetrabenzoylhelicintoluid, Tetrabenzoylhelicinditoluid (530).

m-Amidobenzoesäure-Helicin, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, m-Amidobenzoesäure löst sich leicht in warmer, wässriger Helicinlösung. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer glasartigen Masse, die nach dem Eintrocknen aus Alkohol in glänzenden, farblosen, beim Trocknen an der Luft gelb werdenden, bei 142° schmelzenden Blättchen kristallisierbar ist.

Aehnliche Verbindungen wurden mit Amidocuminsäure und mit zwei Amidosalicylsäuren erhalten (546).

m-Amidobenzamid-Helicin, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2 + 2H_2O$ (547). Farblose Blättchen, welche entwässert bei 113° schmelzen und durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Salicylaldehyd, m-Amidobenzamid und Dextrose gespalten werden.

Toluylendiamin und Benzidin liefern mit zwei Molekülen Helicin kristallisierbare Verbindungen (119).

Helicinharbstoff, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$, und der entsprechende Helicinsulfoharbstoff bilden sehr leicht lösliche, farblose Krystallpulver (119).

Das Phenylhydrazinderivat des Helicins, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$, scheidet sich aus, wenn man Helicin mit salzsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung gelinde erwärmt. Weisse, kaum krystallinische Masse, fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, sowie in Alkohol und Aether. Färbt sich beim Trocknen an der Luft braun. Schmelzpunkt 187° . Durch Emulsin wird die Verbindung in Dextrose und o-Oxybenzylidenphenylhydrazin gespalten (373).

Helicinaldoxim, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH \cdot N \cdot OH + H_2O$. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Helicin in alkoholischer Lösung erhalten. Es krystallisiert aus heissem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, die bei 190° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, garnicht in Aether. Emulsin spaltet die Verbindung in Dextrose und Salicylaldoxim (373).

Dem Helicin verwandte künstliche Glycoside.

Durch Condensation von Helicin mit anderen Aldehyden oder mit Ketonen in schwach alkalischer Lösung lassen sich kohlenstoffreichere Glycoside aufbauen:

Gluco-o-Cumaraldehyd, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH \cdot CH \cdot CHO + H_2O$ (548). Aus Helicin und Acetaldehyd in mit Natronlauge schwach alkalisch gehaltener Lösung. Es scheidet sich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure krystallinisch aus und bildet nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle farblose oder hellgelbe Nadeln, die bei 100° allmählich wasserfrei werden und bei 199° schmelzen. In Wasser und Alkohol nur in der Wärme leicht löslich. Unlöslich in Aether und Chloroform. Linksdrehend. Emulsin spaltet die Verbindung in Dextrose und o-Cumaraldehyd. Bei der Spaltung durch heisse, verdünnte Mineralsäuren wird der letztere verharzt.

Das Phenylhydrazinderivat, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (548), bildet eine weisse, voluminöse, kaum krystallinische, in kaltem Wasser fast unlösliche Masse. Löslich in Alkohol und in heissem Wasser. Färbt sich beim Trocknen an der Luft braun. Schmp. $130-132^\circ$.

Gluco-o-Cumaraldoxim, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot N \cdot OH + 2H_2O$ (548), krystallisiert aus Alkohol in langen, weissen Nadeln, die bei 230° schmelzen. Leicht löslich in heissem Wasser, schwieriger in Alkohol, nicht in Aether.

Gluco-o-Cumaralkohol, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH + H_2O$ (548). Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf den Glucocumaraldehyd erhalten. Feine, weisse, bei 115° schmelzende Nadeln, die sich in Alkohol leicht lösen und von concentrirter Schwefelsäure, ähnlich wie Salicin, mit rother Farbe gelöst werden. Emulsin spaltet die Verbindung in Dextrose und o-Cumaralkohol.

Gluco-o-Cumarsäuremethylketon, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O$ (548). Aus Helicin und Aceton in schwach alkalischer Lösung.

Es krystallisiert aus siedendem Wasser in feinen, hellgelben Nadeln, die von Wasser und Alkohol nur in der Wärme leicht gelöst werden, in Aether unlöslich sind. Schmp. 192°. Emulsin spaltet in Dextrose und o-Cumarsäuremethylketon.

Das Phenylhydrzinderivat lässt sich aus seiner wässrigen Lösung durch essigsäures Natrium als voluminöser Niederschlag fällen.

Das Ketoxim, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C:(N \cdot OH) \cdot CH_3$, bildet feine, weisse, bei 173° schmelzende Nadeln, bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Alkohol schwer löslich (548).

Digluco-o-Cumarketon, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 + 4H_2O$ (548), entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Aceton auf Helicin in schwach alkalischer Lösung. Unlöslich in Aether, fast unlöslich selbst in siedendem Wasser, aus heissem Alkohol krystallisierbar. Schmp. 257°. Concentrirte Schwefelsäure löst mit kirschrother Farbe. Emulsin wirkt nicht ein. Durch längeres Erhitzen mit 2proc. Schwefelsäure auf 100° wird die Verbindung in Dextrose und Di-o-Cumarketon gespalten.

Glucosalicylsäure, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CO_2H$. Die Bildung dieser Glycosidsäure bei der Oxydation von Salicin durch Kaliumpermanganat konnte nachgewiesen, die Verbindung aber nicht im reinen Zustande gewonnen werden, weil sie in Wasser äusserst leicht löslich und durch freie Säuren leicht zersetzlich ist (532).

Das Anhydrid dieser Säure (»Anhydrosalicylglycosid«), $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$, wurde erhalten durch Behandlung von Dinatriumsalicylat mit Acetochlorhydrase in alkoholischer Lösung (15). In Wasser und kaltem Alkohol fast unlösliche, selbst in heissem Alkohol nur mässig lösliche Nadeln, die bei 184—185° schmelzen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wird die Verbindung in Dextrose und Salicylsäure gespalten. Von kalter Natronlauge wird sie anscheinend zu Glucosalicylsäure gelöst.

Das Octacetylderivat, $C_{26}H_{22}(C_2H_5O)_8O_{15}$, bildet weisse, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 110—111° schmelzen (15).

Saponin, $C_{32}H_{34}O_{18}$ (?) (574), von SCHRADER (558) 1809 in der Seifenwurzel (Wurzel von *Saponaria officinalis* L.) entdecktes Glycosid, welches ausserdem in vielen anderen Pflanzen, namentlich in anderen Caryophyllen, vorkommt. Es ist gefunden worden in der levantischen Seifenwurzel (von *Gypsophila Struthium* L.) [»Struthiin« (559)], (560, 32, 572), in der Rinde von *Gymnocladus canadensis* (562), der Rinde von *Quillaja saponaria* MOLIN. [»Quillajin« (563)], (564, 572), der Wurzel von *Polygala Senega* L. [GEHLEN's »Senegin«, »Polygalasäure« (565)], (566, 572) und von *Monnina polystachia* R. et P. (564), den Samen von *Agrostemma githago* L. (570) [»Githagin« (567)], (569, 571, 572), in der Monesiarinde von *Chrysothryllum glyphicloeum* CAS. [»Monesin« (568)], in verschiedenen Arten *Anagallis*, *Silene*, *Dianthus* und *Lychnis* (570) und in den Blütenkolben von *Arum italicum* (581).

Das Saponin ist in den Zellen der Seifenwurzel und der Quillajarinde im gelösten Zustande enthalten und scheidet sich erst beim Trocknen der Pflanzentheile in amorphen Klümpchen aus (578).

Bei den saponinähnlichen Glycosiden einiger anderer Pflanzen, wie beim Cyclamin und dem Parillin ist die Möglichkeit einer Identität mit dem Saponin nicht völlig ausgeschlossen. FLÜCKIGER (415) äusserte die Vermuthung, dass jene Körper einer »homologen Reihe von Saponinen« angehören.

Von BOLLEY wurde dem Saponin die Formel $C_{18}H_{28}O_{12}$ beigelegt (566). ROCHLEDER stellte nach einander die Formeln $C_{12}H_{20}O_7$ (32), $C_{24}H_{40}O_{16}$ (573) und $C_{32}H_{34}O_{18}$ auf (574).

Die letztere glaubte SCHIAPARELLI (575) bestätigen zu können. STÜTZ (561) wurde durch die Analyse des Saponins und einiger zweifelhafter Derivate zu der Formel $C_{13}H_{30}O_{10}$ geführt.

Darstellung, vergl. (572). Die Wurzel von *Gypsophila Struthium* wird mit 40proc. Weingeist ausgekocht, das beim Erkalten ausgeschiedene Saponin mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen, in wenig Wasser gelöst und mit Barytwasser gefällt. Den Niederschlag wäscht man mit Barytwasser, zerlegt ihn durch Kohlensäure und fällt die wässrige Lösung mit ätherhaltigem Alkohol (32, 573), vergl. 560).

Darstellung aus der Wurzel von *Saponaria officinalis*: (576), aus Quillajarinde: (561), aus der Senegawurzel: (565, 577).

CHRISTOPHSOHN (572) bestimmte den Saponingehalt in der Wurzel von *Gypsophila Struthium* zu 13·11—14·66%, in der Quillajarinde zu 8·51—8·83%, in der Wurzel von *Saponaria officinalis* zu 4·29—5·61%, in den Samen von *Agrostemma githago* zu 6·54—6·80%.

STÜTZ (561) erhielt aus Quillajarinde etwa 2% ganz reines Saponin.

Weisses, amorphes, neutrales, geschmackloses, stets etwas aschehaltiges Pulver, welches (namentlich in nicht ganz reinem Zustande) (561) stark zum Niesen reizt. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether. Die wässrige Lösung schäumt selbst bei grosser Verdünnung wie Seifenwasser und zeigt die Eigenthümlichkeit, unlösliche, pulverförmige Stoffe lange in der Schwebe zu erhalten (564, 561). Beide Eigenschaften werden durch Alkoholzusatz aufgehoben.

Das Saponin bräunt sich bei 185°, ohne zu schmelzen (561). Es ist linksdrehend. $(\alpha)_D = -7\cdot30^\circ$ (575). Seine Lösung wird durch essigsäures Blei (vergl. 560) concentrirt auch durch Barytwasser weiss gefällt. Alkalische Kupferlösung wird schwach reducirt.

An der Luft zersetzt sich Saponinlösung unter Entwicklung von Kohlensäure und Ausscheidung weisser Flocken. Durch Salpetersäure wird das Saponin unter Bildung von Oxalsäure, Schleimsäure und einem gelben Harz oxydirt (560). Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothgelber, allmählich in Roth und Violett übergelender Farbe.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es langsam in Sapogenin und eine Glycose (?) gespalten: $C_{32}H_{54}O_{18} + 2H_2O = C_{14}H_{22}O_9 + 3C_6H_{12}O_6$ (?) (574). [Ueber das Mengenverhältniss der Spaltungsprodukte, s. (572)]. Dabei sollen zunächst durch Abspaltung von weniger Zucker intermediäre, nicht kristallisirbare Spaltungsprodukte entstehen, von denen eins ($C_{20}H_{32}O_7$) dem Chinovin ähnlich ist (574).

Der aus dem Saponin entstehende Zucker ist nicht krystallisirt erhalten. Er schmeckt süß und reducirt alkalische Kupferlösung (566). Nach ROCHLEDER soll er, ähnlich dem Dextrin oder Gummi, in Alkohol fast unlöslich sein (573). SCHIAPARELLI (575) erhielt durch Erwärmen von Saponin mit verdünnten Säuren einen mikrokrySTALLINISCHEN Körper, $C_{40}H_{66}O_{15}$ (»Saponetin«), und einen rechtsdrehenden Zucker.

Durch Erhitzen des Saponins mit Essigsäureanhydrid werden je nach den Bedingungen verschiedene Acetylderivate als weisse, lockere, ganz aschefreie Pulver erhalten, die unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig sind. Aus einem dieser Acetylderivate wurde durch Kochen mit Barytwasser Saponin regenerirt (561).

Bariumverbindung. In concentrirter Saponinlösung erzeugt Barytwasser einen weissen Niederschlag, der in Wasser und in überschüssiger Saponinlösung löslich, aber in Barytwasser unlöslich ist (560, 573). $(C_{13}H_{30}O_{10})_2Ba_2$? (575) $2(C_{13}H_{30}O_{10}) + Ba(OH)_2$? (561).

Sapogenin, $C_{14}H_{22}O_9$? (574), krystallisirt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung

in concentrirten gruppirten, seideglänzenden Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, löslich auch in Aether und verdünnten Alkalien. Starke Kalilauge fällt eine flockige Kaliumverbindung. Wird Sapogenin mit Kaliumhydroxyd so weit erhitzt, dass nur ein Theil unter Bildung von Essigsäure, Buttersäure und einer weichen, braunen Substanz zersetzt wird, so schmilzt das im Uebrigen anscheinend unveränderte Sapogenin bei 128° während es sonst bei dieser Temperatur nicht flüssig wird (574).

Scillaïn (582), Glycosid der Meerzwiebel (von *Scilla maritima* L.).

Darstellung. Der wässrige Auszug der getrockneten Meerzwiebeln wird mit Bleiessig und das entleite Filtrat mit Tanninlösung gefällt. Den letzteren Niederschlag löst man in absolutem Alkohol, verdampft diese Lösung mit Zinkoxyd zur Trockne, zieht den Rückstand wieder mit Alkohol aus und verdunstet diesen Auszug.

Leichtes, lockres, farbloses Pulver von bitterem Geschmack und digitalin-ähnlicher Wirkung auf den Organismus. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Aether und Chloroform. In concentrirter Salzsäure mit rother Farbe löslich. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in Glycose und eine harzartige Substanz gespalten.

Scopolin, $C_{24}H_{30}O_{15} + 2H_2O$. Dieses Glycosid kommt neben seinem Spaltungsprodukt, dem Scopoletin, und einem Alkaloid (oder Alkaloidgemenge) dem Scopoleïn, in der Wurzel von *Scopolia japonica* (einer Solanee) vor (583).

Darstellung. Die Wurzel wird mit Weingeist ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, die wässrige Flüssigkeit mit Bleioxyd digerirt und eingedampft. Aus dem Rückstand zieht man mit Chloroform Scopoleïn und Scopoletin aus und lässt das darin unlösliche Scopolin aus heissem Wasser krystallisiren.

Farblose Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmp. 218°. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Scopolin in Scopoletin und Glycose gespalten: $C_{24}H_{30}O_{15} + 2H_2O = C_{12}H_{10}O_5 + 2C_6H_{12}O_6$.

Scopoletin, $C_{11}H_{10}O_3$. Farblose Nadeln, wenig löslich in Aether und in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser und in Chloroform, sehr leicht in Essigsäure und in Alkalien. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer und zeigt, wie namentlich auch die ammoniakalische Lösung, starke blaue Fluorescenz, die durch Säurezusatz aufgehoben wird. Das Scopoletin reducirt alkalische Kupferlösung, schmilzt bei 198° und sublimirt in höherer Temperatur in feinen Nadeln (583).

Der Schillerstoff der Wurzel von *Atropa belladonna* L. ist mit dem Scopoletin identisch (584).

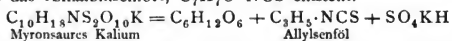
Sennacrol und **Sennapikrin**. Zwei angeblich glycosidische, nicht krystallisirbare Substanzen, welche neben Cathartinsäure in den Sennesblättern gefunden wurden (579, 580).

Sinalbin, $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$. Bestandtheil des weissen Senfsamen (von *Sinapis alba* L.) (397, 585).

Darstellung. Der weisse Senfsamen wird durch Auspressen und Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff von fettem Oel befreit und dann mit 3 Thln. 85proc. Alkohol ausgekocht. Aus dem heiss filtrirten Auszug krystallisirt beim Erkalten das Sinalbin. Man wäscht dasselbe mit Schwefelkohlenstoff, löst in wenig Wasser, behandelt die Lösung mit Thierkohle, fällt das Sinalbin durch starken Alkohol und krystallisirt aus heissem Alkohol um. (In der Mutterlauge von der Alkoholfällung bleibt das Rhodansinapin gelöst.)

Kleine, glasglänzende, schwach gelbliche Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem absoluten Alkohol, löslich in 3:3 Thln. siedendem 85proc. Alkohol. Die Lösung des Sinapins reagirt neutral. Sie reducirt alkalische Kupferlösung, wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und durch Chlorbarium nicht gefällt. Durch Alkalien wird das Sinalbin intensiv, durch Salpetersäure vorübergehend roth gefärbt.

Durch Myrosin, daher auch beim Anrühren des weissen Senfsamen mit Wasser, wird es in analoger Weise gespalten, wie das myronsaure Kalium des schwarzen Senfs, indem ausser der Glycose anstatt des sauren schwefelsauren Kaliums saures, schwefelsaures Sinapin, $C_{16}H_{24}NO_5 \cdot SO_4H$, und anstatt des Allylsenföls das »Sinalbinsenföl«, $C_7H_7O \cdot NCS$ entsteht:



Die Glycose ist rechtsdrehend, krystallisirbar, anscheinend gewöhnliche Dextrose.

Durch salpetersaures Silber (0.367 Thle.) wird in einer Lösung von Sinalbin (1 Thl. in 10 Thln. Wasser) nach einiger Zeit ein weisser, in überschüssiger Silberlösung löslicher Niederschlag erzeugt, worauf die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Der Niederschlag besteht aus Silberverbindungen des Sinapins und des Sinalbinsenföls. Bei seiner Zerlegung durch Schwefelwasserstoff entsteht ein Gemenge von Schwefel und Schwefelsilber, und das Filtrat enthält saures schwefelsaures Sinapin neben dem durch Aether ausziehbaren Nitril, C_8H_7NO einer Säure $C_8H_8O_3$ (p-Oxyphenylessigsäure?).

Quecksilberchlorid erzeugt in Sinalbinlösung eine krystallinische Fällung von zwei Quecksilberdoppelsalzen, während Glycose in Lösung bleibt. Die beiden Quecksilberverbindungen können durch fractionirte Krystallisation aus heissem Wasser getrennt werden. Zuerst scheidet sich in feinen Nadeln das Sulfat einer Quecksilberverbindung des Sinalbinsenföls ab, dann in glänzenden Prismen die Sinapinquecksilberverbindung $C_{16}H_{23}NO_5 \cdot HCl + HgCl_2$.

Sinalbinsenföl, $C_7H_7O \cdot NCS$. Wird Sinalbinlösung mit einer Myrosinlösung versetzt und der entstehende, grossentheils Albuminate enthaltende Niederschlag mit Alkohol ausgezogen, so nimmt dieser das Sinalbinsenföl auf. Durch Zusatz von Wasser zu seiner alkoholischen Lösung, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren erhält man es als gelbes, sehr scharf schmeckendes, auf der Haut Blasen ziehendes Oel. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt destillirbar. Mit Eisenchlorid giebt es nicht direkt, wohl aber nach vorgängigem Erhitzen mit Alkalien, die Rhodanreaction (585).

Skimmin, $C_{15}H_{16}O_8$ (586), dem Scopolin und Aesculin ähnliches Glycosid aus *Skimmia japonica* THUNB. (einer Rutacee).

Das alkoholische Extract der Pflanze wird mit Wasser versetzt, worauf sich aus der vom ausgeschiedenen Harz getrennten Flüssigkeit nach einiger Zeit das Skimmin krystallinisch abscheidet. Es wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Lange, farblose Nadeln, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Alkalien lösen es ziemlich leicht mit blauer Fluorescenz. Schmp. 210°. Durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird es in Skimmetin und eine rechtsdrehende Glycose [$(\alpha) = +24.5'$] gespalten.

Skimmetin, $C_9H_6O_3$. Farblose Nadeln, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, wenig selbst in siedendem Wasser. Verdünnte Alkalien, sowie concentrirte Schwefelsäure lösen es mit blauer Fluorescenz. Schmp. 223°. Eisenchlorid giebt eine blaue Färbung. Das Skimmetin ist vielleicht identisch mit dem Umbelliferon.

Smilacin, s. »Parillin«.

Solanin, s. unter »Alkaloide«.

Sophorin. Mit diesem Namen, der übrigens auch einem aus den Bohnen von *Sophora speciosa* gewonnenen Alkaloid beigelegt ist, bezeichnet FÖRSTER (457) das Glycosid der Blütenknospen von *Sophora japonica* L. S. »Rutin«.

Syringin, $C_{19}H_{28}O_{10} + H_2O$ (591). In der Rinde von *Syringa vulgaris* L. und von *Ligustrum vulgare* L. enthaltenes Glycosid.

Es wurde 1841 von MEILLET (594) und von BERNAYS (588) aus der Rinde der Syringe dargestellt, von Ersterem »Lilacin«, von Letzterem »Syringin« genannt, später von KROMAYER (589—592), näher untersucht, als Glycosid (590) und als identisch erkannt (592) mit dem von POLEX (593) in unreinem Zustande aus der *Ligustrum*-Rinde erhaltenen »Ligustrin«.

Es ist am reichlichsten in der im März gesammelten Rinde von *Syringa vulgaris* enthalten. Aus der frischen Rinde werden etwa 0.7% (590) [0.52% (588)] Syringin gewonnen. Die Knospen der Syringe enthalten nur Spuren desselben; in den Früchten der Syringe (vergl. (587), sowie in den Blättern von *Syringa* und *Ligustrum* wurde kein Syringin gefunden (590, 592).

Darstellung. Die frische Syringenrinde wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und zum dünnen Syrup eingedampft. Den entstehenden Krystallbrei presst man aus, wäscht mit kaltem Wasser und reinigt das Glycosid durch Krystallisation aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle (590).

Lange, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, geschmacklos, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Krystalle werden bei 115° wasserfrei und schmelzen bei 212°. Silbernitrat und alkalische Kupferlösung werden nicht reducirt. Die weingeistige oder wässrige Lösung nimmt beim Vermischen mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure eine schön dunkelblaue, auf Zusatz von mehr Schwefelsäure eine violette Färbung an. Salpetersäure löst das Syringin mit tief blutrother Farbe. Concentrirte Salzsäure giebt eine farblose Lösung, aus der sich beim Kochen blaue Flocken abscheiden (590).

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren spaltet sich das Syringin in Syringenin und eine gährungsfähige Glycose:



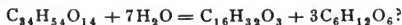
Syringenin, $C_{13}H_{18}O_5 + H_2O$. Hell rosenrothe, amorphe Masse, löslich in Alkohol mit hell kirschrother Farbe, unlöslich in Wasser und Aether. Giebt mit Schwefelsäure und Salpetersäure dieselben Farbreactionen, wie das Syringin. Concentrirte Salzsäure färbt seine alkoholische Lösung dunkelblau, beim Erhitzen rothviolett.

Tampicin, $C_{34}H_{54}O_{14}$ (595). Das dem Convolvulin sehr ähnliche, gereinigte Harz der Tampico-Jalapewurzel (von *Ipomoea simulans* HANB.).

Aus den mit Wasser erschöpften Knollen wird das Harz durch Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Thierkohle behandelt und eingedampft.

Farblose oder schwach gelbliche, durchscheinende, spröde, amorphe, geruch- und geschmacklose Masse, löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 130°. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blutrother Farbe.

Durch starke Basen wird das Tampicin unter Wasseraufnahme in Tampicinsäure übergeführt, durch Kochen mit verdünnten Säuren in Tampicolsäure und Glycose gespalten:



Tampicinsäure, $C_{34}H_{50}O_{17}$, wird durch Auflösen des Tampicins in heissem Barytwasser erhalten. Amorphe, gelbliche, hygroskopische Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zerlegt kohlenensaure Salze. Bleiessig giebt eine flockige Fällung.

Tampicolsäure, $C_{16}H_{32}O_3$. Krystallisirt aus Weingeist in mikroskopischen Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, weniger in Aether. Reagirt deutlich sauer. Nur die Alkalisalze sind löslich. Der Aethylester krystallisirt in rhombischen Tafeln.

Telaescin, $C_{18}H_{30}O_7$. Erstes Spaltungsprodukt der Aescinsäure (s. diese), (23), in seinen Eigenschaften dem Chinovin sehr ähnlich. Durch fortgesetzte Einwirkung von Salzsäure, besonders beim Einleiten von Salzsäuregas in seine

siedende alkoholische Lösung, wird das Telaescin weiter in Zucker und Aescigenin gespalten: $C_{18}H_{30}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{20}O_2$.

Dieses Aescigenin, $C_{12}H_{20}O_2$, ist ein in Wasser unlösliches, in Weingeist lösliches, undeutlich krystallinisches Pulver. Mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure giebt es eine intensiv blutrothe Färbung. Durch Einwirkung von Acetylchlorid wurde ein Diacetylderivat, $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_2O_2$ gewonnen.

Teucrin, $C_{21}H_{24}O_{11}$ oder $C_{21}H_{26}O_{11}$? (596). Aus *Teucrium fruticans*. Krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, die bei 228–230° schmelzen. Heisse, verdünnte Salpetersäure erzeugt Oxalsäure, Weinsäure und eine bei 180° schmelzende, krystallisirbare Säure $C_8H_8O_3$. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Teucrin in Glycose und eine noch nicht näher untersuchte Säure gespalten.

Thevetin, $C_{54}H_{84}O_{24} + 3H_2O$? Von DE VRIJ in den Samen von *Thevetia neriifolia* JUSS. (einer Apocynce) aufgefundenes, von BLAS (597) untersuchtes Glycosid, wahrscheinlich identisch mit dem von OUDEMANS (598) in den Samen von *Cerbera Odollam* gefundenen »Cerberin.«

Darstellung. Die ausgepressten Samen werden mit Aether, dann mit kaltem Wasser, schliesslich mit heissem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten des alkoholischen Auszugs krystallisirt das Thevetin.

Weisses, aus kleinen Krystallblättchen bestehendes Pulver von bitterem Geschmack. Sehr giftig. Bei 110° entweicht nur 1 Mol. Krystallwasser. Schmelzpunkt 170°. Bei 14° in 122 Thln. Wasser löslich, reichlicher in heissem Wasser, leicht in Alkohol und in Eisessig, unlöslich in Aether. Linksdrehend. $(\alpha) = -85.5^\circ$ für die essigsäure Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothbrauner, allmählich in Kirschroth und Violett übergelender Farbe. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Thevetin in Glycose und Theveresin gespalten: $C_{54}H_{84}O_{24} = C_6H_{12}O_6 + C_{48}H_{70}O_{17} + H_2O$?

Theveresin, $C_{48}H_{70}O_{17} + 2H_2O$, scheidet sich als Harz ab und wird durch wiederholte Fällung durch Wasser aus alkoholischer Lösung als weisses, zusammenballendes Pulver erhalten. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether, unlöslich in Chloroform und Benzol. Schmp. 140°. Alkalien lösen es mit gelber Farbe. Mit Schwefelsäure giebt es dieselben Färbungen, wie das Thevetin. Sehr giftig.

Thujin, $C_{20}H_{22}O_{12}$? (599). Dem Quercitrin ähnliches Glycosid der *Thuja occidentalis* L., 1858 von KAWALIER entdeckt.

Das Laub wird mit Alkohol ausgekocht, von dem erkalteten und vom ausgeschiedenen Wachs abfiltrirten Auszug der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Bleizuckerlösung versetzt und filtrirt. Das Filtrat fällt man zunächst mit neutralem, dann mit basisch essigsäurem Blei. Der erste Niederschlag enthält Thujin und Thujetin, der zweite das Thujigenin. Den ersten Niederschlag löst man in verdünnter Essigsäure, filtrirt, fällt nun mit Bleiessig und zerlegt den in Wasser vertheilten gelben Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, erhitzt zum Sieden, filtrirt heiss vom Schwefelblei ab, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure und verdunstet im Vacuum über Schwefelsäure. Die abgeschiedenen gelben Krystalle von Thujin werden aus siedendem, weingeisthaltigem Wasser umkrystallisirt, bis ihre Lösung durch Ammoniak nicht mehr grün gefärbt wird, d. h. frei von Thujetin ist.

120 Kilo Thujalaub gaben nur einige Gramme des Glycosids.

Citronengelbe, mikroskopische, vierseitige Tafeln, leicht löslich in Alkohol, kaum in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Die weingeistige Lösung wird durch Alkalien intensiv gelb, durch Eisenchlorid grün gefärbt. Durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird das Thujin in Thujetin und Glycose gespalten: $C_{20}H_{22}O_{12} + 2H_2O = C_{14}H_{14}O_8$

+ $C_6H_{12}O_6$. Als Zwischenprodukt scheint hierbei unter Umständen Thujigenin aufzutreten: $C_{20}H_{22}O_{12} + H_2O = C_{14}H_{12}O_7 + C_6H_{12}O_6$.

Beim Kochen des Thujins mit Barytwasser entsteht anstatt des Thujetins die Thujetinsäure, $C_{28}H_{22}O_{13}$.

Thujetin, $C_{14}H_{14}O_8$. Gelbes, krystallinisches Pulver, dem Quercetin ähnlich, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. In der alkoholischen Lösung wird durch Eisenchlorid eine tintenartige, durch Ammoniak eine blaugrüne, durch Kalilauge eine grüne, dann rothbraune Färbung, durch Bleizucker eine rothe Fällung hervorgerufen. Beim Kochen mit Barytwasser geht das Thujetin unter Austritt von Wasser in Thujetinsäure, $C_{28}H_{22}O_{13}$, über, welche ebenfalls ein mikrokristallinisches, gelbes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver bildet.

Thujigenin, $C_{14}H_{12}O_7$, kommt neben Thujin und Thujetin in der *Thuja occidentalis* vor. Gelbe, mikroskopische Nadeln, löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Ammoniak färbt die alkoholische Lösung grün. Acetylchlorid färbt das Thujigenin roth und erzeugt beim Kochen ein durch Wasser aus seiner alkoholischen Lösung harzig fallbares Acetylderivat.

Thurpetin, $C_{34}H_{56}O_{16}$ (223). Mit dem Jalapin isomeres Glycosid des Rhizoms von *Ipomoea turpethum* R. BR. (*Radix turpethicæ*).

Darstellung. Die mit kaltem Wasser erschöpfte Turpethwurzel wird getrocknet und mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol grösstentheils abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt und das ausgeschiedene, mit Aether getraschene Harz durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und Füllen mit Aether gereinigt.

Bräunlich gelbe, amorphe Masse, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Concentrirte Schwefelsäure löst mit schön rother Farbe. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure und anscheinend Sebacinsäure. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Turpethin in Glycose und Turpetholsäure gespalten: $C_{34}H_{56}O_{16} + 6H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{32}O_4$. Beim Erhitzen mit Alkalien, kohlen-sauren Alkalien oder Barytwasser löst sich das Turpethin zu Turpethinsäure.

Turpethinsäure, $C_{34}H_{60}O_{18}$. Amorphe, gelbliche, stark saure Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Bildet amorphe, leicht lösliche Salze. Nur Bleiessig giebt eine Fällung.

Turpetholsäure, $C_{16}H_{32}O_4$. Krystallisirt aus verdünntem Weingeist in mikroskopischen Nadeln, leicht löslich in Alkohol, viel weniger in Aether, fast unlöslich in Wasser. Schmp. 88°. Nur die Alkalisalze sind löslich. Der Aethylester bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 72° schmelzen.

Urechitin, $C_{28}H_{42}O_8 + xH_2O$ (?) (600), Glycosid (?) aus *Urechitis suberecta*, einer auf Jamaica wachsenden Apocynce. Das Urechitin krystallisirt in Nadeln von stark bitterem Geschmack. Es ist sehr giftig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol und Aether. Durch verdünnte Schwefelsäure spaltbar. Es verwandelt sich schon in gelinder Wärme (über 38°) in Urechitoxin.

Urechitoxin, $C_{13}H_{20}O_1$? Anstatt des vorigen Glycosids aus den bei 100° getrockneten Blättern erhalten. Krystallinisch, leichter löslich in Wasser, weniger leicht in Aether und Benzol. Giftig. Wird durch Säuren in Zucker und »Urechitoxetin« gespalten.

•Amorphes Urechitoxin:• Aus den Mutterlaugen der vorigen Verbindung.

Vaccinin, s. Arbutin.

Valdivin, $C_{36}H_{48}O_{20} + 5H_2O$? Von TANRET (601) 1880 aus den Früchten von *Simaba Valdivia* PLANCH., einer centralamerikanischen Simarubee, isolirtes Glycosid, wahrscheinlich identisch mit dem von LEWY (602) aus den Früchten der *Simaba Cedron* AUBL. erhaltenen »Cedrin.«

Darstellung. Die fein gemahlene Frucht kocht man mit 70proc. Alkohol aus,

destillirt vom Auszug den Alkohol ab, schüttelt den Rückstand noch heiss mit viel Chloroform und zieht den nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleibenden Rückstand mit siedendem Wasser aus. Das beim Erkalten sich ausscheidende Glycosid wird durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Ausbeute 0·1 bis 0·8 g.

Hexagonale Prismen, bei 15° in 600 Thln., bei 100° in 30 Thln. Wasser löslich, bei 15° in 60 Thln. 70proc., in 190 Thln. absolutem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Aether. Wird bei 110° wasserfrei. Schmelzpunkt 230°. Sehr bitter. Giftig. Die wässrige Lösung schäumt stark beim Schütteln. Sie wird nicht durch Bleiessig, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung und durch Tannin gefällt.

Durch Alkalien wird das Valdivin schon in der Kälte rasch zersetzt, wobei Gelbfärbung auftritt, der bittere Geschmack verschwindet und ein die alkalische Kupferlösung reducirender, rechtsdrehender, aber anscheinend nicht gährungsfähiger Zucker entsteht.

Vincetoxin, $C_{16}H_{12}O_6$? (362). Mit diesem Namen werden von TANRET zwei Glycoside aus *Cynanchum Vincetoxicum* R. BR. bezeichnet, von denen das eine in Wasser löslich, das andere darin unlöslich ist.

Darstellung. Das grobe Pulver der Pflanze wird mit dünner Kalkmilch vermischt, dann mit Wasser ausgelaugt, der Auszug durch Chlorcalcium gefällt, die Fällung mit Kochsalzlösung ausgewaschen, getrocknet und in Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung behandelt man mit Thierkohle, verdunstet sie, löst den Rückstand in Alkohol und versetzt diese Lösung mit Aether, so lange dieser eine Ausscheidung verursacht. Nach dem Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser enthält dann die wässrige Schicht das lösliche, die ätherische das unlösliche Vincetoxin.

Das lösliche Vincetoxin ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether. Es beginnt bei 130° sich zu zersetzen.

Das unlösliche Vincetoxin löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Aether, dagegen in Wasser nur bei gleichzeitiger Anwesenheit des löslichen Vincetoxins. Es schmilzt bei 59°.

Beide Verbindungen besitzen das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -50^\circ$. Durch viele Salze werden sie aus ihren Lösungen gefällt. Bei der Spaltung durch Säuren liefern sie eine nicht krystallisirbare, inaktive, nicht gährungsfähige Glycose.

Unter der Bezeichnung »Asclepiadin« oder »Cynanchin« ist übrigens schon früher ein amorpher, bitter Bestandtheil derselben Pflanze beschrieben worden: FENEULLE, Journ. de Pharm. (2) 11, pag. 305. — HARNACK, Arch. f. exper. Pathol. 2, pag. 303.

Violaquercitrin, $C_{42}H_{42}O_{24}$? (468). Dem Quercitrin ähnliches Glycosid aus *Viola tricolor* L. var. *arvensis* (*V. arvensis* MURRAY). Aus heissem Wasser in feinen, gelben Nadeln krystallisirbar. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Quercetin und eine gährungsfähige Glycose: $C_{42}H_{42}O_{24} + 5H_2O = C_{24}H_{26}O_{11} + 3C_6H_{12}O_6$.

Xanthorhamnin, $C_{48}H_{66}O_{29}$ (549). (Rhamnin. SCHÜTZENBERGER'S α -Rhamnegin«.)

Farbstoffglycosid der von verschiedenen *Rhamnus*-Arten, namentlich *Rh. infectoria* L. und *Rh. tinctoria* L. herrührenden »Gelbbeeren«.

Der von FLEURY 1842 zuerst als »Rhamnin« bezeichnete Farbstoff (550) aus den Beeren von *Rh. cathartica* L. war wesentlich Rhamnetin. (S. unten.)

KANE (551) isolirte 1843 aus den Beeren von *Rh. tinctoria* unreines »Xanthorhamnin«, dem er die Formel $C_{23}H_{24}O_{14} + H_2O$ beilegte, und welches er für ein Umwandlungsprodukt seines in den frischen Beeren angeblich vorhandenen »Chrysorhamnins«, $C_{23}H_{22}O_{11}$, hielt.

In reinem Zustande wurde das Xanthorhamnin 1858 von GELLATLY (552) aus denselben Beeren dargestellt. Er legte ihm die Formel $C_{48}H_{56}O_{28}$ bei und erkannte es als ein Glycosid, welches sich in Rhamnetin und in einen für Traubenzucker gehaltenen Zucker spalten lasse. Die von HLASIWETZ (453) geäußerte Vermuthung, dass das Xanthorhamnin mit dem Quercitrin und das Rhamnetin mit dem Quercetin identisch sei, wurde von BOLLEY (470) und durch die eingehenderen Untersuchungen von SCHÜTZENBERGER (553) und von LIEBERMANN und HÖRMANN (549) als irrig zurückgewiesen.

Ueber andere Untersuchungen, deren abweichende Resultate durch die zuletzt genannten Arbeiten wiederlegt wurden, s. (554—557, 469).

Darstellung. Die zerstoßenen Gelbbeeren werden mit der dreifachen Menge 85proc. Weingeists 10 Stunden lang am Rückflusskühler ausgekocht, der Rückstand ausgepresst und der filtrirte Auszug stehen gelassen, bis nach wiederholtem Abgiessen von den ersten harzigen Ausscheidungen das Xanthorhamnin sich in blumenkohlähnlichen, gelben, krystallinischen Gruppen ausgeschieden hat, die nach dem Auspressen aus Alkohol umzukrystallisiren sind (549). Ausbeute an reinem Glycosid: 6·7 §.

Das Xanthorhamnin krystallisirt aus Alkohol in goldgelben mikroskopischen Nadeln. Diese enthalten 2 Mol. Krystallalkohol, die sie unter 120° verlieren. Aus wässriger Lösung bleibt das Glycosid beim Verdampfen amorph zurück, wird aber in deutlichen Nadeln krystallisirt erhalten, wenn man die concentrirte wässrige Lösung mit Alkohol und Aether versetzt und dann verdunsten lässt. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform, unzersetzt mit gelber Farbe löslich in Alkalien. Es reducirt in der Wärme Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Eisenchlorid färbt seine Lösung dunkelbraun; Bleizucker färbt orange, worauf durch etwas Ammoniak ein schön orangefarbener Niederschlag entsteht.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren spaltet sich das Xanthorhamnin in Rhamnetin und Isodulcitol: $C_{48}H_{66}O_{29} + 5H_2O = 2C_{12}H_{10}O_5 + 4C_6H_{14}O_6$. Dieselbe Spaltung erfolgt theilweise auch bei langem Erhitzen des Glycosids mit reinem Wasser auf 110° (549). Beim Erhitzen des trockenen Xanthorhamnins auf 130 — 150° wird es ebenfalls theilweise gespalten, wobei neben Rhamnetin Isodulcitan ($C_6H_{12}O_5$) entsteht. Durch Hefe wird Xanthorhamninlösung nicht in Gährung versetzt.

Mit Eisen- oder Thonerdesalzen gebeizte Zeuge werden durch das Glycosid nur schwach gefärbt. Der eigentliche Farbstoff der Gelbbeeren, die übrigens selbst nach vieljährigem Aufbewahren noch viel unzersetztes Xanthorhamnin enthalten, ist dessen Spaltungsprodukt, das Rhamnetin (549).

Xanthorhamninkalium, $C_{48}H_{66}O_{29}K_4$, wird aus alkoholischer Lösung des Glycosids durch alkoholische Kalilauge als gelber Niederschlag gefällt. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, im feuchten Zustande leicht veränderlich (549).

Xanthorhamninblei. Gelber Niederschlag (552).

Acetylxanthorhamnin, $C_{48}H_{54}(C_2H_3O)_2O_{29}$. Durch Erhitzen des Glycosids mit Essigsäureanhydrid erhalten (553). Farblos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer krystallisirbar.

Rhamnetin, $C_{12}H_{10}O_5$ (549). Dem Quercetin ähnliches und ihm vermuthlich nahe verwandtes Spaltungsprodukt des Xanthorhamnins, 1858 von GELLATLY entdeckt (552).

Darstellung. Eine Lösung von 100 Grm. Xanthorhamnin in 700 Grm. Wasser wird mit einem Gemisch von 30 Grm. Schwefelsäure und 60 Grm. Wasser versetzt und 1 bis 2 Stunden lang auf 100° erhitzt (549).

Intensiv citronengelbes Pulver, selbst in siedendem Wasser nur spurweise

löslich, sehr wenig löslich auch in Alkohol und Aether, reichlich in heissem Phenol, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Ammoniak und Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe. Alkalische Kupferlösung wird in der Wärme, salpetersaures Silber schon in der Kälte reducirt.

Mit Thonerdesalzen gebeizte Zeuge werden glänzend canariengelb, mit Eisensalz gebeizte schwarz gefärbt (549).

In der Kalischmelze, sowie auch beim Erhitzen seiner alkalischen Lösung mit Natriumamalgam, liefert das Rhamnetin Phloroglucin und Protocatechusäure, als Zwischenprodukt eine Säure, welche der Quercetinsäure ähnlich ist (613), vergl. (553, 557). Aethylirtes Rhamnetin liefert beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr Diäthylprotocatechusäure und ein Phloroglucin-derivat (612).

Nachdem GELLATLY (552) dem Rhamnetin die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_5$ zugeschrieben hatte, stellte SCHÜTZENBERGER (553) die Formel $C_{12}H_{10}O_5$ auf, welche von LIEBERMANN und HÖRMANN (549) bestätigt wurde. HERZIG (612) weist darauf hin, dass die Entstehung von Phloroglucin und Protocatechusäure bei der Zersetzung des Rhamnetins jedenfalls eine Verdopplung der Formel verlange. Er ist geneigt, das Rhamnetin als ein Anhydrid des Quercetins zu betrachten ($C_{24}H_{14}O_{10}$).

Dibromrhamnetin, $C_{12}H_8Br_2O_5$ (549). Durch Hinzutröpfeln von 14 Thln. Brom zu 10 Thln. feingepulvertem und in Eisessig vertheiltem Rhamnetin erhalten. Aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirbar. Löslich in Benzol, leicht in heissem Alkohol und in Eisessig.

Dimethylrhamnetin, $C_{12}H_8(CH_3)_2O_5$ (549), resultirte bei anhaltendem Erhitzen von Xanthorhamminalkalium mit methylschwefelsaurem Kalium und etwas Methylalkohol auf 120—130°. Es krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen Nadeln. Schmp. 156—157°.

Diäcetylramnetin, $C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_5$ (549). [$C_{24}H_8(C_2H_3O)_6O_{10}$?] (612). Durch Kochen von Rhamnetin mit Essigsäureanhydrid und essigsaurer Natrium erhalten. Weisse, seidenglänzende Nadeln, leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol. Schmp. 183—185°.

Dibromdiäcetylramnetin, $C_{12}H_8Br_2(C_2H_3O)_2O_5$ (549). Auf gleiche Weise aus dem Dibromrhamnetin dargestellt. Krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln. Schmp. 211—212°.

Dipropionylrhamnetin, $C_{12}H_8(C_3H_5O)_2O_5$ (549). Fast farblose Nadeln. Schmelzpunkt 158—162°.

Dibenzoylrhamnetin, $C_{12}H_8(C_7H_5O)_2O_5$ (549). Aus Rhamnetin und Benzoesäureanhydrid bei 150° erhalten. Krystallisirt aus Eisessig in kleinen, fast farblosen Nadeln, schwer löslich in Alkohol. Schmp. 210—212°.

Aethylrhamnetin, Methylacetylramnetin, Aethylacetylramnetin, s. (612).

Ausser dem Xanthorhamnin ist nach SCHÜTZENBERGER (553) in den Gelbbeeren ein leichter lösliches Glycosid, das » β -Rhamnigenin« enthalten, welches aber noch nicht in reinem Zustande isolirt werden konnte (549).

Aus einer wässrigen Gelbbeerenabkochung scheidet sich beim Stehen ein Farbstoff aus (LEFORT's Rhamnin) (556), welcher in den Beeren nicht präformirt, sondern das Produkt der Einwirkung eines Ferments auf eins der Gelbbeerenglycoside und selber auch noch ein Glycosid ist (549).

Xanthostrumarin. Glycosid (?) aus den Samen von *Xanthium strumarium* L. (603).

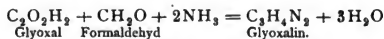
Xylostein. Bitterstoff der Beeren von *Lonicera Xylosteum* L., von HÜBSCHMANN 1845 isolirt (604), nach ENZ (605) ein durch Säuren spaltbares Glycosid.

Farblose, lange Prismen, bei 100° schmelzend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether.

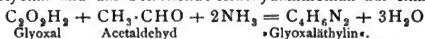
O. JACOBSEN.

Glyoxaline.*) Die Stammsubstanz, von der sich die als Glyoxaline bezeichneten Basen ableiten, ist das Glyoxalin, $C_3H_4N_2$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal (1).

Ein Theil des Glyoxals spaltet sich dabei unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und Formaldehyd, welche letzterer sich an der Bildung des Glyoxalins theiligt (2, 3):



Durch eine analoge Reaction entstehen Homologe des Glyoxalins, wenn Ammoniak auf ein Gemenge von Glyoxal mit einem andern Aldehyd einwirkt (4), oder wenn Glyoxal und das betreffende Aldehydammoniak auf einander wirken:



Die so gewonnenen eigentlichen Homologen des Glyoxalins sind, wie dieses selber, einsäurige secundäre Basen (5, 6): Glyoxalin = $(C_3H_3N)NH$, homologe Glyoxaline = $(C_4H_5N)NH$, $(C_5H_7N)NH$ u. s. w.

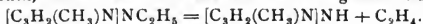
Glyoxalin und seine Homologen liefern mit Alkyljodiden die betreffenden tertiären Basen, d. h. die alkylirten Glyoxaline, wie $(C_3H_3N)NCH_3$, $(C_4H_5N)NCH_3$, die sich mit den Alkyljodiden weiter zu Ammoniumjodiden, $(C_3H_3N)N(CH_3)_2J$, $(C_4H_5N)N(CH_3)_2J$, verbinden.

Jene tertiären Basen sind mit den eigentlichen Homologen des Glyoxalins isomer:



Sie werden in starker Hitze durch molekulare Umlagerung in die letzteren übergeführt (6), ähnlich wie die alkylirten Aniline in die Homologen des Anilins. Indess lässt sich auf diese Weise nur eins der im Glyoxalinradikal, C_3H_3 , enthaltenen drei Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzen.

Alkylirte Glyoxaline, in denen auch eins jener drei Wasserstoffatome bereits durch Alkyl ersetzt ist, werden beim Erhitzen für sich (6) oder besser mit Kalk (7) in der Weise zersetzt, dass das an Stickstoff gebundene Alkyl nicht in Kohlenstoffbindung übertritt, sondern als Olefin aus der Verbindung ausscheidet:



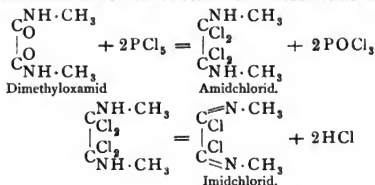
Diese Reaction verläuft übrigens nicht glatt und ist mit Bestimmtheit bisher nur bei der hier als Beispiel gewählten Verbindung beobachtet worden.

An Stickstoff alkylirte Glyoxaline sind, abgesehen von ihrer Bildung aus Glyoxalinen und Alkyljodiden, auch auf einem ganz andern Wege, nämlich durch

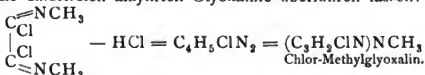
*) 1) DEBUS, Ann. 107, pag. 199. 2) LUBAWIN, Ber. 1875, pag. 768. 3) Ders., Ber. 1882, pag. 1448. 4) RADZISZEWSKI, Ber. 1882, pag. 2706. 5) WYSS, Ber. 1877, pag. 1365. 6) WALLACH, Ber. 1883, pag. 534. 7) WALLACH u. SCHULZE, Ber. 1881, pag. 420. 8) WALLACH, Ann. 184, pag. 1. 9) Ders., Ann. 214, pag. 278. 10) RADZISZEWSKI, Ber. 1882, pag. 1493. 11) JAPP, Ber. 1882, pag. 2410. 12) Ders., Ber. 1883, pag. 284. 13) LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. 1879, pag. 951. 14) RADZISZEWSKI, Ber. 1884, pag. 1289. 15) GOLDSCHMIDT, Ber. 1881, pag. 1844. 16) WALLACH, Ber. 1882, pag. 644. 17) WYSS, Ber. 1876, pag. 1543. 18) WALLACH u. BOEHRINGER, Ber. 1874, pag. 1782. 19) RADZISZEWSKI, Ber. 1883, pag. 487. 20) WALLACH, Ber. 1874, pag. 326. 21) BINZ, Arch. f. experim. Pathol. 4, pag. 340. 22) BODEWIG, Zeitschr. Krystallogr. 5, pag. 565. 23) OPPENHEIM, Ber. 1876, pag. 1213. 24) RADZISZEWSKI, Ber. 1883, pag. 747. 25) Ders., Ber. 1884, pag. 1291. 26) WALLACH u. STRICKER, Ber. 1880, pag. 511. 27) SCHULZ, Ber. 1880, pag. 2353; Arch. f. experim. Pathol. 13, pag. 304. 28) WALLACH u. OPPENHEIM, Ber. 1877, pag. 1193. 29) PINNER, Ber. 1884, pag. 2000.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die symmetrischen Dialkyloxamide erhalten worden (8, 9).

Hierbei entstehen zunächst die betreffenden Amidchloride und Imidchloride:

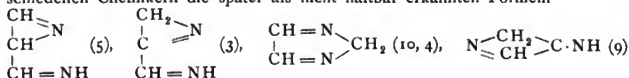


Die Imidchloride gehen aber durch Austritt von noch einem Molekül Salzsäure sofort in chlorhaltige Basen über, welche als Monochlorderivate der alkylirten Glyoxaline erkannt worden sind und sich durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor in die chlorfreien alkylirten Glyoxaline überführen lassen:



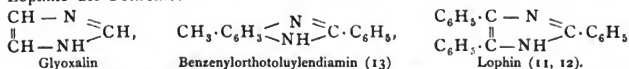
Die auf diesem Wege aus den alkylsubstituirten Oxamiden gewonnenen Basen sind »Oxaline« genannt worden (7, 9), eine Bezeichnung, die man dann mitunter auch auf alle übrigen alkylirten Glyoxaline angewandt hat. (Diese Bezeichnung war übrigens schon früher den Oxalsäureestern mehratomiger Alkohole beigelegt worden.)

Constitution der Glyoxaline. Für das Glyoxalin selber sind von verschiedenen Chemikern die später als nicht haltbar erkannten Formeln

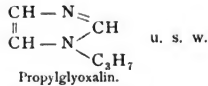
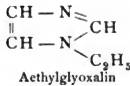
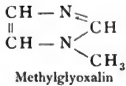


in Betracht gezogen worden, bis JAPP (11, 12) die Formel $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{N} \\ || \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{N} \end{array} = \text{CH}$ aufstellte, welche dem chemischen Verhalten der Glyoxaline und deren Bildung aus Glyoxal, Ammoniak und einem Aldehyd vollständig Rechnung trägt, aber freilich für die Entstehung der alkylirten Glyoxaline aus den alkylirten Oxamiden keine sehr einfache Deutung gestattet. Vergl. (6).

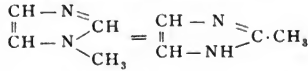
Nach der Auffassung, welche sich in dieser Formel ausspricht, stehen die Glyoxaline in naher Beziehung zu den Amidinen und stellen sich namentlich den aromatischen Anhydrobasen und den Lophinen an die Seite. Sie sind die Lophine der Fettreihe:



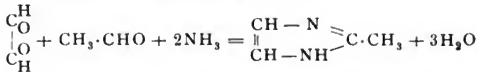
Die Glyoxaline theilen mit jenen Anhydrobasen und den Lophinen die Eigenschaft, trotz dem Vorhandensein der Imidgruppe nicht mit Saurechloriden oder Säureanhydriden zu reagieren, während sie mit Alkyljodiden oder -bromiden leicht die betreffenden tertiären Basen bilden. Für solche alkylirte Glyoxaline ergeben sich mit Zugrundelegung der obigen Ansicht über die Constitution des Glyoxalins die Formeln



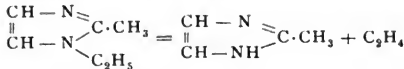
Die mit ihnen isomeren eigentlichen Homologen des Glyoxalins entstehen, wie oben erwähnt, aus jenen alkylirten Glyoxalinen in hoher Temperatur:



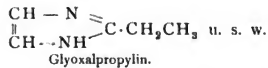
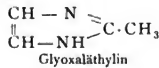
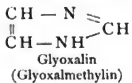
oder durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Glyoxal mit Acetaldehyd oder dessen höheren Homologen:



oder unter Abspaltung von Olefinen beim Erhitzen ihrer Alkylderivate mit Kalk:



Sie bilden die folgende Reihe:



Die Nomenclatur der Glyoxaline ist dadurch complicirt worden, dass eine Reihe dieser Basen, nämlich diejenigen, welche aus den alkylirten Oxamiden auf dem angegebenen Wege gewonnen wurden, nicht von vornherein als Derivate des Glyoxalins aufgefasst werden konnten. Von WALLACH (8, 9) wurde für diese »Oxaline«, die aus Dimethyloxamid, Diäthyloxamid, Dipropyloxamid u. s. w. entstanden, die Bezeichnung »Oxalmethylin«, »Oxaläthylin«, »Oxalpropylin« u. s. w.

eingeführt. Für diese aus den dialkylirten Oxamiden, $\begin{array}{c} \text{C}_n\text{NH} \cdot (\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) \\ \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{NH} \cdot (\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) \end{array}$, ent-

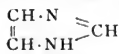
stehenden »Oxaline« ist die allgemeine Formel: $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \\ \parallel \\ \text{CH} - \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} \\ \searrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{array} \end{array}$, d. h.

die aus dem Dimethyloxamid entstehende Base, das »Oxalmethylin«, ist identisch mit dem Methylglyoxalin, $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{N} = \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH} - \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$, das aus Diäthyloxamid erhaltene

»Oxaläthylin« ist Aethyl-Glyoxaläthylin, $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH} - \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$, das »Oxalpropylin«

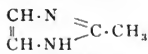
Propyl-Glyoxalpropylin, $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH} - \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} \\ \searrow \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \end{array}$, u. s. w.

Zur Uebersicht der verschiedenen Reihen von Glyoxalinen mag die folgende Zusammenstellung ihrer ersten Glieder dienen:



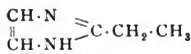
Glyoxalin
(Glyoxalmethylin)

Schmp. 90°. Siedep. 236°.



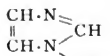
Glyoxaläthylin
(Paraoxalmethylin)

Schmp. 137°. Siedep. 207°.



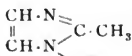
Glyoxalpropylin
(Paraäthylglyoxalin).

Schmp. 80°. Siedep. 268°.



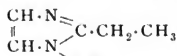
Methylglyoxalin
(Oxalmethylin)

Schmp. -6°. Siedep. 198°.

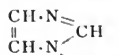


Methylglyoxaläthylin

Flüssig. Siedep. 206°.

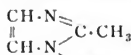


Methylglyoxalpropylin.



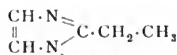
Aethylglyoxalin

Flüssig. Siedep. 210°.



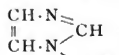
Aethylglyoxaläthylin
(Oxaläthylin)

Flüssig. Siedep. 213°.



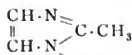
Aethylglyoxalpropylin.

Flüssig. Siedep. 220°.



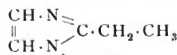
Propylglyoxalin

Flüssig. Siedep. 219—223°.



Propylglyoxaläthylin

Flüssig. Siedep. 225°.



Propylglyoxalpropylin
(Oxalpropylin).

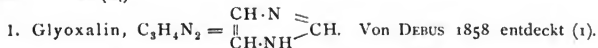
Flüssig. Siedep. 230°.

Das Glyoxalin und seine eigentlichen Homologen sind krystallisirbare, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, unzersetzt destillirbare Körper von stark alkalischer Reaction.

Die alkylirten Glyoxaline sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, unzersetzt destillirbar, bis aufwärts zu den Amylgyoxalinen noch in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar und niedriger siedend, als die betreffenden Glyoxaline selber. Sie verbinden sich mit Alkyljodiden leicht zu den betreffenden Ammoniumjodiden.

Alle Glyoxaline sind, soweit sie daraufhin untersucht wurden, Gifte, deren Wirkungen an diejenigen gewisser Alkaloide erinnern. Wie die Alkaloide werden die Glyoxaline durch Gerbsäure, Pikrinsäure und Phosphormolybdänsäure gefällt.

Wasserstoffsperoxyd oxydirt sämmtliche Glyoxaline zu Oxamiden. Alle einfachen, secundären Glyoxaline liefern hierbei Oxamid, ihre Aethylderivate Aethyl-oxamid u. s. w. (14).



Entsteht als Hauptprodukt neben Glycosin (1) und Ameisensäure (1, 2) beim Behandeln von Glyoxal mit wässrigem Ammoniak, indem das Glyoxal sich zum Theil in Ameisensäure und Formaldehyd spaltet und letzterer sich nach der Gleichung $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ an der Bildung des Glyoxalins beteiligt. Vielleicht wirkt der Formaldehyd auf eine zunächst entstehende Verbindung $\text{NH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{NH}$ ein: $\text{NH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{NH} + \text{CH}_2\text{O}$

= $C_3H_4N_2 + H_2O$ (3) und erzeugt damit eine Verbindung $\begin{matrix} CH = N \\ | \\ CH = N \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ \\ \end{matrix} CH_2$, die sich sofort zu dem Glyoxalin, $\begin{matrix} CH - N \\ || \\ CH - NH \end{matrix} = CH$, umlagert.

Die Bildung des Glyoxalins aus Glyoxal, Formaldehyd und Ammoniak entspricht derjenigen des Lophins aus Benzil, Benzaldehyd und Ammoniak.

Die Zusammensetzung des Glyoxalins wurde von DEBUS (1) ermittelt. LUBAWIN (2), der sie bestätigte, glaubte die Formel verdoppeln zu müssen. Die Bestimmung der Dampfdichte (5, 15) stellte aber die Molekularformel $C_3H_4N_2$ fest.

In Cylinder von je $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt werden mittelst eines Trichterrohres, das bis an den Boden reicht, schichtenweise 160 Cbcm. 50proc. Aldehyds, 20 Cbcm. Wasser, 64 Cbcm. Salpetersäure (spec. Gew. 1.37), der man 2.5 Cbcm. rauchende zugemischt hat, eingegeben und der Ruhe überlassen. Bei Sommertemperatur ist die Oxydation in 4–5 Tagen beendet. Man dampft direkt auf dem Wasserbade ein und erhält eine hellbraune, zähe Masse, die zum grössten Theil aus Glyoxal besteht und direkt verwandt werden kann. Ihre syrupdicke Lösung wird unter Abkühlung nach und nach mit starker Ammoniakflüssigkeit versetzt, bis sie deutlich hiernach riecht. Das Glycosin scheidet sich als braungelbes Pulver aus. Das dunkle Filtrat wird mit Kalkmilch gekocht, bis kein Ammoniak mehr auftritt und auf dem Wasserbade zum dicken Syrup verdampft. Man zieht diesen mit absolutem Alkohol aus, welcher die Kalksalze grösstentheils zurücklässt, destillirt den Alkohol ab und reinigt das Glyoxalin durch fractionirte Destillation (3, 5).

Aus 4 Kilo concentrirtem Aldehyd wurden so 110 Grm. reines Glyoxalin und 60 Grm. rohes Glycosin erhalten.

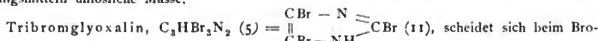
Anstatt mit Alkohol zu extrahiren, kann man zweckmässig die ganz zur Trockne verdampfte Masse direkt aus kleinen Retorten der trocknen Destillation unterwerfen. Von dem Destillat wird das Wasser auf dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt und das zurückbleibende Glyoxalin fractionirt (16).

Weisse, grossblättrige Krystallmasse oder dicke, perlmutterglänzende Prismen (17). Schmp. 89–90°. Siedep. 263° (16). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber im reinen Zustande nicht zerfliesslich. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Nur in der Wärme zeigt das Glyoxalin einen schwachen, fischartigen Geruch. Es theilt mit dem Lophin die Eigenschaft, in seiner mit Alkali versetzten Lösung an der Luft zu leuchten. Das Glyoxalin ist eine starke Base. Nur mit Kohlensäure bildet es kein Salz. Es fällt Metalloxyde, wie Eisenoxyd, Kupferoxyd, aus ihren Salzlösungen und löst das letztere im Ueberschuss mit blauer Farbe auf (1). Mit salpetersaurem Silber erzeugt es einen Niederschlag von Glyoxalinsilber (5). Säurechloride und Säureanhydride wirken nicht auf Glyoxalin ein (5). Halogenalkyle dagegen treten mit demselben leicht zu den Alkylglyoxalinen und mit diesen weiter zu den betreffenden Ammoniumsalzen zusammen: $(C_3H_3N)NH + 2C_2H_5Br = (C_3H_3N)N(C_2H_5)_2Br + HBr$ (5). Chromsäure greift das Glyoxalin nicht an, Kaliumpermanganat oxydirt es vollständig zu Kohlensäure und Ameisensäure (5). Wasserstoffsperoxyd erzeugt Oxamid (14). Reducirende Agentien, wie Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, wirken nicht ein (5).

Salpetrige Säure erzeugt beim Einleiten in die ätherische Lösung des Glyoxalins nur das salpetersaure Salz des letzteren. Wird dagegen das schwefelsaure Glyoxalin mit salpetrigsaurem Kalium oder das salzsaure Salz mit salpetrigsaurem Silber in concentrirter Lösung anhaltend erwärmt, so entsteht unter Gasentwicklung eine Nitrosoverbindung, deren rothbraun gefärbte Alkalisalzlösungen mit Metallsalzen verschieden gefärbte Niederschläge geben (5). Brom erzeugt in wässriger Glyoxalinlösung einen Niederschlag von Tribromglyoxalin (5).

Salze. Salzsaures, salpetersaures und schwefelsaures Glyoxalin sind leicht lösliche, kristallisirbare Verbindungen. — Das saure oxalsaure Salz, $C_2H_4N_2 \cdot C_2H_2O_4$, bildet farblose Prismen, die in heissem Wasser viel leichter als in kaltem löslich sind. — Das Platindoppelsalz, $(C_2H_4N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, kristallinischer Niederschlag, aus heissem Wasser in orangerothen Prismen kristallisirbar (1).

Glyoxalinsilber, $(C_2H_3N)NAg$ (5), entsteht als weisser, voluminöser, beim Umrühren körnig werdender Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zu einer wässrigen Glyoxalinlösung: $2C_2H_4N_2 + NO_3Ag = C_3H_4AgN_2 + C_3H_4N_2 \cdot NO_3H$, oder vollständiger, wenn äquivalente Mengen von Glyoxalin und Silbernitrat in wässriger Lösung mit reiner Natronlauge versetzt werden. Alkyljodide wirken auf die Silberverbindung schon in der Kälte ein und erzeugen neben kleinen Mengen alkylirten Glyoxalins als Hauptprodukt eine amorphe, knetbare, in allen Lösungsmitteln unlösliche Masse.



miren des Glyoxalins in nicht zu verdünnter wässriger Lösung als zunächst hellbrauner Niederschlag aus, der durch Unkristallisiren aus viel heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen ist. Farblose, seidenglänzende Nadeln, die bei 214° unter Bräunung schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Das Tribromglyoxalin zeigt die Eigenschaften einer Säure. Es löst sich in Alkalien und deren kohlensauren Salzen und wird durch Mineralsäuren wieder unverändert in weissen Flocken gefällt. Seine sämtlichen Schwermetallsalze sind weisse, schwer lösliche oder unlösliche Niederschläge. Die Erdalkalisalze werden beim Kochen ihrer Lösungen zersetzt. Das sehr beständige Silbersalz, $(C_2Br_3N)NAg$, liefert mit Alkyljodiden die tribromirten Alkylglyoxaline, wie $(C_2Br_3N)NCH_3$ (5).

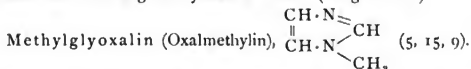
Alkylderivate des Glyoxalins. Von alkylirten Glyoxalinen, $(C_3H_3N)NR$, sind zuerst Methyl- und Aethylglyoxalin durch Entbromung der betreffenden Tribrom-Alkylglyoxaline mittelst Natrium erhalten worden (5). Die letzteren entstehen beim Erwärmen des Tribromglyoxalins mit den Alkyljodiden.

Aus dem Glyoxalin selber wurden durch Einwirkung von überschüssigen Alkyljodiden oder -bromiden anstatt der tertiären Basen vielfach direkt die Ammoniumjodide erhalten (5, 15).

Bei gemässiger Einwirkung entstehen indess auch hier in normaler Weise die Salze der tertiären Basen. Durch Behandlung des Reactionsprodukts mit concentrirter Kalilauge und Destillation des abgeschiedenen Oels gewinnt man die freien Basen, für welche dies die vortheilhafteste Darstellungsmethode ist. Vergl. (9, 6).

Aus den Ammoniumjodiden werden durch trockne Destillation mit Kalk die tertiären Basen erhalten; ebenso entstehen die letzteren, wenn die durch Silberoxyd frei gemachten Ammoniumhydroxyde für sich destillirt werden (15).

Das erste der alkylirten Glyoxaline, das Methylglyoxalin (= Oxalmethylin), entsteht endlich aus dem Dimethyloxamid durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Entchloren des so erhaltenen Monochlor-Methylglyoxalins, — während die analoge Zersetzung des Diäthyl-, des Dipropylxamids u. s. w. zu Alkylderivaten der homologen Glyoxaline führt. (Vergl. oben.)



Darstellung. Glyoxalin wird mit Methyljodid versetzt. Zu der Masse, die sich in zwei Schichten sondert, fügt man nach einiger Zeit etwas Wasser und destillirt das überschüssige Methyljodid aus dem Wasserbade ab. Die rückständige wässrige Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von festem Aetzkali ein dickes Oel ab, welches abgehoben und destillirt wird. Durch Rectification wird das übergegangene Methylglyoxalin gereinigt (9).

10 Thle. Dimethyloxamid werden mit 33 Thln. Phosphorpentachlorid schwach erwärmt, bis sich das Ganze unter Salzsäureentwicklung verflüssigt. Man überlässt die gelbe Flüssigkeit sich selber, bis unter freiwilliger Erwärmung und Dunkelfärbung sich die Umsetzung der Oxamidchloride zum Chlormethylglyoxalin vollzogen hat, worauf das Phosphoroxychlorid im luftverdünnten Raum aus dem Wasserbade abdestillirt wird. Die zurückbleibende, dickflüssige Masse löst man in kaltem Wasser, macht die Lösung mit Kalilauge alkalisch und schüttelt sie mit Chloroform aus. Letzteres hinterlässt bei der Destillation aus dem Wasserbade das rohe Chlormethylglyoxalin, welches dann zweckmässig mit Wasserdampf destillirt, aus dem Destillat nochmals in Chloroform aufgenommen und nach dem Abdestilliren des Chloroforms durch Fractioniren über Aetzbaryt gereinigt wird (8, 9). Von dem jodwasserstoffsäuren Salz der so gewonnenen chlorhaltigen Base werden je 10 Grm. mit 9 Grm. Jodwasserstoffsäure (vom spec. Gew. 1.9) und 1.5 Grm. rothem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren 6 Stunden auf 135—140° erhitzt, worauf die chlorfreie Base abgeschieden und durch Destillation gereinigt wird (9).

Farblose, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch und stark alkalischer Reaction. Spec. Gew. 1.0363 bei 16°. Siedep. 197—199°. In der Kälte erstarrt die Base zu federförmigen, bei etwa - 6° schmelzenden Krystallen. Sie fällt Metallsalze. Mit Quecksilbercyanid erzeugt die concentrirte Lösung einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der in Alkohol sehr leicht löslich ist und aus Aetheralkohol in schönen, glasglänzenden, bei 118—119° schmelzenden Prismen krystallisirt.

Mit Methyljodid vereinigt sich das Methylglyoxalin sehr energisch zu dem Dimethylglyoxalinjodid. Bei der Destillation seines Zinkdoppelchlorids mit Kalk entsteht neben etwas Pyrrol und freiem Methylglyoxalin das mit dem letzteren isomere Glyoxaläthylin.

Das salzsaure Salz ist zerfliesslich (5). — Das Platindoppelsalz, $(C_4H_6N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet orangefarbene Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind und bei 190—191° unter Aufschäumen zu einer gelbrothen Flüssigkeit schmelzen. — Zinkdoppelsalz, $(C_4H_6N_2 \cdot HCl)_2ZnCl_2$. Bei 128° schmelzende Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylglyoxalinjodid (Oxalmethylinjodmethyl), $C_3H_3N \cdot N(CH_3)_2J$ (9, 16). Produkt der Einwirkung von Methyljodid auf Methylglyoxalin. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln.

Das durch Digeriren mit Chlorsilber daraus gewonnene Chlorid giebt mit Platinchlorid das aus heissem Wasser in gut ausgebildeten Tafeln krystallisirende Doppelsalz, $(C_4H_6N_2 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$.

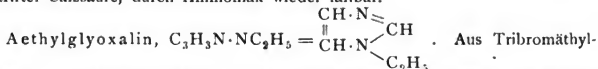
Chlor-Methylglyoxalin (Chloroxalmethylin), $(C_3H_2ClN)NCH_3$ (18, 8, 9). (Darstellung s. oben.) Wasserhelle, bei 205° siedende, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, die sich aus ihrer stark alkalisch reagirenden wässrigen Lösung leicht durch Chloroform, schwierig durch Aether, gar nicht durch Petroleumäther ausschütteln lässt. Der Geruch ist widerlich süßlich und lange anhaftend. Mit verdünnter Schwefelsäure giebt die Base eine schön fluorescirende Lösung.

$C_4H_5ClN_2 \cdot HCl + H_2O$ (8). Grosse, sehr leicht lösliche Prismen. — $C_4H_5ClN_2 \cdot HJ$ krystallisirt mit Krystallwasser in wohlausgebildeten, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen, durchsichtigen Nadeln (9). — $(C_4H_5ClN_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Lange, aus Wasser und verdünntem Weingeist leicht krystallisirende, rothgelbe Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol. — $C_4H_5ClN_2 \cdot C_2O_4H_2$. Durch alkoholische Oxalsäurelösung fällbarer Niederschlag, aus Alkohol in verfilzten Nadeln krystallisirbar. — Das pikrinsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln (8).

Chlor-Dimethylglyoxalinjodid (Chloroxalmethylin-Jodmethyl), $C_4H_5ClN_2 \cdot CH_3J$, entsteht unter Wärmeentwicklung aus dem Chlor-Methylglyoxalin und Methyljodid (8). Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln.

Mit Jod giebt es ein Polyjodid, welches in tiefrothen Nadeln, mit Brom ein Polybromid, welches in gelben Blättchen krystallisirt.

Tribrom-Methylglyoxalin, $(C_3Br_3N)NCH_3$. Durch Einwirkung von mit Aether verdünntem Methyljodid auf Tribromglyoxalinsilber (5), sowie durch Zusatz von Brom zu einer schwefelsauren Lösung des Methylglyoxalins (6) erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Prismen, die bei $88-89^\circ$ schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser und in Alkalien, löslich in heisser, concentrirter Salzsäure, durch Ammoniak wieder fällbar.



glyoxalin durch Natriumamalgam (5), aber auch direkt aus Glyoxalin und Aethylbromid (6) gewonnen. Leicht bewegliche, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Spec. Gew. 0.999. Siedep. $209-210^\circ$.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Wasser sehr gut in gelben Prismen (5, 6).

Methyläthylglyoxalinjodid, $C_3H_3N \cdot NC_2H_5 \cdot CH_3J$ (6). Aus Aethylglyoxalin und Methyljodid in ätherischer Lösung. Grosse, sehr zerflüssliche Prismen, die bei $74-75^\circ$ schmelzen.

Das Jodid soll denjenigen, welches durch Addition von Aethyljodid zu Methylglyoxalin entsteht, zwar ungemein ähnlich, aber nicht mit ihm identisch sein. Mit Jodeadmium bildet das Jodid ein schwer lösliches Doppelsalz, $(C_6H_{11}N_2J)_2CdJ_2$, welches aus Weingeist in Blättern krystallisirt und bei $151-152^\circ$ schmilzt.

Das durch Chlorsilber aus dem Jodid gewonnene Chlorid bildet mit Platinchlorid das Doppelsalz, $(C_6H_{11}N_2Cl)_2PtCl_4$, welches gut krystallisirt und bei $194-195^\circ$ schmilzt, mit Zinkchlorid das Doppelsalz, $(C_6H_{11}N_2Cl)_2ZnCl_2$, welches sehr leicht lösliche, bei $157-159^\circ$ schmelzende Krystalle bildet (6).

Diäthylglyoxalinbromid, $C_3H_3N \cdot N(C_2H_5)_2Br$, wurde durch Erwärmen von Glyoxalin mit überschüssigem Aethylbromid gewonnen (5).

Durch Behandeln desselben mit Chlorsilber und Zusatz von Platinchlorid wurde das Platindoppelsalz, $(C_7H_{13}N_2Cl)_2PtCl_4$, in wohl ausgebildeten, gelblichen Blättchen, durch Einwirkung von Silberoxyd das Hydroxyd, $C_3H_3N \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot OH$, als stark alkalische, begerig Kohlensäure anziehende, über Schwefelsäure allmählich krystallisirende Flüssigkeit erhalten.

Tribrom-Aethylglyoxalin, $C_3Br_3N \cdot NC_2H_5$. Aus Tribromglyoxalinsilber und Aethyljodid (5), sowie durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung des schwefelsauren Aethylglyoxalins (6) gewonnen. In Alkohol und Aether lösliche, rhombische Tafeln. Schmp. $61-62^\circ$.

Propylglyoxalin, $C_3H_3N \cdot NC_3H_7$ (16, 9). Aus Glyoxalin und Normalpropylbromid. Mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.967 bei 16° . Siedep. $219-223^\circ$.

Das salzsaure Salz fällt als Oel nieder, wenn man in die ätherische Lösung der Base Salzsäuregas leitet. — Das Platindoppelsalz krystallisirt in Blättern oder Prismen, die sich in heissem Wasser lösen.

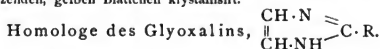
Amylglyoxalin, $C_3H_3N \cdot NC_5H_{11}$ (16, 9). Aus Glyoxalin und Isoamylbromid. Nicht mit Wasser mischbar, aber löslich selbst in sehr verdünntem Weingeist. Spec. Gew. 0.94 bei 18° . Siedep. $240-245^\circ$.

Das Platindoppelsalz ist in kaltem Wasser und Alkohol kaum löslich, aus heisser, alkoholischer Salzsäure in Blättern krystallisirbar.

Benzylglyoxalin, $C_3H_3N \cdot NC_7H_7$ (6). Durch Erwärmen von Glyoxalin mit der äquivalenten Menge Benzylchlorid, Zusatz von Alkali und Destillation des ausfallenden Oels gewonnen. Krystallmasse. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Schmp. $70-71^\circ$. Siedep. etwa 310° .

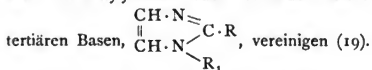
(C₁₀H₁₆N₂·HCl)₂PtCl₄. Hellgelber Niederschlag, ganz unlöslich in kaltem Wasser, aus alkoholischer Salzsäure krystallisierbar.

Durch Kochen des Glyoxalins mit überschüssigem Benzylchlorid wurde direkt Dibenzylglyoxalin erhalten (5), dessen Platindoppelsalz aus heissem Wasser in schönen, perlmutterglänzenden, gelben Blättchen krystallisiert.



Diese homologen Glyoxaline entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Gemenge von Glyoxal mit Acetaldehyd oder höheren Aldehyden.

Sie sind, wie das Glyoxalin selber, starke, einsäurige, secundäre Basen, die sich mit Alkyljodiden oder -bromiden leicht zu den Salzen der betreffenden



Diejenigen dieser tertiären Basen, in welchen R₁ = R + CH₂ ist, entstehen auch aus den höheren symmetrisch alkylirten Oxamiden, nämlich auf demselben Wege, welcher vom Dimethyloxamid zu dem Methyloxalin führt.

Die homologen Glyoxaline sind feste, krystallisierbare, unzersetzt flüchtige Körper, deren Löslichkeit in Wasser bei den höheren Gliedern der Reihe abnimmt. Ihre Alkylderivate sind flüssig.

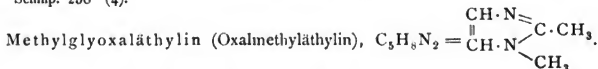
2. Glyoxaläthylin (Paraoxaläthylin), C₄H₈N₂ =
$$\begin{array}{c} \text{CH}\cdot\text{N} \\ \parallel \\ \text{CH}\cdot\text{NH} \end{array} = \text{C}\cdot\text{CH}_3.$$
 Zuerst durch molekulare Umlagerung des Methylglyoxalins, sowie unter Aethylenabspaltung aus dem Aethylglyoxaläthylin (Oxaläthylin) erhalten bei der Destillation der betreffenden Zinkdoppelsalze mit Kalk (7, 9). Später auch aus Glyoxal, Acetaldehyd und Ammoniak gewonnen (4, 19).

Darstellung. Rohes, aus Aldehyd oder Paraldehyd gewonnenes Glyoxal wird in Wasser gelöst und allmählich eine wässrige Lösung von Aldehydammoniak zugesetzt. Die Masse erwärmt sich stark, so dass gut gekühlt werden muss. Bald tritt lebhafter Geruch nach Aldehyd, dann auch nach Crotonaldehyd auf. Wenn ein weiterer Zusatz von Aldehydammoniak keine Erwärmung mehr verursacht, lässt man das Ganze einige Stunden stehen, dampft dann zur Syrnpsconsistenz ein und destillirt den Rückstand aus kleinen Retorten. Der zwischen 200 und 290° übergehende Antheil wird weiter fractionirt, worauf die bei 260—270° destillierte Fraction in der Kälte erstarrt und schon durch einmaliges Krystallisiren aus heissem Benzol die reine Verbindung liefert (19).

Schöne, bei 137° schmelzende Nadeln. Siedep. 267°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Benzol, schwieriger in kaltem Benzol. Die mit Alkalien versetzte wässrige Lösung leuchtet an der Luft (4). Die wässrige Lösung fällt Schwermetallsalze. Mit Gerbsäure, Pikrinsäure und Phosphormolybdänsäure giebt sie in ähnlicher Weise wie die Alkaloide Niederschläge. Dieselbe Eigenschaft zeigen die alkylirten Glyoxaläthyline, welche durch Einwirkung von Jod- oder Bromalkylen auf das Glyoxaläthylin erhalten werden (19).

(C₄H₈N₂·HCl)₂PtCl₄. Rhombische Nadeln (4).

Tribromglyoxaläthylin, C₄H₃Br₃N₂. Auf Zusatz von Brom zur wässrigen Lösung der Base entstehender weisser Niederschlag. Aus Alkohol gut krystallisierbar. Löslich in Alkalien. Schmp. 258° (4).



Aus Glyoxaläthylin und Methyljodid (19). Mit Wasser, Alkohol und Aether

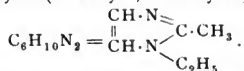
mischbare Flüssigkeit von narkotischem Geruch. Spec. Gew. 1.0051 bei 11°. Siedep. 205—206°.

Durch Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure wird die Base weiss, durch Pikrinsäure gelb gefällt. Die Niederschläge sind in viel heissem Wasser löslich.

Das Zinkdoppelsalz, $(C_6H_{10}N_2 \cdot HCl)_2ZnCl_2$, bildet durchsichtige, prismatische Krystalle, die bei 137—138° schmelzen.

Mit Methyljodid vereinigt die Base sich leicht zu dem krystallisirbaren Ammoniumjodid, $C_4H_9N \cdot N(CH_3)_2J$.

Aethylglyoxaläthylin (Oxaläthylin, Oxaläthyläthylin),



Diese Base wurde zuerst durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor aus ihrem Monochlorderivat gewonnen, welches bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylloxamid entsteht (26, 8, 9). Sie wird leicht aus Glyoxaläthylin und Aethylbromid erhalten (19).

Farblose, narkotisch riechende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit. Spec. Gew. 0.9820 bei 15°. Siedep. 212—213°.

Wenn man das Chlorzinkdoppelsalz mit Kalk destillirt, so wird neben Blausäure, Ammoniak und etwas Pyrrol durch Abspaltung von Aethylen Glyoxaläthylin gebildet (9). Verdünnte Schwefelsäure spaltet bei 240° Aethylamin ab. Uebermangansaures Kalium erzeugt Oxalsäure, Ammoniak und Essigsäure (9).

Die Salze des Aethylglyoxaläthylins üben auf den Organismus ähnliche Wirkungen wie das Atropin, wenn auch in viel schwächerem Grade (27).

$C_6H_{10}N_2 \cdot HCl$. Zerfliessliche Krystalle. Destillirbar. — $(C_6H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe, in heissem Wasser lösliche Prismen. — $(C_6H_{10}N_2 \cdot HCl)_2ZnCl_2$. Sehr gut in leicht löslichen, luftbeständigen Prismen krystallisirbar. Das Salz schmilzt bei 159—160° und kann ohne wesentliche Zersetzung bis 250° erhitzt werden. — $(C_6H_{10}N_2 \cdot HCl)_2CdCl_2$. Schöne, luftbeständige Prismen.

$C_6H_{10}N_2 \cdot NO_3H$. Sehr hygroskopische, dicke Nadeln. — $(C_6H_{10}N_2)_2 \cdot NO_3Ag$. Diese Verbindung fällt in Nadeln aus, wenn eine concentrirte Lösung der Base mit Silbernitrat versetzt wird. Aus verdünntem Alkohol gut krystallisirbar.

Glyoxaläthylinäthylmethyljodid (Oxaläthylin-Jodmethyl), $C_4H_9N \cdot N(CH_3)(C_2H_5)J$. Produkt der Addition von Methyljodid zu Aethylglyoxaläthylin (9). Sehr leicht lösliche Krystallmasse. Das Jodid wird aus seiner wässrigen Lösung durch Alkalien als ein nur schwer wieder erstarrendes Oel ausgeschieden, durch Salzsäure wieder gelöst. Mit Jod bildet es ein Polyjodid.

Glyoxaläthylinäthylbenzylchlorid, $C_4H_9N \cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)Cl$ (9).

Chlor-Aethylglyoxaläthylin (Chloroxaläthylin), $C_4H_4ClN \cdot NC_2H_5$ (20, 8, 9), wird aus dem Diäthylloxamid durch Phosphorpentachlorid erhalten, wie das Chlor-Methylglyoxalin aus dem Dimethylloxamid (8). Wasserhelle Flüssigkeit von narkotischem Geruch, die in starker Kälte zu grossen Krystallen erstarrt. Spec. Gew. 1.1420 bei 15°. Siedep. 217—218°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und namentlich in Chloroform oder Petroleumäther, auch löslich in viel Wasser, und zwar in kaltem reichlicher als in heissem. Die Verbindung reagirt stark alkalisch. Sie löst Schwefel und Kautschuk leicht auf (8). Sie wirkt als Nervengift (20, 21). Bei anhaltendem Kochen mit festem Aetzkali geht das Chlor-Aethylglyoxaläthylin in eine anscheinend isomere Verbindung über, welche in Petroleumäther unlöslich ist, aber durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Kalilauge wieder darin löslich wird (9). Durch Erhitzen mit Wasser auf 200° wird die Base nicht verändert. Bei 300° tritt eine tief greifende Zersetzung ein, bei welcher Ammoniak

entsteht. Gegen Chromsäure ist die Base ungemein beständig. Kaliumpermanganat greift sie leicht an und erzeugt Chlorkalium, oxalsaures Kalium, sowie anscheinend Monäthylloxamid und Äthylloxaminsäure. Wird die Base in Form ihres Zinkdoppelsalzes mit Kalk destillirt, so entsteht neben etwas Pyrrol und anderen Produkten Glyoxaläthylin (9).

$C_6H_9ClN_2 \cdot HCl + H_2O$ krystallisirt in grossen, durchsichtigen Nadeln, die über Schwefelsäure wasserfrei werden und dann sehr hygroskopisch sind (8). — $C_6H_9ClN_2 \cdot HCl + H_2O$. Sehr schöne, leicht lösliche Prismen (9). — Das schwefelsaure und das salpetersaure Salz trocknen über Schwefelsäure zu zähen Massen ein. Ersteres wird dann an der Luft allmählich krystallinisch. — Das oxalsaure Salz, $C_6H_9ClN_2 \cdot C_2O_4H_2$, ist durch Aether aus seiner alkoholischen Lösung in schönen, weissen Nadeln fällbar. Das pikrinsaure Salz bildet gelbe Nadeln (8).

Platindoppelsalz, $(C_6H_9ClN_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Aus verdünntem Alkohol in wohlausgebildeten Prismen krystallisirbar (8). Monoklin (22). — Das Zinkdoppelsalz, $(C_6H_9ClN_2 \cdot HCl)_2ZnCl_2$, ist äusserst leicht löslich (9). — Das Quecksilberdoppelsalz, $C_6H_9ClN_2 \cdot HCl + 4HgCl_2$, fällt in Nadeln nieder, wenn sehr concentrirte Lösungen von Quecksilberchlorid und von dem salzsauren Salz gemischt werden (8).

Eine Silberverbindung, $(C_6H_9ClN_2)_2NO_3Ag$, wird durch direktes Fallen der wässrigen Base mit Silbernitrat als dicker, weisser Niederschlag gewonnen und kann namentlich aus warmem Alkohol in derben, wohlausgebildeten Prismen krystallisiren (8). — Die Quecksilberverbindung, $C_6H_9ClN_2 \cdot HgCl_2$, aus Quecksilberchlorid und der freien Base erhalten, bildet einen in Wasser und Alkohol sehr schwer löslichen, aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirbaren und schon unter 100° schmelzenden Niederschlag (8).

Mit Methyljodid addirt sich das Chloräthylglyoxaläthylin sehr heftig zu dem Jodid, $C_4H_4ClN \cdot N(C_2H_5)(CH_3)J$, welches aus Alkohol in zarten, weissen Nadeln krystallisirt. Das entsprechende Chlorid ist sehr hygroskopisch. — Mit alkoholischer Jodlösung liefert das Jodid ein in schönen, jodfarbenen Blättern krystallisirendes Polyjodid, mit Brom ein rothes Polybromid.

Auch die Additionsprodukte aus Chlor-Äthylglyoxaläthylin und Äthyljodid resp. Äthylbromid wurden dargestellt (8).

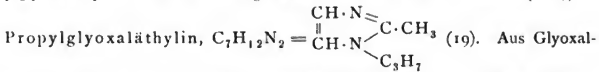
Chlor, Brom und Jod können sich ebenfalls dem Chlor-Äthylglyoxaläthylin addiren, wobei Chlor und Brom, wenn im Ueberschuss vorhanden, zugleich substituierend einwirken. Die einfachen Additionsprodukte, $C_6H_9ClN_2 \cdot Br_2$ und $C_6H_9ClN_2 \cdot J_2$, wurden durch Vermischen der Base mit dem betreffenden Halogen in Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung gewonnen: $C_6H_9ClN_2 \cdot Br_2$ ist eine tief rothe, krystallinische Masse. $C_6H_9ClN_2 \cdot J_2$ bildet rubinrothe Nadeln, die bei $108 - 110^\circ$ schmelzen.

Das Dibromid giebt mit überschüssigem Brom in Chloroformlösung das Dibromid eines Monobromsubstitutionsprodukts, nämlich $C_6H_8ClBrN_2 \cdot Br_2$, zugleich mit seinem bromwasserstoffsäuren Salz, $C_6H_8ClBrN_2 \cdot HBr$ (9).

Dieses Bromchlor-Äthylglyoxaläthylin-Dibromid, $C_6H_8ClBrN_2 \cdot Br_2$, bildet grosse, hochroth gefärbte Krystalle, die bei $132 - 133^\circ$ schmelzen. Monoklin (22). Sein bromwasserstoffsäures Salz krystallisirt in rothen Prismen, die bei $112.5 - 113.5^\circ$ schmelzen und sich mit Wasser unter Freiwerden von Brom und Bromwasserstoff zersetzen. Kocht man das Dibromid bis zur Lösung mit Wasser, so enthält die unter Entweichen von Brom farblos gewordene Flüssigkeit das Bromchlor-Äthylglyoxaläthylin, $C_6H_8ClBrN_2$, welches man nach Zusatz von Alkali durch Ausschütteln mit Chloroform als ein narkotisch riechendes, nicht destillirbares, allmählich erstarrendes Oel gewinnen kann. Sein salzsaures Salz bildet wasserhaltige Prismen, das salpetersaure Salz Nadeln, welche ebenfalls Krystallwasser enthalten, das Platindoppelsalz warzenförmig gruppirte Krystalle. Mit Silbernitrat giebt die Lösung der freien Base einen Niederschlag von $(C_6H_8ClBrN_2)_2NO_3Ag$, der aus verdünntem Alkohol in glänzenden Prismen oder Blättchen krystallisirt. — Die bromwasserstoffsäure Lösung der Base giebt mit Brom wieder das Additionsprodukt, $C_6H_8ClBrN_2 \cdot Br_2 \cdot HBr$ (9).

Brom-Äthylglyoxaläthylin (Bromoxaläthylin), $C_4H_4BrN \cdot N \cdot C_2H_5$ (23, 9), wurde in sehr geringer Menge bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Diäthylloxamid als krystallinischer, schwer destillirbarer Körper erhalten.

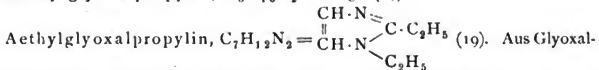
Diäthylglyoxaläthylin (Dioxaläthylin), $C_{12}H_{18}N_4 = (C_4H_4N \cdot NC_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf das in Petroleumäther gelöste Chlor-Äthylglyoxaläthylin. Es ist eine ölige Base, die oberhalb 300° siedet (28, 9).



äthylin und Normalpropylbromid. Farblose Flüssigkeit. Spec. Gew. 0.9641. Siedep. $224-225^\circ$.

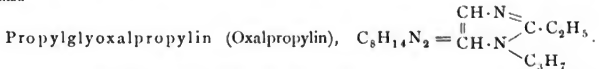
3. Glyoxalpropylin, $C_5H_8N_2 = \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{N} = \\ \parallel \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \quad (19)$. Aus Glyoxal, Propylaldehyd und Ammoniak. Es krystallisiert aus einer Mischung von Benzol, Ligroin und Aether in schönen Prismen, die beim Pressen zwischen Fließpapier ihre Durchsichtigkeit einbüßen und sich in lange, dünne Zwillingsnadeln theilen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, nur schwer in Ligroin. Schmp. $79-80^\circ$. Siedep. 268° .

Methylglyoxalpropylin, $C_6H_{10}N_2$. Vergl. (19).



propylin und Aethylbromid. Farblose, stark narkotisch riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0.9813. Siedep. $219-220^\circ$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Mit Platinchlorid liefert die Base ein gelbes, aus Nadeln bestehendes, in Wasser schwer lösliches Doppelsalz, mit Zinkchlorid ein schön krystallisierendes Doppelsalz, welches bei $172-173^\circ$ schmilzt.



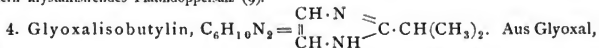
Durch Entchlorung mittelst Jodwasserstoff aus seinem Chlorderivat gewonnen (9), welches durch Behandlung von Dipropylloxamid mit Phosphorpentachlorid erhalten wird. Auch aus Glyoxalpropylin und Propylbromid dargestellt (19). Mit Wasser mischbare Flüssigkeit von schwach narkotischem Geruch und brennend bitterem Geschmack. Spec. Gew. 0.952 bei 17° . Siedep. $229-230^\circ$.

In Kältemischung wird die Base dickflüssig, ohne zu erstarren. Bei der Destillation ihres Zinkdoppelsalzes mit Kalk liefert sie Ammoniak, einen gasförmigen Kohlenwasserstoff, dessen Bromadditionsprodukt bei $131-132^\circ$ siedet, eine erhebliche Menge von Pyrrol und als Hauptprodukt eine bei $250-255^\circ$ siedende Base (9).

$C_8H_{14}N_2 \cdot (HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbene, in Wasser und verdünntem Weingeist lösliche Blätter.

$(C_8H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot ZnCl_2$. Grosse, wohlausgebildete Krystalle, die bei 92° schmelzen.

Mit Methyljodid vereinigt sich die Base schon in der Kälte. Die Verbindung $C_5H_7N \cdot N(C_3H_7)(CH_3)J$ bildet nadelförmige Krystalle. Die Ammoniumbase giebt ein in orangefarbenen Blättern krystallisierendes Platindoppelsalz (9).



Isobutylaldehyd und Ammoniak (24). Feste Krystallmasse, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Aus siedendem Wasser scheidet sich die Base zum Theil zunächst ölförmig, dann in langen, glänzenden Nadeln ab, die beim Ausdrücken

zwischen Fliesspapier in sehr kleine Nadeln zerfallen. Schmp. 129°. Destillierbar zwischen 240 und 265°.

Das Platindoppelsalz ist leicht löslich in Wasser und daraus gut krystallisierbar.

5. Glyoxalisoamylin, $C_7H_{12}N_2 = \begin{matrix} CH \cdot N \\ || \\ CH \cdot NH \end{matrix} = C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Aus

Glyoxal, Valeraldehyd und Ammoniak (24, 25). Krystallisiert aus heissem Wasser in schönen, glänzenden, flachen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Benzol, sehr schwer in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 19·7° nur 1·11 Thle. der Base. Schmp. 120—121°. Siedep. 273—274° (bei 748 Millim.).

$C_7H_{12}N_2 \cdot HCl$. Aus Alkohol schwierig krystallisierbares, zerfliessliches Salz, welches bei 135—136° schmilzt. — $C_7H_{12}N_2 \cdot HBr$. Noch zerfliesslicher. Schmp. 100°. — $(C_7H_{12}N_2)_2 \cdot C_2O_4H_2$ krystallisiert aus Wasser in grossen, farblosen, rhombischen Krystallen, die bei 196° schmelzen und sich nahe darüber zersetzen. — $(C_7H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Durchsichtige, orangefarbene Säulen, in Wasser und Alkohol schwer löslich (25).

Bei der Einwirkung von Brom auf das in wasserfreiem Aether gelöste Glyoxalisoamylin entsteht neben dem bromwasserstoffsäuren Salz des letzteren je nach den Mengenverhältnissen Di- oder Tribrom-Glyoxalisoamylin.

Dibromglyoxalisoamylin, $C_7H_{10}Br_2N_2$, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, die bei 157—158° schmelzen.

Tribromglyoxalisoamylin, $C_7H_8Br_3N_2$. Farblose Nadeln, die sich bei 200° schwärzen und bei 216—217° schmelzen. Durch salpetersaures Silber, sowie durch schweflige Säure wird der Verbindung ein Atom Brom entzogen, so dass Dibromglyoxalisoamylin entsteht (25).

Methylglyoxalisoamylin, $C_7H_{11}N \cdot NCH_3$ (25). Bei der Behandlung des Glyoxalisoamylins mit Methyljodid wurde im Wesentlichen nicht diese Base, sondern das Ammoniumjodid, $C_7H_{11}N \cdot N(CH_3)_2J$, erhalten. Dieses Jodid krystallisiert in schönen, durchsichtigen, rhombischen Säulen, die bei 169—170° schmelzen.

Aethylglyoxalisoamylin, $C_7H_{11}N \cdot NC_2H_5$. Aus Glyoxalisoamylin und Aethylbromid (25). Farblose Flüssigkeit von unangenehmem, stechendem Geruch. Spec. Gew. 1·9291 bei 19·6°. Siedep. 224—225° (bei 743 Millim.).

Platindoppelsalz. Orangefarbene, schiefe Prismen, löslich in heissem Wasser.

Propylglyoxalisoamylin, $C_7H_{11}N \cdot NC_3H_7$. Aus Glyoxalisoamylin und Normalpropylbromid (25). Farblose Flüssigkeit, in Wasser schwerer löslich als die vorige Verbindung. Spec. Gew. 0·9149 bei 18°. Siedep. 239—242° (bei 738 Millim.).

Das Platindoppelsalz krystallisiert aus siedendem Wasser in orangefarbenen, mikroskopischen Prismen.

Das bei der Darstellung der obigen Base in sehr erheblicher Menge entstehende Ammoniumbromid, $C_7H_{11}N \cdot N(C_2H_5)_2Br$, krystallisiert aus Wasser in farblosen, durchsichtigen Säulen des rhombischen Systems, die bei 162—163° schmelzen.

Isobutylglyoxalisoamylin, $C_7H_{11}N \cdot NC_4H_9$ (25). Farblose Flüssigkeit. Spec. Gew. 0·9048 bei 16°. Siedep. 238—242° bei 742 Millim.

Das Platindoppelsalz bildet goldglänzende Blättchen, die selbst in siedendem Wasser und in Alkohol schwer löslich sind.

Isoamylglyoxalisoamylin (Oxalamylin), $C_7H_{11}N \cdot NC_5H_{11}$. Aus Glyoxalisoamylin und Amylbromid (25). Spec. Gew. 0·9029 bei 14·9°. Siedepunkt 261—262° bei 737 Millim.

Das Platindoppelsalz ist unlöslich in Wasser, aus siedendem Alkohol undeutlich krystallisierbar. — Das Zinkdoppelsalz bildet undeutliche, hygroscopische Krystalle, die bei 86—87° schmelzen.

Das Monochlorderivat des Isoamylglyoxalisoamylins, $C_7H_{10}ClN \cdot NC_5H_{11}$ (Chloroxalamylin), wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diisoamylamid gewonnen (9), aber bisher nicht in die obige chlorfreie Base übergeführt. Es ist eine in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von narkotischem Geruch, flüchtig mit Wasserdämpfen. Siedep. $267-270^\circ$. Sein gut krystallisirendes salzsaures Salz giebt mit Platinchlorid die Verbindung $(C_{12}H_{21}ClN_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, welche aus heisser, alkoholischer Salzsäure krystallisirbar ist.

6. Glyoxalönanthylin, $C_9H_{16}N_2 = \begin{array}{l} CH \cdot N \\ \parallel \\ CH \cdot NH \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot C_6H_{13}$. Aus Glyoxal und Oenantholammoniak (24). Glänzende, warzenförmig gruppirte Nadeln, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser. Schmp. 84° .

Das Monochlorderivat des Allylglyoxalallylins, $\begin{array}{l} CH \cdot N \\ \parallel \\ CH \cdot N \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot C_2H_5$, wurde als Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diallyloxamid beobachtet (26).

Wie sich bei Anwendung solcher Oxamide, welche zwei verschiedene Alkylgruppen enthalten, diese in dem durch Phosphorpentachlorid entstehenden Glyoxalin theilen, ist nicht bekannt. Es ist z. B. bisher nicht ermittelt, ob das aus symmetrischem Methyläthylloxamid erhaltene »Chloroxalmethäthylin«, $C_5H_7ClN_2$, (8) ein Chlorderivat des Methylglyoxaläthylins, $\begin{array}{l} CH \cdot N \\ \parallel \\ CH \cdot N \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot CH_3$, oder des Aethylglyoxalins, $\begin{array}{l} CH \cdot N \\ \parallel \\ CH \cdot N \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH$, ist. Letzteres ist nach den Eigenschaften der Verbindung wahrscheinlicher. Sie ist eine mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare, bei $212-213^\circ$ siedende Flüssigkeit.

Glycosin, $C_6H_6N_4$. Diese zweisäurige Base entsteht in untergeordneter Menge neben dem Glyoxalin bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Glyoxal (1, 5). Sie scheidet sich bei dieser Einwirkung als zunächst braungelbes, krystallinisches Pulver ab, während das Glyoxalin gelöst bleibt. Man löst das rohe Glycosin in verdünnter Salzsäure, entfärbt mit Thierkohle und fällt durch Ammoniak (1).

Glycosin bildet sich auch, wenn man Trichlormilchsäure mit der etwa fünffachen Menge starker Ammoniakflüssigkeit übergiesst. Die klare Lösung färbt sich bald gelbroth, schliesslich rothbraun, und setzt nach einigen Tagen stark gefärbtes Glycosin ab, welches auf dem angegebenen Wege oder durch Ueberführung in sein oxalsaures Salz, Entfärben und Fällen mit Ammoniak gereinigt werden kann (29).

Leichtes, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches aus kleinen, stumpfen, gestreiften Prismen besteht und beim Reiben stark elektrisch wird. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich nicht nur in Säuren, sondern auch in heissen Alkalien (5). Es sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in schönen, langen Nadeln.

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird es in schwefelsaurer Lösung zu dunkelvioletten und schwarzen Farbstoffen oxydirt, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind (14).

Das Glycosin ist wahrscheinlich als ein »Diglyoxalin« zu betrachten. $(C_6H_6N_4 = 2C_3H_4N_2 - H_2)$ (6).

Salzsaures Glycosin bildet schöne, grosse Krystalle (1). — Das oxalsaure Salz, $C_6H_6N_4(C_2O_4H_2)_2$ (1, 29), ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, so dass es durch oxalsaures Ammoniak aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes als Krystallpulver

gefällt werden kann. Es krystallisirt in kleinen Warzen. — Das Platindoppelsalz, $C_6H_6N_4(HCl)_2 \cdot PtCl_4$, ist ein goldgelbes Krystallpulver, welches sich in kaltem Wasser nur wenig löst und durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. Mit Quecksilberchlorid giebt die Lösung des salzsauren Glycosins einen schweren, krystallinischen Niederschlag. Kupferchlorid wird grün gefällt (1).

Mit Silbernitrat bildet das Glycosin eine Verbindung $C_6H_6N_4 \cdot NO_3Ag$ (5). O. JACOBSEN.

Gold.*) Geschichtliches. Das gediegen vorkommende Gold musste durch seine Farbe, durch seinen Glanz und sein Gewicht schon früh die Aufmerksamkeit des Menschen auf sich ziehen. In der That kommt es in prähistorischen Funden vor und wird in den ältesten Aufzeichnungen der Menschen erwähnt. Die Genesis erzählt, dass einer der vier Flüsse des Paradieses, Pison, Gold führe. In den homerischen Gesängen ist oft von Gold die Rede, und der von SCHLIEMANN ergrabene und als Schatz des Priamos bezeichnete Fund enthält schöne Goldschmucksachen.

Die Bezeichnungen, welche das Gold in den verschiedenen Sprachen erhalten hat, sind meistens von seinem Glanz oder seiner Farbe abgeleitet. Das hebräische *Zahab* hat als Wurzel das Verbum *tsanab*, glänzen. Das griechische Wort *χρυσός* wird von dem Sanskritwort *hirangam* abgeleitet, dessen Wurzel glänzen bedeutet. Auf dieses Stammwort wiesen auch die Wörter für Gold in den slavischen Sprachen. Unser Wort Gold soll vom Sanskrit *jval* abstammen, welches ebenfalls glänzen bedeutet, wahrscheinlicher aber vom indogermanischen Wurzelwort *ghel*, gelb sein. Das lateinische *aurum*, altlateinisch *ausum*, kommt vielleicht vom Sanskrit *ush-āsā*, welches die Morgenröthe (*aurora*) bezeichnet, und würde sich wieder auf die Farbe (rothes Gold) beziehen.

* 1) PLINIUS, Historia naturalis, liber XXXIII. 2) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1868, pag. 318. 3) B. KERL, Grundriss der Metallhüttenkunde. 2. Aufl. Leipzig 1881, pag. 371 f. C. BALLING, Die Metallhüttenkunde, Berlin 1885, pag. 390 f. 4) Literatur in BIEDERMANN, Repertorium für Technische Journalliteratur; sowie in BIEDERMANN's Technisch-chemisches Jahrbuch, Artikel Gold und Silber. 5) BIEDERMANN, Techn. chem. Jahrb. 7, pag. 29. 6) BIEDERMANN, Techn. chem. Jahrb. 4, pag. 39; 7, pag. 30. 7) PATERO, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1866, pag. 364. 8) RÖSSNER, Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen, 1863, No. 25—40. 9) CALVERT, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1865, pag. 42. 10) KERL, Handbuch d. metallurg. Hüttenkunde, Leipzig 1865, Band III, pag. 299. 11) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1869, pag. 132; 1870, pag. 283; 1871, pag. 176, 247. 12) PETTENKÖFER, DINGL. pol. J. 104, pag. 118. 13) GUTZKOW, DINGL. pol. J. 255, pag. 303. 14) RÖSSLER, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1880, pag. 276. 15) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1880, pag. 410. 16) VIOLLA, Compt. rend. 92, pag. 866. 17) CARNELLEY, Melting and boiling point tables, London 1885, pag. 2. 18) BERZELIUS, POGG. Ann. 8, pag. 178; Lehrb. III, pag. 1212. 19) Jahresber. Chem. 25, pag. 11. 20) LEVOL, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 355. 21) PLINIUS, Historia nat. XXXIII, 20, 32, 42. 22) PÉLIGOT, Compt. rend. 70, pag. 357. 23) FIGUIER, Ann. chim. phys. (3) 11, pag. 336. 24) PELLETIER, Ann. chim. phys. (3) 15, pag. 5 u. 113; Ann. 79, pag. 41. 25) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 31, pag. 478; Jahresber. Chem. 1850, pag. 333. 26) J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. III, pag. 391. 27) DUMAS, Ann. chim. phys. (2) 44, pag. 167. 28) UELSMANN, Ann. 116, pag. 125. 29) SCHRÖTTER, Wien Akad. Ber. 1849, pag. 301. 30) THOMSEN, Journ. pr. Chem. (2) 13, pag. 337; Thermochem. Untersuchungen III, pag. 386. 31) BERZELIUS, POGG. Ann. 18, pag. 146. 32) DEBRAY, Compt. rend. 69, pag. 985. 33) MARIIGNAC, Jahresber. 1855, pag. 420. 34) VON BONSDORFF, POGG. Ann. 17, pag. 261; 33, pag. 64. 35) JOHNSTON, Phil. Mag. (3) 9, pag. 266. 36) HIMLY, Ann. 56, pag. 252; 59, pag. 95. 37) HAASE, Ztschr. f. Chem. 1869, pag. 535. 38) FORDOS u. GÉLIS, Ann. chim. phys. (3) 13, pag. 394; Jahresber. 26, pag. 259. 39) KERL, Metallurgische Probirkunst, Leipzig 1866; MUSPRATT's Chemie, 3. Aufl., III. Bd., pag. 498 f. 40) V. GOLDSCHMIDT, Ztschr. analyt. Chem. 17, pag. 142.

Die Gewinnung des Goldes mit Hülfe von Quecksilber, auf dem Wege der Amalgamation, wird schon von VITRUVIUS und besonders von PLINIUS (1), der auch sehr gut das Auswaschen goldhaltigen Gesteins beschreibt, erwähnt. Während der Weltherrschaft Roms waren daselbst ungeheure Mengen Gold angehäuft. Dennoch liessen die römischen Kaiser zur Zeit des Verfalls es sich angelegen sein, die Goldmünzen zu verschlechtern, um sich zu bereichern. Nach dem Untergange des römischen Reiches scheint die Kunst der Gewinnung und Scheidung des Goldes verloren gegangen zu sein, nicht so die Sucht nach dem Besitze von Gold, dem wesentlichsten Ausdruck des Reichthums. Sie führte zu der Idee, die unedlen Metalle in edle, zumal in Gold, zu verwandeln. In der ältesten chemischen Schrift, die auf neuere Zeit gekommen ist, der *Summa perfectionis* des Arabers GEBER (800 n. Chr. Geb.), ist von der Verwandlung der Metalle wie von einer seit langer Zeit als ausführbar erkannten Sache die Rede. Dieser Irrthum hat sich Jahrhunderte hindurch aufrecht erhalten und Veranlassung zu zahllosen Versuchen und nicht selten zu wichtigen chemischen Entdeckungen gegeben. Es war die Hauptaufgabe der Alchemie, das Mittel zu suchen, welches diese Golddarstellung bewirken konnte. Dies Mittel sollte einer sagenhaften Persönlichkeit, dem HERMES TRISMEGISTUS, dem Begründer der Alchemie, bekannt gewesen sein, und Jahrhunderte hindurch mühte man sich ab, den Stein der Weisen wieder aufzufinden. Durch denselben konnten nicht nur die geringen Metalle in Gold verwandelt werden, sondern er war auch eine Universalmedicin, ein *Elixirium vitae*, das dem Besitzer Gesundheit und langes Leben und damit die Summe irdischer Glückseligkeit gewährte. Lange Zeit dauerte es, bis der Glaube an diese begehrenswerthe Substanz verschwand, trotzdem häufig Personen, die im Besitz derselben zu sein vorgaben, als Schwindler entlarvt wurden. Männer wie LEIBNIZ und NEWTON theilten diesen Glauben, und noch im Jahre 1786 vermeinte der Professor der Theologie SEMLER in Halle, Gold erzeugt zu haben. Es bedurfte des Genius eines LAVOISIER, um diesen Irrthum für immer zu zerstören und die Chemie in die richtigen Bahnen zu lenken.

Die Verwendung des Goldes als Tauschmittel, also die Ausprägung desselben zu Münzen ist sehr alt. Das Werthverhältniss des Goldes zum Silber, dem andern Haupttauschmittel, hat sich im Laufe der Zeit nur wenig geändert. Zur Zeit HERODOT'S, etwa 480 v. Chr., stand das Silber zum Gold wie 13:1, zu Zeiten ALEXANDER des Grossen wie 10:1, im Mittelalter wie 12:1, kurz vor der Entdeckung Amerika's (1492) wie 13:1; dann 15 Jahre später wie 9:1. Seit mehreren hundert Jahren hat das Verhältniss zwischen 14:1 und 16:1 geschwankt. Nach Einführung der Goldwährung in einigen Ländern, namentlich in Deutschland, sowie durch die Ausbeutung der neu entdeckten grossen Silberminen in Nevada, Colorado, Wyoming u. s. w. hatte sich das Verhältniss zeitweilig (1876) auf $17\frac{1}{2}$:1 gestellt.

Vorkommen. Das Gold wird hauptsächlich in gediegenem Zustande gefunden. Seine ursprüngliche Lagerstätte sind die Quarzgänge der älteren Gesteine, Chloritschiefer, Thonschiefer, seltener Granit, auch Glimmerschiefer, Gneiss, Diorit, Porphyr. Es kommt in krystallinischen Körnern, Schuppen und Blättern, drahtförmig und oft äusserst fein vertheilt, vor. Durch Zerstörung des Gesteins ist es fortgeführt und findet sich in jüngeren Schichten, den sogen. Goldalluvionen oder Goldseifen. Häufig ist es sehr fein vertheilt im Eisenkies und dem durch Verwitterung entstandenen Brauneisenerz enthalten. Seine Verbreitung ist eine sehr grosse; aber nur selten ist es in grösseren Mengen angehäuft. Das gediegen

vorkommende Gold ist nie ganz rein, sondern immer mit mehr oder weniger Silber legirt. Eine silberreiche Legirung (mit über 36% Ag) wird Elektrum genannt.

Ferner kommt es seltener als Amalgam vor. In Brasilien, Guiana und Mexico sollen Palladiumgold, Rhodiumgold und eine Legirung mit Platin, Silber und Kupfer vorkommen.

Erze, welche das Gold in chemischer Verbindung enthalten, sind besonders gewisse Telluride: Calaverit, $AuTe_2$, Schrifterz, $(Au, Ag)_2Te_3$, Blättererz oder Nagyagit, $(Pb, Au)_4(Te, S)_7$, Weisstellur, $(Au, Ag, Pb)(Te, Sb)_3$.

Das Gold wird in allen Erdtheilen gewonnen. Bemerkenswerthe Fundorte sind die folgenden:

1. In Europa sind Ungarn und Siebenbürgen hervorzuheben. In Ungarn kommt es in den Erzdistrikten von Nagybanya, Felsöbanya, Kapnik, Kremnitz und Schemnitz vor. Seit dem Jahre 1867 ist Ungarns Goldproduction gesunken, und zwar von 1827 Kgrm. auf 1392 Kgrm. im Jahre 1871.

Das goldreichste Land Europas ist Siebenbürgen mit 500—1000 Kgrm. Jahresproduction. Hauptvorkommen daselbst sind: Vöröspatak im Karpathensandstein, Nagyag und Offenbanya im Grünsteinporphyr, ferner Zalatna und das Aranyosthal. Sonst wird in der österreichisch-ungarischen Monarchie Gold in geringer Menge noch in den Salzburger Tauern und in Kärnten gewonnen.

In Deutschland führen verschiedene Flüsse goldhaltigen Sand, namentlich der Rhein zwischen Basel und Mainz. Der Gehalt wechselt von 0.0144—1.011 Grm. in einem Cubikmeter. Bei einem Gehalt von weniger als 0.234 Grm. in 1 Cbm. gilt der Sand als nicht mehr waschwürdig. Auch in dem in die Mosel fallenden Goldbach unweit Berncastel hat man Gold gefunden, ferner in der Saale bei Jena, in der Schwarza, in Bächen im Fichtelgebirge, Erzgebirge und Riesengebirge. Einige Silbererze in Freiberg und im Harz (Rammelsberger Erze) besitzen einen scheidewürdigen Goldgehalt.

In Grossbritannien hat man wiederholt Gold gewonnen; aber die Gewinnung war nicht lohnend. Es findet sich in Nordwales, Cornwallis und Devonshire, in Wicklow in Irland und an verschiedenen Stellen in Schottland.

Die Goldlager in Spanien, welche die Römer schon ausbeuteten, sind erschöpft. In der Schweiz, Italien, Frankreich führen einige Alpenflüsse Gold. In Norwegen enthält das Silber von Kongsberg, in Schweden das Kupfererz von Fahlun Gold. In Lappland und Finnland ist die Goldgewinnung nicht unbedeutend.

2. Asien. Hier sind besonders die Goldgruben Russlands auf der Ostseite des Uralgebirges zu erwähnen, ferner in Centralsibirien die Distrikte von Tomsk und Jeniseisk. Im Ural kommt das Gold meistens mit Schwefelkies in Quarzgängen im Granitgebirge vor. Oder es findet sich mit anderen Metallen, besonders Platin, in Trümmern und Geschieben der ursprünglichen Bergart im lehmigen Alluvium zerstreut. Beträchtlicher als die Production des Urals ist die der vom Altaigebirge ausgehenden Hügelketten im östlichen Sibirien.

Auch in den übrigen Ländern Asiens befindet sich Gold, besonders in Ostindien; doch fehlt es an zuverlässigen Nachrichten über das Vorkommen. In Tibet giebt es Goldbergwerke im Granit. Das Land des kleinen Flusses Paktolus, der dem KROESUS seinen sprichwörtlichen Reichthum verschafft haben soll, liefert auch heute noch Gold.

3. Afrika. Aus dem Innern dieses Continents kommt viel Gold in Form

von Staub und Körnern, also als Waschgold, in den Handel. Früher war die Goldküste der Hauptausfuhrdistrikt. Viel Gold wird in Kordofan, zwischen Darfur und Abessinien, ferner am Zambese und Limpopo gefunden, neuerdings auch im Oranje-Freistaat und in Transvaal. In den letzten Jahren betrug die Ausfuhr durchschnittlich 3000 Kgrm.

4. Süd-Amerika. In der Mitte des vorigen Jahrhunderts war Brasilien die reichste Goldquelle Amerikas. In neuerer Zeit hat die Gewinnung bedeutend nachgelassen. Goldführender Sand kommt in fast allen Nebenflüssen des Francisco und Rio Dolce vor. Seltener wird Gold in Bergwerken gewonnen. In Peru und Chile werden an beiden Abhängen der Cordilleren goldhaltige Quarzgänge abgebaut. Waschgold wird in Columbien, Nicaragua und Venezuela gewonnen.

5. Nord-Amerika. Die Goldproduction Nord-Amerikas hat diejenige Süd-Amerikas mit Anfang dieses Jahrhunderts bei Weitem überflügelt. In Mexiko, Nord- und Süd-Carolina, Virginia und Georgia, sowie in den Flüssen des östlichen Canadas wurde schon früher Gold gefunden, in den genannten Staaten der Union meistens mit Schwefelkies gemengt. In grossartiger Weise nahm aber die Gewinnung zu, als im Jahre 1848 die reichen Goldlager des bis dahin wenig gekannten Californiens entdeckt wurden. Das erste Gold wurde auf dem Besitzthum eines Schweizer Auswanderers, des Colonel SUTTER, am Ufer des Sacramento, gelegentlich des Baues von Sägemühlen aufgefunden. Bald erwiesen sich auch die meisten Nebenflüsse des Sacramento und der San Joaquin als goldführend. Von allen Weltgegenden strömten Goldgräber herbei und San Francisco, bis dahin ein Dorf mit ein paar Hundert Einwohnern, wuchs rasch zu einer grossen, betriebsamen Handelsstadt empor.

Nach PHILLIPS (2) liegt die Goldregion Californiens auf dem westlichen Abhänge der Sierra Nevada zwischen dem Tejonpass und der nördlichen Grenze des Staates. Hier findet das Gold sich sowohl in Alluvionen als auch auf Quarzgängen, vorzugsweise in Schiefen der Juraformation. Der Gesamttertrag an Gold seit der Entdeckung im Jahre 1848 wird auf über 1000 Millionen Dollars geschätzt.

In neuerer Zeit sind auch in British Columbia am Frazer River, in Minesota, Montana und Colorado Goldlager entdeckt worden.

6. Australien. Im Jahre 1839 fand Graf STRZELECKI Gold in den Blauen Bergen. Später sprachen die Geologen D. W. CLARKE und besonders Sir RODERICK MURCHISON, welcher 1844 auf die Aehnlichkeit der geologischen Formation der östlichen Gebirgskette Australiens mit der des Urals aufmerksam machte, die Meinung aus, dass diese Gebirge sicher goldführend sein müssten. Es fand dies nur wenig Beachtung, bis HARGREAVES, ein californischer Goldgräber, im J. 1851 reiche Goldlager entdeckte. Die Goldgruben oder »Diggings« am Summer-Hill-Creek, am Turonfluss, in der ganzen Bergkette von New South-Wales vom 27. bis 30.° südl. Br. erwiesen sich als äusserst ergiebig. Auch in der Colonie Victoria wurden sehr reiche Lager entdeckt, besonders am Mount Alexander nördlich von Melbourne. Bei Ballarat wurde ein Goldklumpen von 184 Pfund Gewicht gefunden (*the welcome nugget*), welcher Gold im Werthe von gegen 8400 Pfd. St. lieferte.

Gold ist ferner in beträchtlichen Mengen in Queensland, Vandiemensland, Neuseeland und Neucaledonien gefunden worden.

In den letzten Jahren ist die Goldgewinnung sowohl in Australien wie in Californien zurückgegangen. Die Goldproduction der verschiedenen Länder der

Erde wird für die letzte Zeit auf jährlich 568 Millionen Mark geschätzt. Hiervon entfallen auf:

Australien	190 Mill. Mark
Neuseeland und andere Inseln	40 „ „
British Columbia	4·8 „ „
Neuschottland und Canada	0·8 „ „
Vereinigte Staaten	180 „ „
Mexiko	4·4 „ „
Columbia und Venezuela	12·6 „ „
Französisch Guyana	9·8 „ „
Brasilien	5·6 „ „
Russland	104 „ „
Ungarn	4 „ „
Afrika	8 „ „
Andere Länder	4 „ „

Im Deutschen Reich erreichte die Goldproduction in den Jahren 1873 bis 1883 folgende Mengen und Werthe:

1873	315 Kgrm.	im Werth von	855 Tausend Mark
1874	365	„ „ „ „	999 „ „
1875	332	„ „ „ „	923 „ „
1876	281	„ „ „ „	785 „ „
1877	308	„ „ „ „	858 „ „
1878	378	„ „ „ „	1056 „ „
1879	467	„ „ „ „	1302 „ „
1880	463	„ „ „ „	1292 „ „
1881	381	„ „ „ „	1063 „ „
1882	376	„ „ „ „	1051 „ „
1883	457	„ „ „ „	1278 „ „

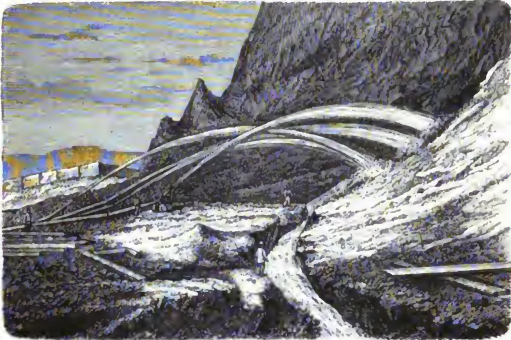
Gewinnung des Goldes (3).

Je nach den Umständen werden entweder rein mechanische Operationen (Waschproceße), oder rein chemische Proceße (Rösten und Schmelzen, Auflösen und Fällern, Amalgamation), oder Combinationen beider Arten angewendet.

1. Waschproceß. Das Verwaschen von goldhaltigen Mineralien, Flusssand u. dergl. ist zwar eine einfache und billige Operation, verursacht aber erhebliche Verluste besonders wenn die Korngröße des Goldes sehr verschieden ist. Kiesige Erze müssen vor dem Verwaschen verwittert sein oder besser geröstet werden.

Eine sehr einfache Art des Verwaschens ist der hydraulische Abbau, wie er in Californien und Australien noch ausgeübt wird. Dabei wird ein starker Wasserstrahl gegen die goldführenden Bänke geleitet. Das in einem hochgelegenen Reservoir gesammelte Wasser spritzt unter dem Druck einer Wassersäule von 20 bis 30 Meter aus einer Röhre von 26 bis 40 Millim. Weite gegen die Basis der Erdschicht, bis deren Zusammensturz erfolgt. Dann dient das Wasser zum Abschlämmen; der Strom fließt in lange Canäle, wo das Gold in Folge seines grossen spec. Gewichts sich alsbald niederschlägt. Fig. 146 zeigt das Verfahren, wie es in Timbuctoo in Californien ausgeübt wird. Dies Verfahren ist ausserordentlich förderlich, es bewirkt aber eine starke Verschlammung der Flussläufe, die sich sogar schon in der Bai von San Francisco bemerklich machen soll. Das Verwaschen wird ferner in primitiver Weise mit der Hand in Kürbisschalen (Afrika), in hölzernen Schüsseln (Brasilien, Borneo), auf Fellen, in vielfach gekrümmten Gräben unter Zuführung eines starken Wasserstromes ausgeführt. Einfache maschinelle Vorrichtungen sind die Wiege (*cradle*), ein auf Rollhölzern schaukelnder Kasten mit Sieben und Querleisten, Herde mit Rinnen oder Ueberzügen von Tuch. In Russland werden die auch sonst in der Erzaufbereitung benutzten Aufbereitungsmaschinen, Reibgatter, Waschtrommeln,

Waschherde u. s. w. angewendet. Alle diese Apparate sammeln das früh sich abscheidende specifisch schwere Gold, während die specifisch leichteren Mineralien abgeschlämmt werden.

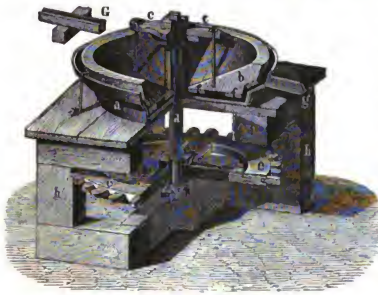


(Ch. 146.)

Das ausgewaschene Gold ist immer noch durch schwere Beimengungen, Silicate u. s. w. verunreinigt und erfordert dann noch eine Schmelzung mit Potasche, Borax oder Salpeter oder eine Behandlung mit Quecksilber. Jene wird in Graphittiegeln ausgeführt, die oben fließende Schlacke wird abgegossen und das Metall in einen eisernen Einguss gegossen.

2. Amalgamation. Dies Verfahren ist dann vortheilhaft, wenn das Erz möglichst frei ist von Blei, Wismut, Antimon u. dergl. und das Gold in nicht zu groben Stücken vorhanden ist. Der Verlust ist bei Weitem nicht so gross, als wie beim Waschen.

Das Quecksilber wirkt in doppelter Weise. Es bildet theils mit dem Gold ein Amalgam, theils sinken die schwereren Goldtheilchen in dem Quecksilber nach unten, adhären nur an demselben und trennen sich so von den oben schwimmenden Erz- und Bergtheilchen.



(Ch. 147.)

Die verpochten oder gemahlene oder durch Verwaschen concentrirten Erze kommen in die Amalgamirmühle oder Quiekmühle. Eine solche zeigt Fig. 147. Der Bottich *a* aus Gusseisen ist auf dem Mühlstuhle *b* befestigt. Auf der durch das Rad *c* bewegten Axe *d* sind die Querarme *e* aufgehängt, an welchen die hölzernen Läufer *f* befestigt sind. Durch das Gerinne *G* fällt der in Quecksilber eintauchenden eisernen Kämmen *f* des Läufers wird das Erz mit dem Quecksilber in Berührung gebracht. *g* ist das Gerinne zum Abfließen der entgoldeten Trübe.

Der Amalgamator von BELLFORD hat nach BALLING folgende Einrichtung. Der Apparat hängt an dem festen Haken *a* und wird unten in dem Lager *b* gehalten, das mit der Kurbel *c* verbunden ist. Letztere ist mit einer Spiralfeder unwickelt, um die Stösse bei der Bewegung

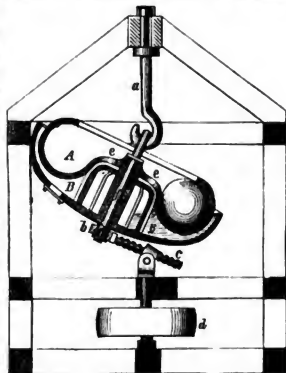
des Apparats auszugleichen. Beim Rotiren der Riemscheibe c beschreibt die Axe f die Mantelfläche eines Kegels, ohne dass der Amalgamator mitrotirt. Durch das Heben und Senken des Apparats nach allen Seiten geräth die Kugel in dem Theil A ins Rollen und zerdrückt die größeren Erzstücke, so dass das Feine als Schlamm durch das Sieb e in den unteren Raum B gespült wird, wo es von dem dort befindlichen Quecksilber amalgamirt wird.

Es sind noch viele andere Amalgamationsapparate erfunden worden, deren Beschreibung zu weit führen würde (4). Erwähnenswerth ist noch, dass BARKER die Amalgamation unter Zuhilfenahme der Electricität empfohlen hat. Der BARKER-Process wird jetzt vielfach versuchsweise ausgeführt und hat bereits einige Verbesserungen erfahren. Ein von MOLLOY (5) in London patentirter Apparat (Fig. 149) (D. Pat. 28452) ist folgendermaassen eingerichtet. Der in dem Kasten A lagernde Erzschlamm wird mittelst des um die Walzen B, C, D laufenden endlosen Bandes G in' dünner Schicht durch das Quecksilberbad A_1 geführt. Dies wird elektrisch erregt, wodurch die Amalgamation sehr befördert wird. Der Raum A_1 ist von dem mit der Anode und einer leitenden Flüssigkeit versehenen Canale H durch eine poröse Wand getrennt. Sobald die Walzen in Drehung versetzt werden und Strom durchgeleitet wird,

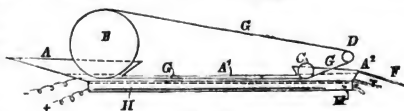
werden alle Metalltheilchen, namentlich auch das sogen. Schwimmgold, mit dem als Kathode dienenden Quecksilber in innige Berührung gebracht. Das Amalgam wird durch das Band G nach dem Kasten A_2 geschafft und durch die Rinne F abgezogen.

DESIGNOLLE hat empfohlen, die Erze durch Behandlung mit Quecksilberchlorid für die Amalgamation vorzubereiten, wodurch letztere erleichtert wird (6).

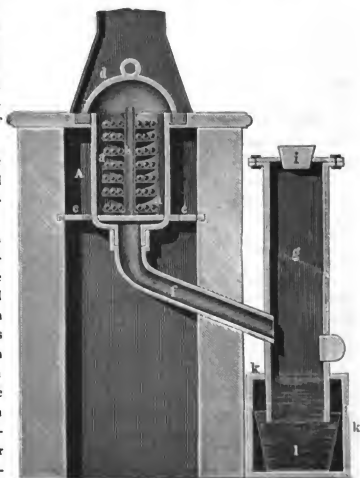
Das nach einem der angegebenen Verfahren erhaltene goldhaltige Quecksilber wird einer Filtration durch leinene Spitzbeutel unterworfen, der Rückstand wird ausgepresst und dann geglüht, um das Quecksilber abdestilliren. Letzteres geschieht in konischen, innen mit einem Thonüberzuge versehenen gußeisernen Retorten. In dem Ofen A zur Aufnahme von Holzkohlen sitzt in einer mittleren Oeffnung des Rostes c die Retorte a . Dieselbe wird bedeckt durch den in einer Sandrinne stehenden Deckel d . Unten verengt sich die Retorte zu einem Ansatz,



(Ch. 148.)



(Ch. 149.)



(Ch. 150.)

welcher das Rohr *f* trägt. Das Amalgam wird auf Teller von Eisenblech gelegt, die über den Dorn *b* in der Retorte geschoben werden. Beim Heizen destillirt das Quecksilber ab, und die Dämpfe gelangen durch Rohr *f* in die Condensationsröhre *g*, welche durch Deckel *i* verschlossen ist und in dem mit Wasser gefüllten Gefässe *l* steht. Dieses wird wieder von dem Gefässe *k* umgeben. Eine Destillation dauert $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde. Der Gesamtverlust an Quecksilber übersteigt nicht 0.007 Proc. vom Erzwiecht.

3. Schmelzprocess. Bei der Verhüttung gewisser Erze, namentlich Kupfer- und Bleierze, welche wenig Gold enthalten, sammelt sich dieses in Zwischenprodukten (Kupferstein, Werkblei) oder Endprodukten (Brandsilber) an, aus welchen das Gold durch Verbleiung, durch Verzinkung oder auf nassem Wege gewonnen werden kann.

In Offenbanya und Szalathna in Siebenbürgen wird z. B. folgendermaassen verfahren.

Die Schliche werden geröstet, die dabei entwickelte schweflige Säure wird zur Schwefelsäurefabrikation benutzt. Der Rückstand wird mit Quarz zu einem Lech zusammenschmolzen, der zerkleinert und mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt wird. Der zurückbleibende Schlamm wird mit reichen Erzen und bleischen Produkten verbleit und das erhaltene Lech ebenso wie das Rohlech behandelt. Der hierbei resultirende Schlamm wird mit concentrirter Schwefelsäure in gusseisernen Kesseln gekocht. Das dabei in Lösung gegangene Silber wird durch Kupfer, das Kupfer durch Eisen gefällt. Der goldhaltige Schlamm kommt wieder zur Verbleiarbeit. Das schliesslich erfolgende güldische Werkblei wird abgetrieben und aus dem dabei erhaltenen Blicksilber das Gold durch einen Scheideprocess gewonnen. Oder das Gold wird nebst Kupfer aus dem Werkblei durch Zink ausgezogen. Dieses nimmt zuerst Gold und Kupfer, dann erst Silber auf. Aus dem güldischen Zink kann das Zink durch Destillation entfernt werden.

4. Goldgewinnung auf nassem Wege.

Das Gold wird durch geeignete Mittel in Lösung gebracht und aus dieser durch Reagentien (Eisenvitriol, Oxalsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Arsen- und Antimonchlorür) als Metall oder durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall gefällt.

Der PLATTNER'sche Chlorationsprocess gestattet noch die Goldgewinnung aus armen Erzen, bei denen Verbleiung oder Amalgamation nicht mehr ökonomisch ausführbar sind. Dieses Verfahren, das in Californien und in Australien vielfach angewendet wird, beruht darauf, das in Gemengen mit Erden und Metalloxyden vorhandene regulinische Gold durch Einwirkung von Chlorgas in wasserlösliches Goldchlorid zu verwandeln. Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle dürfen dabei nicht zugegen sein. Es muss deshalb häufig die vollständige Abröstung oder die chlorirende Röstung der Erze vorausgehen. Das Chlor muss salzsäurefrei sein. Das Chlorgas wird in eine Reihe von Kübeln unten eingeleitet, welche auf einem durchlöchernten Boden das angefeuchtete Erz enthalten. Die luftdicht geschlossenen Kübel können um Zapfen gedreht werden. Nach beendeter Chlorirung wird das Goldchlorid mit warmem Wasser ausgelaugt. Aus der Lösung wird das Gold meistens mittelst Eisenvitriol gefällt.

Um neben dem Gold auch das Silber zu extrahiren, werden die Erze nach PATERA (7) mit einer kalten, chlorgesättigten Kochsalzlösung behandelt. Das entstandene Chlorsilber löst sich in der Chlornatriumlösung.

RÖSSNER (8) empfiehlt chlorirendes Rösten und darauf folgendes Auslaugen mit Kochsalzlösung. CALVERT (9) entwickelt das Chlorgas in der auszulaugenden Erzmasse selbst, indem er derselben etwa 10% Braunstein zumischt und dann in verschliessbaren Gefässen Salzsäure einwirken lässt. Um Silber auch in Lösung zu bringen, soll das Chlor aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure erzeugt werden.

In Nagybanya werden die Gold- und Silber enthaltenden Tellurerze nach dem Verfahren von KISS zunächst der chlorirenden Röstung unterworfen und dann mit einer Lösung von Calciumthiosulfat ausgelaugt (10). Durch Zusatz von Schwefelcalcium zu der Lösung wird Gold und Silber zusammen niedergeschlagen. Im Ueberschuss vorhandene Schwefelcalciumlauge geht an der Luft wieder in Calciumthiosulfat über, sodass Schwefelcalcium, durch Glühen von Kalk mit Schwefel dargestellt, stets ergänzt werden muss.

5. Goldscheidung.

Auf welchem Wege das Gold auch gewonnen sein mag, es ist stets silberhaltig. Die

Trennung des Silbers vom Golde nennt man *Scheidung*. Dieselbe wird seltener auf trockenem, häufiger auf nassem Wege ausgeführt.

a) *Trockene Goldscheidung*. Die Methoden gestatten, mit Ausnahme des Chlorprocesses, nur eine unvollkommene Trennung der Metalle.

Die *Scheidung* durch Guss und Fluss beruht auf der Verwandtschaft des Antimons zum Golde. Man schmilzt das güldische Silber mit 2 Thln. Antimonit im Tiegel und giesst die Schmelze in Formen. Ueber der Antimonlegirung scheidet sich ein Salz, das Plachmal ab, welches neben etwas Antimongold Schwefelsilber und unzersetzes Schwefelantimon enthält. Dasselbe wird zur Abscheidung des Antimongolds wiederholt umgeschmolzen und dann entsilbert. Aus dem Antimongold wird das Antimon abgeraucht.

Der PFANNENSCHMIED'sche Process besteht im Zusammenschmelzen der Legirung mit $\frac{1}{4}$ Schwefel, wobei sich Schwefelsilber bildet. Dann wird Bleiglätte aufgestreut, wobei unter Bildung von Schwefelblei ein Theil Silber ausgeschieden wird. Dieses nimmt beim Niedersinken durch das Lech das Gold auf. Die goldreichere Legirung wird wiederholt in gleicher Weise behandelt, und schliesslich wird das Silber vom Gold auf nassem Wege getrennt.

Die *Cementation* besteht in dem Glühen einer granulirten oder ausgewalzten Goldsilberlegirung mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alaun, Eisenvitriol, Kochsalz und 3 Thln. Ziegelmehl. Chlor und Salzsäure entstehen und bilden Chlorsilber, welches abgebürstet wird, so dass die Oberfläche der Legirung goldreicher ist. Das Verfahren wird wohl dazu benutzt, um mindergoldhaltigen Legirungen das Aussehen hochgoldhaltiger Legirungen zu geben.

MILLER's Chlorgasverfahren (11) wird besonders in Australien für reiches Gold (Rohgold) mit 5 bis 30 $\frac{0}{8}$ Silber oder 1 bis 2 $\frac{0}{8}$ anderen Metallen ausgeführt. Man erspart dabei die Kosten für die theuren Säuren zum Lösen. Das Verfahren besteht darin, in die in einem Tiegel geschmolzene Legirung mittelst Gasleitungsröhren aus Glas und Thon Chlorgas einzuleiten. Dabei scheidet das Silber sich als Chlorsilber an der Oberfläche ab, und es bleibt Feingold mit nur 3—9 Tausendstel Silber und Spuren von Kupfer. Durch Bedecken des Tiegelinhalts mit einer Boraxschicht wird ein Silberverlust vollständig vermieden. Dies Verfahren wird in den Münzen zu Sidney und Melbourne ausgeübt.

b) *Nasse Goldscheidung*. Die hierher gehörigen Lösemethoden sind einfacher, billiger und vollkommener als die eben erwähnten Verfahren.

1. *Quartation* oder *Scheidung* mit Salpetersäure. Die Methode verlangt eine Legirung von 1 Thl. Gold und 3 Thln. Silber ($\frac{1}{4}$ oder quart Gold) oder besser 2 Gold und 5 Silber. Die Legirung wird granulirt und im Glaskolben mit reiner Salpetersäure erhitzt, wobei sich das Silber auflöst. Man giesst die Lösung ab, digerirt das zurückbleibende Gold noch einmal mit Salpetersäure, wäscht aus, trocknet und schmilzt es mit Borax und Salpeter. Bei goldreicheren Legirungen wird nicht alles Silber aufgelöst. Das Verfahren ist meistens verdrängt worden durch die billigere Schwefelsäure-Scheidung oder

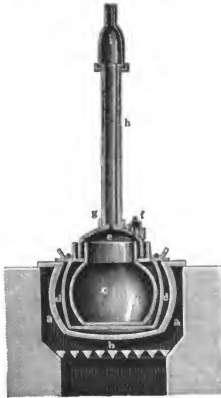
2. *Affination*. Dies Verfahren beruht auf der Löslichkeit des Silbers und Unlöslichkeit des Goldes in heisser concentrirter Schwefelsäure. Es kommt dabei nicht viel auf die Zusammensetzung der Legirung an; nach PETTENKOFER (12) ist allerdings das Verhältniss von 19 bis 25 $\frac{0}{8}$ Gold das vortheilhafteste.

Die geschmolzene Legirung wird zunächst durch Eingiessen in kaltes Wasser granulirt und dann mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. In San Francisco wendet man nach GUTZKOW (13) nicht Granalien, sondern Barren an, was manche Vortheile haben, besonders ein feineres Gold in grösseren Stücken liefern soll. Die Lösungsgefässe werden wohl selten noch aus Platin hergestellt, sondern für grössere Produktion benutzt man gusseiserne, für kleinere Produktion porcellanene Gefässe.

Die in Oker gebrauchten Lösegefässe zeigt Fig. 151. Ueber der Feuerung *b* befindet sich der gusseiserne Kessel *a*. In diesem steht das mit Handhabe versehene eiserne Gerüst *d*, welches das Porcellangefäss *c* von 310 Millim. Höhe und 340 Millim. mittlerem Durchmesser trägt. Der in einem Wasserverschluss stehende Deckel *e* enthält die Arbeitsöffnung *f* und das

im Wasserverschluss *g* stehende 940 Millim. hohe und 53 Millim. weite Porcellanrohr *k*, an welches sich das ins Freie mündende Bleirohr *i* schliesst.

Die auf die Granalien gebrachte Schwefelsäure wird langsam angeheizt, damit die Entwicklung von schwefliger Säure nicht zu stürmisch vor sich gehe. Nach völliger Auflösung, wenn man mittelst eines eingeführten Eisenstabes kein hartes Stückchen in dem Gefässe mehr fühlen kann, wird noch verdünnte Schwefelsäure (bei Eisengefässen concentrirte) zugesetzt und erkalten gelassen. Die Silbervitriollösung wird abgossen oder abgehebert und auf Silber verarbeitet.



(Ch. 151.)

Zur vollständigen Reinigung wird das Gold wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure ausgekocht, ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen. Es wird auch wohl mit Natriumbisulfat geglüht und dann mit Schwefelsäure ausgekocht. Auch wird Chlorgas in das geschmolzene Gold geleitet, um fremde Metalle als Chloride zu verflüchtigen oder auf der Oberfläche abzuscheiden. ROESSLER empfiehlt dies mit Schwefelsäure wiederholt ausgekochte Gold in Königswasser zu lösen und nach dem Klärenlassen der Flüssigkeit das Gold durch Eisenchloridlösung zu fällen und das Fallgold mit Borax zu schmelzen.

Von den Platinmetallen wird das Gold am besten durch Elektrolyse getrennt [BOCK (15)], indem das Scheidegold in Plattenform gebracht wird und diese Platten über einer mit dem positiven Pol einer Batterie oder elektrodynamischen Maschine verbundenen Kupferstange in eine Lösung von neutralem Goldchlorid gehängt werden. Mit dem negativen Pol sind mittelst einer Kupferstange dünne Platten aus hochfeinem Gold verbunden, die ebenfalls in die Lösung tauchen. Sobald der Strom in Wirkung tritt, löst sich reines Gold von den Scheidegoldplatten und schlägt sich auf den Feingoldblechen nieder, während Iridium, Osmiridium u. s. w. als grauschwarzes Pulver zu Boden fallen.

Eigenschaften. Das Gold ist vor allen anderen Metallen durch seine gelbe Farbe ausgezeichnet. Es besitzt starken Glanz, aber wenig Klang. Fein zertheiltes Gold, wie es aus seinen Lösungen niedergeschlagen wird, ist ein glanzloses, braungelbes bis rothes Pulver. Es krystallisirt im regelmässigen System und wird oft in deutlichen Oktaedern und Dodekaedern gefunden. Das mittelst Eisenvitriol aus Lösungen gefällte Gold bildet sehr kleine Würfel, das durch Oxalsäure gefällte kleine Oktaeder oder 6- und 3-seitige Tafeln.

Reines Gold ist weicher als Silber, aber härter als Zinn. Es ist das dehnbarste aller Metalle, lässt sich bis zu 0.0001 Millim. dünnen Blättchen aus schlagen, welche das Licht blau oder grün durchscheinen lassen; feinst ausgezogene vergoldete Silberdrähte haben einen gelben Ueberzug von nur $\frac{1}{1000}$ Millim. Dicke. Geringe Mengen fremder Metalle vermindern die Dehnbarkeit erheblich: schon $\frac{1}{1000}$ Blei, Antimon, Arsen oder Wismut machen das Gold zum Vermünzen ungeeignet; am wenigsten beeinträchtigt Silber die Ductilität.

Das specifische Gewicht des gegossenen Goldes beträgt bei 17.5° und bezogen auf Wasser von 17.5°: 19.30 bis 19.33, des gehämmerten: 19.33 bis 19.34 (G. ROSE); nach MATTHIESSEN 19.265 bei 13°. Es schmilzt bei Weissgluth, nach POUILLET bei 1200°, nach BECQUEREL bei 1037, nach VIOLLE (16) bei 1045°, nach RIEMSDYCK bei 1240° (17). Im geschmolzenen Zustande hat es eine bläulichgrüne Farbe. Es verflüchtigt sich erst bei sehr hoher Temperatur, im Knallgasgebläse, im Scharffeuer des Porcellanofens und beim Durchströmen eines starken elek-

trischen Stromes durch einen Golddraht. Das geschmolzene Gold zieht sich beim Erstarren sehr stark zusammen, eignet sich deshalb nicht gut zum Giessen.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient bei 40° ist 0.00001443 (FIZEAU); von 0 bis 100° ist die Verlängerung 0.001451.

Die elektrische Leitungsfähigkeit bei 0° des harten Goldes ist 43.84, des weichen 44.62, bezogen auf die des Quecksilbers = 1 (MATTHIESEN und VON ROSE); bei $21.8^\circ = 73$, wenn das des Silbers bei $0^\circ = 100$ ist. Die Wärmeleitungsfähigkeit ist 53.2, bezogen auf diejenige des Silbers = 100 (WIEDEMANN und FRANZ).

Seine spezifische Wärme ist von REGNAULT zu 0.03244 cal. zwischen 0 und 100° bestimmt worden. Dies entspricht der Atomwärme 6.4, wenn $Au = 196.2$.

Das Atomgewicht des Goldes wurde 1826 von BERZELIUS (18) durch Ermittlung der Menge Quecksilber, welche nöthig war, um das Gold aus Goldchlorid zu fällen, bestimmt und, auf Wasserstoff bezogen, als 196.74 festgestellt. Im Jahre 1844 kam derselbe (19) durch Reduction des Kaliumgoldchlorids im Wasserstoffstrom zu der Zahl 196.20. LEVOL (20) fand im Jahre 1850, indem er Goldchlorid durch schweflige Säure reducirt und einerseits die Menge Gold, andererseits die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat ermittelte, die Zahl 195.86. Das Gold ist in seinen Verbindungen ein- oder dreiwertig.

Vergoldung.

Eine wichtige Anwendung des Goldes ist die zur Vergoldung von Metallen, Holz, Leder u. s. w. Das Vergolden wird entweder auf mechanischem oder auf chemischem oder auf galvanischem Wege ausgeführt.

Infolge der grossen Dehnbarkeit des Goldes lässt dasselbe sich zu höchst dünnem, sogen. Blattgold ausschlagen. Die Goldschlägerei war schon den alten Aegyptern, MOSES und HOMER bekannt. Jetzt wird das Blattgold in der Weise angefertigt, dass ein Goldzain zunächst bis auf 2 Millim. Dicke ausgehämmt und dann ausgewalzt wird. Das dadurch auf eine Dicke von 0.033 Millim. gebrachte Goldblech wird nun in Stücke von 25 Millim. Quadrat zerschnitten, die in einer Anzahl von 160 zwischen Pergamentblätter gelegt werden, so zwar, dass sich oben und unten in dem Stoss je 25 Blätter Pergament ohne Zwischenlage befinden. Der in ein Futteral gesteckte Stoss wird sodann mit einem schweren Hammer geschlagen. Bald haben die Goldblätter die Grösse der Pergamentblätter erlangt und werden nun je in vier gleich grosse Theile zerschnitten, welche nun zwischen der sogen. Goldschlägerhaut, der Oberhaut des Blinddarms vom Ochsen, wie vorhin ausgeschlagen werden. Die dann schon sehr dünnen Blättchen werden noch ein drittes Mal zwischen feinsten Goldschlägerhaut ausgeschlagen. Dadurch werden die Blätter so fein, dass mit einem Gewicht von 2.08 Grm. eine Fläche von 1 \square Meter bedeckt werden kann, d. h. sie haben eine Dicke von etwa $\frac{1}{30000}$ Millim. Mit diesem Blattgold wird Holz, Leder u. s. w. gewöhnlich unter Anwendung eines Klebmittels, wie Leimwasser, belegt. Durch Poliren mit einem Achatstein ertheilt man der Vergoldung den gewünschten Glanz.

Metalle werden meistens auf chemischem Wege vergoldet. Die Feuervergoldung wird mit Hilfe von Goldamalgam ausgeführt, das man auf das gereinigte Metall aufträgt, worauf durch Erhitzen das Quecksilber verflüchtigt wird. Das Amalgam wird durch Zusammenrühren mit erhitztem Gold und fast bis zum

Sieden erhitztem Quecksilber dargestellt. Nach dem Abpressen des überschüssigen Quecksilbers besteht es aus etwa 33 Thln. Gold und 67 Thln. Quecksilber und hat Butterconsistenz. Das zu vergoldende Metall nimmt das Amalgam besser auf, wenn es vorher mit Quickwasser, einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, bestrichen worden ist. Die Goldschicht kann durch Poliren glänzend gemacht oder durch Erhitzen mit Polirpulver, einem Gemisch von Kochsalz, Salpeter und Alaun (wobei Chlor entwickelt wird, welches das Gold angreift) mattirt werden. PLINIUS (21) beschreibt genau nicht nur die Vergoldung mit Blattgold, sondern auch die mittelst Amalgams und erwähnt dabei auch die Anwendung eines Gemisches von Salz, Essig und Alaun, das aber weniger zum Mattiren, als zum Beizen der zu vergoldenden Metalle geeignet zu haben scheint.

Häufiger als die Feuervergoldung wird die galvanische Vergoldung ausgeführt. Eine dazu geeignete Lösung ist z. B. aus 1000 Thln. Wasser, 10 Thln. Goldchlorid und 50 Thln. Cyankalium zusammengesetzt. Als Anode dient ein Goldblech. Arme Bäder geben bei schwachem Strom eine grünliche Vergoldung; fehlt es an überschüssigem Cyankalium, so entstehen blasse Farbentöne. Durch Zusatz einer Kupferlösung zum Goldbade oder Anwendung einer Kupferanode erzielt man eine röthliche Vergoldung.

Kleinere Gegenstände werden durch einfaches Eintauchen in eine Goldchloridlösung schwach vergoldet.

Goldlegirungen.

Das Gold legirt sich mit den meisten Metallen. Ein Goldamalgam von der Zusammensetzung Au_2Hg_3 kommt in Californien vor, ein Goldsilberamalgam $(Au, Ag)_2Hg_3$ ist in Form weisser Körner mit Platin zusammen in Columbia aufgefunden worden.

Die meisten Goldlegirungen sind härter und fester als reines Gold. Es ist dies technisch sehr wichtig, weil das reine Gold nicht nur erheblich kostspieliger als eine Legirung ist, sondern auch wegen seiner grossen Weichheit der mechanischen Abnutzung sehr unterworfen ist. An Dehnbarkeit stehen die Legirungen dem reinen Golde allerdings erheblich nach.

Besonders wichtig sind die Legirungen mit Kupfer und mit Silber. Jene nennt man die rothe Karatirung, die Goldsilberlegirung weisse Karatirung oder grünes Gold; die gemischte Karatirung enthält Gold, Silber und Kupfer. Häufig drückt man den Goldgehalt dieser Legirungen nicht in Procenten aus, sondern in Karat. Hierbei dient die kölnische Mark ($= \frac{1}{3}$ Pfd. köln.) als Einheit. Dieselbe wird in 24 Karat, ein Karat in 12 Grän getheilt. Es ist also

1 Grän	=	3·47	Tausendtheile
6 „	=	20·84	„
1 Karat	=	41·667	„
6 „	=	250·00	„
12 „	=	500·00	„
18 „	=	750·00	„

Diese Goldlegirungen dienen zur Herstellung von Schmuckwaaren und namentlich von Goldmünzen.

Beispiele von Goldlegirungen giebt folgende Tabelle.*)

*) LEDEBUR, Metallverhüllung auf chemisch-physikalischem Wege. Braunschw. 1882, pag. 84.

	Gold	Kupfer	Silber	Cadmium	Eisen
Deutsche, nordamerikanische, belgische, französische Goldmünzen	90·0	10·0	—	—	—
Englische Sovereigns	91·6	8·4	—	—	—
Oesterreichische Ducaten	98·6	1·4	—	—	—
Schmucksachen aus 9 Thln. 0·750 feinem Gold, 2 Thln. Silber, 1 Thl. Kupfer	56·2	16·7	27·1	—	—
Desgl. aus 2 Thln. 0·750 feinem Gold, $\frac{1}{2}$ Thl. Silber, $\frac{1}{2}$ Thl. Kupfer	50·0	16·6	33·4	—	—
Desgl. aus 2 Thln. 0·750 feinem Gold, 7 Thln. Silber, 3 Thln. Kupfer	40·9	27·2	31·8	—	—
Schmucksachen für Email aus 16 Thln. 0·750 feinem Gold, 3 Thln. Silber, 1 Thl. Kupfer	60	25	15	—	—
Grünes Gold	75	—	16·6	8·4	—
Desgleichen	75	—	12·5	12·5	—
Desgleichen	74·6	9·7	11·4	4·3	—
Blassgelbes Gold	35·3	—	66·7	—	—
Hochgelbes Gold	50	12·5	37·5	—	—
Blassrothes Gold	60	20	20	—	—
Hochrothes Gold	50	50	—	—	—
Graues Gold	85·7	8·6	—	—	5·7
Desgleichen	80	—	—	—	20
Dehnbare Legirung nach PELIGOT (22)	58	35·4	—	—	Zink 6·6
Desgleichen	58	37·2	—	—	4·8
Goldenes Gefäß aus Mykenae (1500 v. Chr.)	89·4	0·6	8·5	—	0·2
Blattgold ebendaher	73·8	2·2	23·4	Blei 0·3	0·2

Verbindungen. — 1. Oxyde.

Das Gold bildet mit Sauerstoff zwei nur lose zusammengehaltene Verbindungen. Die Affinität des Goldes zum Sauerstoff wird durch eine negative Wärmetönung ausgedrückt, wodurch die leichte Zersetzbarkeit der Oxyde erklärt wird.

Goldoxydul, Aurooxyd, Au_2O , entsteht nach BERZELIUS durch Zersetzung des Goldchlorürs, $AuCl$, mit kalter verdünnter Kalilauge. Ein Theil desselben löst sich dabei in der Kalilauge, zersetzt sich aber rasch, indem sich Gold abscheidet und Goldoxyd als goldsaures Kalium in Lösung bleibt.

Nach FIGUIER (23) entsteht es auch, wenn Goldtrichlorid, $AuCl_3$, mit essigsaurem Kalium oder dem Kaliumsalz einer anderen organischen (oxydirbaren) Säure gekocht wird.

Es ist ein dunkelblauviolett Pulver, im trockenen Zustande braunviolett, welches schon bei 250° in seine Elemente zerfällt. Mit Salzsäure bildet es, namentlich rasch beim Erhitzen, metallisches Gold und Goldtrichlorid oder zunächst Goldchloridchlorwasserstoff:



Sauerstoffsäuren wirken nicht auf das Oxydul ein. Dagegen wird es von Königswasser leicht in Chlorid verwandelt. Dennoch ist es eine schwache Base, wie namentlich aus der Existenz einiger Doppelsalze hervorgeht.

Goldoxyd, Aurooxyd, Au_2O_3 , entsteht durch Erhitzen von Goldhydroxyd auf 100°. Schon bei dieser Temperatur tritt Sauerstoffabgabe ein, und bei höherer wird es völlig zu Gold reducirt. Es ist ein schwarzgrünes Pulver, das

am Licht und unter starker Wärmeentwicklung durch Wasserstoff rasch zu Metall reducirt wird.

Goldhydroxyd, Goldsäure, Aurihydrat, $\text{Au}(\text{OH})_3$, wird aus neutraler Goldchloridlösung durch Alkali gefällt; indessen ist die Fällung kalihaltig und die Ausbeute gering, da ein grosser Theil des Oxyds in Verbindung mit Kali in Lösung bleibt. Am besten fällt man die Goldtrichloridlösung mit Magnesia und entzieht dem aus Goldoxyd-Magnesia (goldsauerm Magnesium) bestehenden Niederschlag die Magnesia durch Behandeln mit Salpetersäure [PELLETIER (24)]. Nach FREMY (25) versetzt man die Goldchloridlösung mit Kaliumhydroxyd, bis der anfangs entstehende gelbe Niederschlag (Goldoxychlorid) wieder gelöst ist und erhitzt dann so lange zum Sieden, bis die rothbraune Farbe der Flüssigkeit in Hellgelb übergegangen ist, wobei sich etwas Gold als dunkles Pulver ausscheidet. Aus der Lösung von Kaliumaurat wird dann mittelst Schwefelsäure das Hydroxyd gefällt.

THOMSEN (26) empfiehlt, eine verdünnte Lösung des neutralen Goldchlorids mit Natronlauge zu erwärmen und die dunkelbraun gewordene Lösung mit Natriumsulfat zu fällen, wobei es als ein dem Eisenhydroxyd ähnlicher Niederschlag ausfällt.

Das Goldhydroxyd ist je nach der Darstellung ein gelbes, olivengrünes bis braunes Pulver. Im Licht und durch Einwirkung der Wärme zersetzt es sich rasch. Es wird leicht reducirt; beim Erwärmen mit alkoholischem Kalihydrat scheiden sich zarte glänzende Goldschuppen ab, die sich gut zur Verwendung beim Malen eignen sollen. Es ist eine schwache Base, die sich in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure auflöst. Die Lösungen werden aber schon durch Wasser wieder zersetzt, indem sich Goldhydroxyd ausscheidet. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure lösen es zu Chlorid bezw. Bromid.

Stärker sind die sauren Eigenschaften des Goldhydroxyds ausgeprägt. Es löst sich leicht in den Alkalien zu goldsauren Salzen oder Auraten. Dieselben sind sehr unbeständig; sie werden von fast allen oxydirbaren Körpern reducirt, indem sich Gold ausscheidet.

Der leichten Zersetzbarkeit des Goldhydroxyds entspricht die negative Bildungswärme, welche THOMSEN zu $-13\cdot190$ cal. bestimmt bezw. berechnet hat. Von allen Metalloxyden ist das Goldoxyd das einzige, welches sich unter Wärmeabsorption bilden würde. Die Neutralisationswärmen des Goldhydroxyds für Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure sind verhältnissmässig bedeutend. Dabei zeigt sich die Eigenthümlichkeit, dass diejenige der letzteren Säure geringer ist, als diejenige für Bromwasserstoff. THOMSEN giebt an: für AuO_3H_3 , 3HBr , $\text{aq} = 29\cdot080$ cal.; für AuO_3H_3 , 3HCl , $\text{aq} = 18\cdot440$ cal.; für AuO_3H_3 , 4HBr , $\text{aq} = 36\cdot780$ cal.; AuO_3H_3 , 4HCl , $\text{aq} = 22\cdot970$ cal. Im letzteren Falle bilden sich die sauren Haloidverbindungen AuBr_3 , BrH und AuCl_3 , ClH .

Kaliumaurat, $\text{KAuO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, erhält man durch Eindampfen der Lösung von Goldhydroxyd in Kalilauge im Vacuum. Es entsteht auch beim Schmelzen von Gold mit Salpeter oder mit Kaliumhydrat bei Luftzutritt. Beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in kleinen, gelblichen Nadeln aus, welche sehr leicht in Wasser löslich sind und alkalisch reagiren.

Aurate anderer Metalle sind wenig bekannt. Mit Chlorcalcium bildet das Kaliumaurat einen weissen Niederschlag von Calciumaurat, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist [FREMY (25)].

Goldoxydammoniak, Knallgold, $\text{Au}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)_4$. Wenn man Gold-

hydroxyd mit Ammoniak übergiesst oder eine Goldchloridlösung mit ätzendem oder kohlen saurem Ammoniak fällt, so bildet sich ein grünlich- oder gelblich-braunes Pulver, welches äusserst heftig, besonders im trockenen Zustande, durch Erhitzen oder Stoss, ja schon bei leiser Berührung, explodirt. Die Zersetzungsprodukte sind Gold, Ammoniak, Stickstoff und Wasser. In Mischung mit indifferenten Körpern, z. B. Kaliumsulfat, wird es beim Erhitzen ohne Explosion zerlegt. In Wasser suspendirt, wird es durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die Constitution dieses Körpers ist nicht mit Sicherheit bekannt; wahrscheinlich ist es ein Nitrid.

Das *Aurum fulminans* war schon den Alchymisten bekannt. BASILIUS VALENTINUS giebt eine Vorschrift zu seiner Bereitung und beschreibt genau seine Eigenschaften. BERGMANN und SCHEELE bestätigten die zuerst von KUNKEL geäusserte Ansicht, dass das Knallgold eine Verbindung von Goldoxyd und Ammoniak sei. DUMAS (27) untersuchte den Körper genauer.

Das Knallgold findet, nachdem es in Natriumthiosulfat gelöst ist, Anwendung als Fixirungsmittel in der Photographie, sowie zur Darstellung von Kaliumgoldcyanid, welches bei der galvanischen Vergoldung benutzt wird.

Ueber Cassiuspulver, wahrscheinlich eine Verbindung von Zinnoxid und Goldoxydul, welche in der Glas- und Porcellanindustrie als purpurrother Farbstoff benutzt wird, s. Zinn.

2. Schwefelverbindungen.

Die Affinität des Goldes zum Schwefel ist nur gering. Direkt vereinigen sich beide Elemente nicht mit einander. Auch aus einer heissen Lösung von Goldchlorid wird durch Schwefelwasserstoff kein Schwefelgold gefällt, sondern es tritt völlige Reduction bis zu metallischem Gold ein. Aus einer kalten Lösung des Chlorids dagegen fällt

Golddisulfid, Au_2S_2 , als schwarzer Niederschlag in Gemenge mit Schwefel. Vielleicht ist derselbe eine Verbindung von Aurosulfid Au_2S mit Aurisulfid Au_2S_2 . Das Sulfid zersetzt sich äusserst leicht in seine Elemente. Es wird aber von Ammoniumsulfhydrat, überhaupt von den wässrigen Sulfiden der Alkalimetalle leicht zu einem Doppelsulfid gelöst. Auch wenn man Gold mit den Polysulfiden der Alkalien zusammenschmilzt, bilden sich diese Doppelsulfide. Nur das des Natriums ist näher untersucht worden.

Natriumaurosulfid, $NaAuS + 4H_2O$, durch Erhitzen von Gold, Schwefelnatrium (oder Soda) und Schwefel, Behandlung der Schmelze mit Wasser, Filtriren der Lösung in einer Stickstoffatmosphäre und Verdampfen derselben im Vacuum dargestellt, bildet farblose monokline Prismen, die sich an der Luft ausserordentlich schnell unter Braunwerden zersetzen.

Selengold wird als schwarzer Niederschlag aus einer Lösung von Goldchlorid mittelst Selenwasserstoff gefällt. Leicht zersetzlich.

3. Gold verbindet sich direkt mit Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut.

Phosphorgold, Au_2P_3 , entsteht, wenn man Gold gelinde im Phosphordampf erhitzt. Es bildet eine graue Masse vom spec. Gew. 6.67. Bei höherer Temperatur wird es wieder gänzlich zersetzt. Salpetersäure entzieht der Verbindung den Phosphor, Salzsäure wirkt nicht darauf ein [SCHRÖTTER (29)].

Von den übrigen genannten Elementen bewirken schon geringe dem Golde beigemengte Spuren (0.0005%), dass dasselbe hart und sehr spröde wird.

4. Verbindungen mit den Halogenen.

Goldchlorür, Aurochlorid, AuCl , erhält man am besten nach J. THOMSEN (30) durch vorsichtiges Erhitzen des Goldchlorids auf 185° . Es ist ein gelblich weisses Pulver, unlöslich in Wasser, zersetzt sich aber damit, langsam in der Kälte, schnell beim Erhitzen, in sich lösendes Chlorid und Metall. Die Bildungswärme des Chlorürs ist nach THOMSEN $\text{Au, Cl} = 5\cdot810$ cal.

Golddichlorid, AuCl_2 oder AuCl_3 , AuCl , bildet sich nach THOMSEN, wenn Chlorgas auf pulverförmiges Gold einwirkt, welches aus seinen Lösungen durch schweflige Säure reducirt, mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, ausgewaschen und bei 170° getrocknet worden ist. Die Reaction ist von starker Wärmeentwicklung begleitet.

Das Golddichlorid ist ein dunkelrother harter Körper, sehr hygroskopisch und zersetzt sich mit Wasser in neutrales Goldchlorid und Goldchlorür, welches letzteres sich wieder bald in Goldchlorid und Gold zersetzt. Bei etwa 250° zersetzt sich das Golddichlorid.

Goldchlorid, Aurichlorid, AuCl_3 , entsteht beim Auflösen von Gold in Königswasser, eine Reaction, die schon dem Araber GEBER bekannt war. Beim Eindampfen der verdünnten Lösung zersetzt sich ein Theil, indem sich Goldchlorür bildet [BERZELIUS (31)]. Eine neutrale Lösung erhält man, wenn man Goldchlorür durch Wasser zersetzt. Leicht lässt sich neutrales Goldchlorid nach THOMSEN (30) herstellen, wenn man Golddichlorid, AuCl_2 , mit Wasser zersetzt. Die concentrirte Lösung lässt sich ohne Zersetzung eindampfen und liefert wasserfreies Goldchlorid, welches bei 150° getrocknet werden muss.

Dasselbe bildet grosse, rothbraune, blättrige, zerfliessliche Krystalle, die sich in Wasser unter Wärmeentwicklung lösen. Die Lösung hat selbst bei starker Verdünnung eine dunkelbraune Farbe. Dies Chlorid entsteht auch beim Erhitzen von Blattgold in Chlorgas auf 300° und wird durch Sublimation in röhlichen Krystallen erhalten [DEBRAY (32)]. Die Bildungswärme des Goldchlorids ist nach THOMSEN $\text{Au, Cl}_3 = 22\cdot820$ cal.

Wenn die neutrale Goldchloridlösung so weit eingedampft wird, dass sich eine Krystallhaut bildet, so giebt die Lösung in trockner Luft grosse dunkelorange-farbige spröde Krystalle von gewässertem Goldchlorid $\text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Diese Krystalle sind sehr hygroskopisch und zerfliessen an der Luft zu einer Lösung von $53\cdot2\%$ Gold. Ueber Schwefelsäure stehend verwirren die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie sämtliches Krystallwasser verlieren (THOMSEN). Die Hydratationswärme beträgt $\text{AuCl}_3, 2\text{H}_2\text{O} = +6\cdot140$ cal.

Chlorwasserstoff-Goldchlorid, $\text{AuCl}_3, \text{HCl}$ oder Aurichlorwasserstoffsäure, HAuCl_4 , krystallisirt in langen gelben Nadeln, wenn man eine Lösung von Gold in Königswasser, welche viel überschüssige Salzsäure enthält, zur dünnen Syrupconsistenz eindampft und erkalten lässt. Bei der Einwirkung eines Mol. Chlorwasserstoff auf ein Mol. Goldchlorid wird eine Wärmemenge von $4\cdot530$ cal. frei. Die Lösung schmeckt sehr herbe und bitter, ist giftig und färbt am Licht Haut, Haare, Nägel u. dergl. purpurroth, was BOYLE schon 1663 angegeben hat. Diese Säure bildet Salze (Chloraurate), die man auch als Doppelchloride ansehen kann.

Kaliumaurichlorid, KAuCl_4 . Beim Verdampfen in mässiger Wärme einer stark sauren Goldchloridlösung, welche mit der äquivalenten Menge Kaliumchlorid versetzt ist, scheiden sich hellgelbe nadelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $2\text{KAuCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ aus; beim Verdampfen einer neutralen

oder schwach sauren Lösung dagegen fallen grosse, durchsichtige, rhombische Tafeln von $\text{KAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dieselben verwittern an der Luft, schmelzen beim Erhitzen unter Chlorverlust zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse von KAuCl_2 erstarrt. Wasser zersetzt diesen Körper zu Gold, Chlorkalium und Kaliumaurichlorid.

Natriumaurichlorid, $\text{NaAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, in ähnlicher Weise wie das vorige Salz erhalten, bildet nach MARIIGNAC (33) lange, vierseitige Prismen des rhombischen Systems, welche luftbeständig sind.

Ammoniumaurichlorid bildet, aus der neutralen Lösung krystallisiert, grosse, hellgelbe, rhombische Tafeln von der Zusammensetzung $2(\text{NH}_4\text{AuCl}_4) + 5\text{H}_2\text{O}$, aus saurer Lösung dagegen scheiden sich monokline, zu treppenförmigen Platten vereinigte Täfelchen von $4(\text{NH}_4\text{AuCl}_4) + 5\text{H}_2\text{O}$ aus. Beide Salze werden bei 100° wasserfrei.

Diese Chloraurate für sich, oder einen Ueberschuss von Kochsalz enthaltend, waren früher officinell. Das *Auro-Natrium chloratum* wird nach der Pharmacopoea Germanica durch Eindampfen einer Lösung von 10 Grm. reinem präcipitirtem Gold in 46 Grm. Königswasser, bis die Lösung in der Kälte erstarrt, und Zusatz von 15·4 Kochsalzpulver hergestellt. Es enthält etwa 50% Goldchlorid und 50% Chlor-natrium. Das *Auro-Natrium chloratum crystallisatum* oder *Sal Auri Figuieri* wird aus dem im Wasserbade eingedampften Chlorid (aus 40 Thln. Gold gewonnen), 11 Thle. trockenem Natriumchlorid und 1 Thl. Natriumbicarbonat bereitet. Die Lösung dieser Mischung in 80 Wasser wird bis zur Krystallisation eingedampft.

Diese Präparate sind von kaustischer, in grösseren Gaben von giftiger Wirkung. Sie werden in Form von Pulver, Salben und Lösungen als Antisyphiliticum, bei Krebs, scrophulösen Leiden, als Augenwasser angewendet. Häufiger werden die Doppelchloride zum Vergolden von Stahlwaaren und in der Photographie, um den Bildern einen bläulich purpurfarbenen Ton zu ertheilen, gebraucht.

Es sind ferner die Aurichloride vom Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Mangan, Nickel, Kobalt und Cadmium bekannt [VON BONSDORFF (34)].

Goldbromür, Aurobromid, AuBr , entsteht durch Erhitzen von Bromwasserstoffgoldbromid und des dabei zunächst entstehenden Goldbromids auf 150° . Bei der Reaction (Au, Br) findet eine Wärmeabsorption von $-0\cdot080$ cal. statt. Es bildet eine gelblichgraue Masse von talgartigem Aussehen, unlöslich in Wasser. Bei etwas erhöhter Temperatur zersetzt es sich in Brom und Gold. Von Bromwasserstoffsäure wird es in Auribromwasserstoff und Gold zersetzt.

Golddibromid, Au_2Br_4 oder AuBr_2 , AuBr . Pulverförmiges, durch schweflige Säure reducirtes und bei 170° getrocknetes Gold verbindet sich mit Brom unter starker Wärmeentwicklung. Nach Verdunsten des überschüssigen Broms bleibt eine schwarze spröde Masse zurück. Behandelt man das feine Pulver derselben mit Brom, so wird von diesem nur noch wenig aufgenommen.

Das Dibromid ist nicht, wie die entsprechende Chlorverbindung, an feuchter Luft zerfliesslich. Bei 115° schon wird es in Brom und Goldbromür zersetzt. In Wasser löst es sich langsam unter Wärmeabsorption, Bildung von Bromid und Bromür, welch letzteres sich weiter zersetzt. Säuren zersetzen es schneller (THOMSEN).

Goldbromid, Auribromid, AuBr_2 . Fein vertheiltes Gold wird von Bromwasser langsam gelöst, leicht von einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure. Beim Verdunsten der sauren Lösung bleibt das Bromid als dunkelrothe Salzmasse.

Um wasserfreies Bromid darzustellen, behandelt man nach THOMSEN Gold-dibromid mit wasserfreiem Aether, indem man gleichzeitig durch einen Luftstrom die Flüssigkeit stark abkühlt, um eine Reduction zu verhindern. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung bei sehr niedriger Temperatur hinterbleibt das Bromid als schwarze, fein krystallinische Masse, welche getrocknet ein dunkelbraunes Pulver liefert. Die Bildungswärme Au, Br_3 ist = 8·850 cal. In Wasser ist es langsam, leichter in Aether löslich. Selbst verdünnte wässrige Lösungen haben eine eigenthümlich dickflüssige Consistenz. Beim Kochen der wässrigen Lösung wird das Bromid zum Theil reducirt (THOMSEN).

Bromwasserstoff-Goldbromid, Auribromwasserstoff, $\text{H Au Br}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, wird nach THOMSEN dargestellt, indem man Goldpulver mit Brom übergießt, nach beendigter Reaction für jedes Atom Gold ein Molecul Bromwasserstoff, d. h. für je 100 Grm. Gold 100 Grm. Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·38 und dann soviel Brom zusetzt, dass das Gold sich völlig löst. Beim Verdunsten der Flüssigkeit bilden sich grosse, flache, nadelförmige, dunkelzinnrothe, spröde, luftbeständige Krystalle, die man bei 20° trocknet. Dieselben schmelzen bei 27° in ihrem Krystallwasser, lösen sich in Wasser unter Wärmeabsorption: $(\text{Au Br}_4 \text{H} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}, \text{aq}) = - 11 \cdot 400$.

Goldjodür, Aurojodid, AuJ , bildet sich neben freiem Jod auf Zusatz von Jodkaliumlösung zu Goldchlorid oder durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Goldoxyd:



Es ist ein citronengelbes Pulver, welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Bei 120° zerfällt es sofort. In Wasser ist es unlöslich, zersetzt sich aber beim Kochen desselben. Kalilauge scheidet augenblicklich Gold ab. Die Bildungswärme giebt THOMSEN zu $- 5 \cdot 520$ cal. an.

Goldjodid, Aurijodid, AuJ_3 , ist eine höchst unbeständige Verbindung, beständiger als Doppelsalz mit alkalischen Jodiden. Wenn man eine neutrale Goldchloridlösung zu Jodkaliumlösung setzt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und giebt einen grünen Niederschlag, der sich wieder mit grüner Farbe auflöst. Bei Zusatz von mehr Goldchloridlösung, wobei auf 4 Mol. Jodkalium 1 Mol. Goldchlorid kommt, fällt unter Entfärbung der Lösung ein bleibender dunkelgrüner Niederschlag, der aber beim Trocknen Jod abgiebt und in Goldjodür übergeht [JOUNSTON (35)]. Aus der Lösung von obiger Zusammensetzung krystallisirt beim Verdunsten über Schwefelsäure Kaliumgoldjodid, KAuJ_4 , in glänzenden, schwarzen, langen, dünnen Prismen, welche schon durch Wasser zersetzt werden. Auch die Natrium- und Ammoniakverbindungen sind bekannt.

Cyanverbindungen des Goldes s. Bd. III, pag. 110.

5. Verbindungen mit Sauerstoffsäuren.

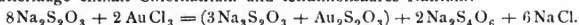
Gold, welches von den Sauerstoffsäuren nicht angegriffen wird, bildet auch indirekt keine einfachen Salze mit diesen; es sind nur einige Aurodoppelsalze der schwefligen und der Thioschwefelsäure bekannt.

Natriumaurosulfid, $\text{Na}_6\text{Au}_2(\text{SO}_3)_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ oder $3 \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Au}_2\text{SO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$, bildet sich nur schwierig, wenn man zu einer fast siedenden, alkalischen Lösung von Natriumaurat saures schwefligsaures Natrium setzt oder jene Lösung bei 50° mit Schwefligsäureanhydrid sättigt [HIMLY (36)]. Nachdem man durch vorsichtigen Zusatz von Bariumchlorid freie schweflige Säure und Schwefelsäure ausgefällt hat, wird durch weiteren Zusatz das purpurrothe Bariumsalz, $\text{Ba}_3\text{Au}_2(\text{SO}_3)_4$,

+ H₂O, gefällt. Dasselbe wird bei Luftabschluss rasch gewaschen und durch eine nicht ganz hinreichende Lösung von Natriumcarbonat zersetzt. Aus der Lösung wird durch Zusatz von Alkohol zunächst etwas Bariumsalz ausgeschieden, durch ferneren Zusatz wird das Natriumsalz als orangerother Niederschlag gefällt. Das Salz ist sehr leicht zersetzlich; nur bei Gegenwart freier schwefliger Säure hält sich die Lösung desselben unverändert. Aus dieser Lösung wird es durch Alkohol in purpurrothen Nadeln gefällt, welche im reflektirten Licht gelb, zuweilen grün erscheinen. Beim Verdunsten der Lösung scheiden sich mikroskopische Blättchen aus, die sich allmählich in die purpurrothen Nadeln verwandeln. Säuren fällen aus der Lösung Gold.

Ammoniumaurammoniumsulfid, (NH₄)₂SO₃ + 3(NH₃Au)₂SO₃ + 3H₂O, bildet sich, wenn eine erwärmte Lösung von Ammoniumsulfid in concentrirter Ammoniumflüssigkeit tropfenweise mit neutraler Goldchloridlösung versetzt wird. Dabei scheiden sich schneeweiße, seideglänzende, sechsseitige Tafeln des Doppelsalzes aus. Die Mutterlauge enthält Ammoniumaurosulfid, welches dem Natriumdoppelsalze völlig gleicht [HAASE (37)].

Natriumaurothiosulfat (unterschwefligsaures Natrium-Goldoxydul), 3Na₂S₂O₃ + Au₂S₂O₃ + 4H₂O oder Na₆Au₂(S₂O₃)₄ + 4H₂O. Dies Salz ist viel beständiger als das Natriumdoppelsulfid. Man stellt es dar durch vorsichtigen Zusatz einer neutralen zweiprocentigen Lösung von Goldchlorid zu einer Lösung, welche die dreifache Menge Natriumthiosulfat enthält. Nach jedem Zusatz der Goldlösung färbt sich die Flüssigkeit roth; man muss abwarten, bis dieselbe wieder farblos geworden ist, ehe man von neuem Goldlösung zusetzt. Darauf mischt man höchst concentrirten Alkohol zu. Der Niederschlag enthält ausser dem Thiosulfat noch andere Stoffe, die durch wiederholtes Auflösen desselben in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol beseitigt werden. Das Salz ist rein, wenn es bei der Zersetzung constant 37·5% Gold liefert. Die Mutterlauge enthält Chlornatrium und tetrathionsaures Natrium:



Das Natriumaurothiosulfat ist farblos und löslich in Wasser; die Lösung schmeckt süßlich. Verdünnte Säuren zersetzen die Lösung nicht; Salpetersäure scheidet Gold ab, Schwefelwasserstoff Goldsulfid; aber weder Eisenvitriol noch Oxalsäure reduciren das Gold daraus [FORDOS und GELIS (38)].

Durch Zusatz von Bariumchlorid und darauf folgenden Zusatz von Alkohol wird aus der Lösung das entsprechende Bariumdoppelsalz gefällt. Wenn dieses mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure zersetzt wird, so ist in der Lösung das saure Aurothiosulfat, 3H₂S₂O₃ + Au₂S₂O₃, vorhanden. Die Lösung lässt sich zu einem an der Luft unveränderlichen Syrup eindampfen. Dieser zeigt nicht die Eigenschaften eines Salzes der Thioschwefelsäure, bezw. des Goldoxyduls. Man fasst deshalb besser den Körper als eine freie Säure, Aurodithionsäure, H₆S₈Au₂O₁₂ oder H₃S₄AuO₆, auf, dessen Natriumsalz, Na₃S₄AuO₆, die oben beschriebene Verbindung ist.

Analytisches Verhalten.

1. Erkennung der Goldverbindungen.

Beim Erhitzen einer Goldverbindung mit Soda am Kohlenstäbchen scheiden sich gelbe Metallkörner aus, die sich nur in Königswasser lösen. In Lösungen, Aurlösungen, lässt das Gold sich durch folgende Reaktionen nachweisen.

Kalihydrat im Ueberschuss bewirkt keinen Niederschlag. Nach längerer

Zeit färbt sich die Auflösung bisweilen etwas grünlich und scheidet dann einen geringen schwarzen Niederschlag aus. Dieser ist Goldoxydul und entsteht wohl nur in Folge des Gehalts der Kalilauge an organischer Substanz.

Ammoniak ruft einen gelben Niederschlag von Knallgold hervor, das im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich ist.

Natriumcarbonat verursacht bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung; beim Erwärmen scheidet sich Goldhydroxyd als voluminöser, braunrother Niederschlag aus. Die Fällung aus essigsaurer Lösung wird von einem Ueberschuss des kohlen-sauren Alkalis zum Theil wieder gelöst.

Durch Cyankalium wird ein gelber Niederschlag gefälit, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löst.

Oxalsäure bewirkt einen dunklen, grünlich schwarzem Niederschlag von metallischem Gold.

Schweflige Säure scheidet ebenfalls Metall aus unter Entfärbung der Lösung, besonders rasch beim Erwärmen.

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt schwarzes Goldoxydul, aus einer Goldchloridlösung eventuell auch Quecksilberchlorür.

Schwefelsaures Eisenoxydul scheidet aus sauren Lösungen Gold in Form eines braunen Niederschlags ab, indem sich Eisenoxysalz bildet. Sehr verdünnte Goldchloridlösungen nehmen erst eine blaue bis violette Färbung an. Selbst bei einer Lösung von 1 Thl. Gold in 640000 Thln. Flüssigkeit ist die Reaktion noch bemerkbar. Aus einer alkalischen Lösung von Goldchlorid fällt Eisenvitriol sofort einen tiefschwarzen Niederschlag von Goldoxydul-Eisenoxyd; sehr empfindliche Reaction.

Zinnchlorür bringt in sehr verdünnter Goldchloridlösung eine purpurbraunrothe Färbung hervor; in concentrirten Lösungen entsteht ein dunkel purpurrother Niederschlag (CASSIUS' Purpur). Dies ist die am meisten charakteristische Reaction auf Gold. In einer Auflösung von essigsaurem Goldoxyd wird durch Zinnchlorür ein gelber Niederschlag gefälit.

Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen und sauren Goldlösungen einen dunkelbraunen bis schwarzen Niederschlag von Schwefelgold.

Schwefelammonium fällt aus neutralen Lösungen ebenfalls Schwefelgold, welches sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst.

2. Bestimmung und Trennung des Goldes.

Das Gold wird quantitativ stets als Metall bestimmt, durch Reduction:

1. Mittelst Eisenvitriols aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung. Zweckmässig ist es, etwa vorhandene freie Salpetersäure vorher durch starkes Eindampfen unter Zusatz von Salzsäure zu entfernen.

2. Mittelst Oxalsäure. Dieselbe wirkt langsamer als Eisenvitriol, sodass man die Flüssigkeit 24—48 Stunden lang an einem warmen Orte stehen lassen muss. Das Metall setzt sich bisweilen fest an die Glaswände. Man löst es dann wieder in Königswasser auf und fällt von neuem.

3. Durch Metalle, wie Zink oder Magnesium. Letzteres wird vortheilhaft zur Zersetzung der Alkaloid-Golddoppelchloride verwendet.

Durch die Fällung mit Eisenvitriol lässt das Gold sich von den meisten anderen Metallen vollkommen trennen. Sollen die anderen Metalle noch bestimmt werden, so wendet man besser Oxalsäure an. Nach der Fällung setzt man dann noch Salzsäure zu, um etwa ausgeschiedene Oxalate zu lösen. Die

Anwesenheit von Silber oder Blei gestattet dies Verfahren nicht, da die Chloride dieser Metalle unlöslich, bezw. schwerlöslich sind. Man entfernt dann vorher das Silber durch Salzsäure oder Kochsalz, das Blei durch Schwefelsäure. Platin, welches auch durch Oxalsäure reducirt werden würde, muss vorher mittelst Chlorammoniums ausgefällt werden.

Von den durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbaren Metallen lässt das Gold sich durch dieses Reagens trennen. Das Schwefelgold wird dann nach dem Trocknen im Porcellantiegel gegläht und das Gold gewogen. Von den durch Schwefelwasserstoff mitgefällten Metallen lässt das Gold sich durch Lösen seines Sulfids in Schwefelammonium (nebst Zinn, Platin, Antimon und Arsen) abscheiden.

3. Probirmethoden (39).

Wegen des hohen Werthes, den das Gold besitzt, müssen die docimastischen Methoden zur Untersuchung der Erze, Hüttenprodukte und Legirungen auf Gold mit Genauigkeit ausgeführt werden können.

a) Quarzige Gesteine, welche Gold eingesprengt enthalten, werden häufig der Waschprobe unterworfen. Das Verfahren ist dem im Grossen ausgeführten Schlämmpocess ähnlich. Man bringt eine gewogene Menge der gleichmässig zerkleinerten Probe in den hölzernen Scheidetrog von 0·43 Meter Länge, 0·1 Meter Breite am einen, 0·05 Meter Breite am anderen Ende und 0·03 Meter Vertiefung und spült mit Wasser die specifisch leichteren Beimengungen ab, bis reines Gold zurückbleibt.

b) Ansiedeprobe. Je nach dem Goldgehalt wägt man Proben von je 0·5 bis 10 Grm. ab und stellt soviel Proben an, dass schliesslich ein Regulus von 0·2—0·5 Grm. erhalten wird. Das Erzmehl wird mit etwa der 8fachen Menge silberfreiem, gekörntem Blei beschickt. Bei Gegenwart überschüssiger basischer Erden (Kalk, Magnesia etc.) oder von Metalloxyden, die durch vorgängiges Rösten von Schwefelmetallen entstanden sind, setzt man noch ein saures Flussmittel, wie Borax oder Glas hinzu. Die sogen. Ansiedescherben, kleine Tiegel, welche die Proben enthalten, werden in der Muffel erhitzt. Beim Einschmelzen nimmt das Blei das Gold auf und senkt sich zu Boden, während die leichteren Stoffe, Erden, Schwefelmetalle, Borax, an der Oberfläche anfangs ungeschmolzen bleiben. Die Schwefelmetalle werden durch Bleioxyd, welches sich infolge von Luftzutritt bildet, oxydirt (das Ansieden) und alle Oxyde schmelzen mit der Kieselsäure, bezw. dem Borax zu einer Schlacke zusammen. Nach dem Erkalten wird der Bleikönig durch Hammerschläge von der Schlacke getrennt.

c) Tiegelprobe. Das Probegut (25—50 Grm.) wird mit Flussmitteln (Pottasche, Borax etc.), Bleioxyd und Reduktionsmitteln (Kohlenstaub, Colophonium, Mehl, Weinstein) in Tiegeln zusammengeschmolzen. Das reducirt Blei nimmt das Gold auf. Zum Erhitzen des Tiegels eignet sich gut der PERROT'sche Gasofen. Geschwefelte Erze werden vorher geröstet.

Das erhaltene güldische Blei wird in einem porösen Gefäss, der Capelle, dem oxydirenden Schmelzen, Abtreiben, unterworfen. Das entstehende Bleioxyd wird von der Capelle eingesaugt und ein Gold-Silber-Korn bleibt zurück. Wenn die letzten Bleiglättetheilchen von der Oberfläche des Metallkorns verschwinden, tritt die Erscheinung des »Blickens« ein.

Um das Gold vom Silber zu trennen, löst man das letztere durch Salpetersäure auf. Da diese Scheidung nur vollständig ist, wenn auf 1 Thl. Gold wenigstens 2½ Thle. Silber vorhanden sind, so muss man, wenn das Korn tief

gelb ist, das $1\frac{1}{2}$ —3fache, wenn hellgelb das 2fache und wenn weiss, das 1fache oder kein Silber zusetzen, die Probe in ein Bleiblech wickeln und nochmals abtreiben. Beim Erhitzen des Kornes mit Salpetersäure von 1·19 spec. Gew. muss das Gold sich in Gestalt brauner Flocken abscheiden.

d) PLATTNER's Methode. Die Erzprobe, welche, wenn Schwefelmetalle vorhanden sind, vollständig abgeröstet sein muss, wird in einer Menge von 50 bis 200 Grm. in einen Glascylinder gebracht, dessen Boden mit einer Quarzschicht bedeckt ist, befeuchtet und mit Chlorgas behandelt, welches durch einen unteren Tubulus in den Cylinder tritt. Nach genügender Einwirkung giesst man heisses Wasser auf das Erz und lässt die Goldchloridlösung in ein Becherglas fließen, erwärmt dieselbe zur Austreibung des freien Chlors, setzt Salzsäure zu und fällt das Gold mittelst Eisenvitriollösung.

e) Goldlegirungen werden, wenn sie nur aus Gold und Silber bestehen, sofort der Scheidung unterworfen. Enthalten dieselben noch Kupfer u. s. w., so wird dies zunächst durch Abtreiben mit Blei entfernt. Aus Legirungen, welche nur Gold und Kupfer enthalten, lässt sich letzteres auf diese Weise nicht vollständig entfernen; dieselben müssen vor dem Abtreiben mit der dreifachen Menge Silber (auf das vorhandene Gold bezogen) beschickt werden.

Die Goldsilberlegirung wird eventuell durch Silberzusatz auf das zur Scheidung durch die Quart erforderliche Verhältniss gebracht, in Bleiblech eingehüllt und auf der Capelle abgetrieben. Die Menge Silber, welche erforderlich ist, muss durch eine Vorprobe annähernd festgestellt werden. Man berücksichtigt dabei die Farbe des Kornes. Um durch Farbenvergleichung den Goldgehalt des Kornes mit genügender Sicherheit bestimmen zu können, bedient man sich vortheilhaft der von V. GOLDSCHMIDT (40) nach bestimmten Goldsilberlegirungen hergestellten Farbenscala. Nicht sehr genau ist die Vergleichung des mit der Probe auf dem Probirstein, einem glatten Stück schwarzem Kieselschiefer oder Basalt, hervorgebrachten Striches mit dem durch Probirnadeln von bekanntem Goldgehalt erhaltenen Strichen. — Das auf der Capelle erhaltene Korn wird abgeputzt und auf einem polirten Ambos mit einem polirten Hammer platt gedrückt, dann in der Muffel ausgeglüht und wiederum platt gedrückt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen wird die dünne Scheibe zu einem Röllchen gewickelt und so in einem langhalsigen Kolben mit reiner Salpetersäure, erst mit solcher von 1·2, dann mit solcher von 1·3 Vol.-Gew. erhitzt. Man wäscht schliesslich mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht das Röllchen im Porcellantiegel.

Zur Probe von Legirungen wendet man gewöhnlich 500 Milligrm. an. Man versetzt dieselbe mit folgenden Bleimengen:

Goldgehalt der Legirung in 1 Grm. 1000—980 Milligrm.	Zuzusetzendes Blei 4 Grm.
980—920 " "	6 "
920—875 " "	8 "
875—750 " "	10 "
750—600 " "	12 "
600—350 " "	14 "
350— 0 " "	16 "

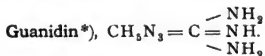
Bei einem Kupfergehalt der Legirung setzt man die doppelten Mengen Blei zu.

Wenn der Silbergehalt $15\frac{3}{8}$ nicht übersteigt, so kann man die Scheidung auch durch Behandlung der ausgeplatteten Legirung mit nicht zu concentrirtem

Königswasser vornehmen. Aus der vom Chlorsilber getrennten Goldlösung wird das Gold durch Eisenvitriol oder Oxalsäuren gefällt.

Die Scheidung mittelst conc. Schwefelsäure ist zwar vollkommen, in welchem Verhältniss Gold und Silber auch legirt sein mögen; indessen ist die Methode nicht empfehlenswerth, weil das Kochen der concentrirten Schwefelsäure leicht Verluste verursacht und das schwer lösliche Silbersulfat nur durch Anwendung grosser Wassermengen in Lösung zu bringen ist.

RUD. BIEDERMANN.



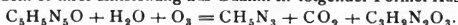
Angeregt durch die Untersuchungen von LIEBIG und WÖHLER wiederholte STRECKER in der Absicht die Beziehungen der normalen Bestandtheile des Harns

- *) 1) STRECKER, Ann. Chem. 118, pag. 159. 2) FINKH, Ann. Chem. 124, pag. 332. 3) HOFMANN, Ber. 1, pag. 145. 4) HOFMANN, Ann. Chem. 139, pag. 111. 5) BOUCHARDAT, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 58. 6) ERLÉNMEYER, Ann. Chem. 146, pag. 259. 7) BANNOW, Ber. 4, pag. 161; OSSIKOWSKY, Bull. soc. chim. 18, pag. 161. 8) STEINER, Ber. 8, pag. 521. 9) RATHKE, Ber. 18, pag. 3102. 10) BAUMANN, Ber. 6, pag. 1372. 11) BAUMANN, Ber. 7, pag. 1766. 12) F. LOSSEN, Ann. Chem. 201, pag. 369. 13) VOLLHARD, Journ. pr. Chem. (2) 9, pag. 15; DELITSCH, ibid. (2) 9, pag. 2. 14) BAUMANN, Ber. 6, pag. 1376. 15) NENCKI, Journ. pr. Chem. (2) 17, pag. 235. 16) RECHENBERG, Ber. 11, pag. 870. 17) SCHIFF, Ber. 11, pag. 834. 18) STRECKER, Ann. Chem. 118, pag. 160; DELITSCH, Journ. pr. Chem. (2) 9, pag. 5; JOUSSELIN, Bull. soc. chim. 34, pag. 497. 19) BODWIG, POGG. Ann. 157, pag. 122, 125. 20) HOFMANN, Ber. 1, pag. 146. 21) BYK, Journ. pr. Chem. (2) 20, pag. 333. 22) BODEWIG, Jahresber. f. Chem. 1876, pag. 763. 23) KAMENSKY, Ber. 11, pag. 1600. 24) NENCKI u. SIEBER, Journ. pr. Chem. (2) 17, pag. 480. 25) BAUMANN, Ber. 7, pag. 1151. 26) KAMENSKY, Ber. 11, pag. 1602. 27) JOUSSELIN, Jahresber. f. Chem. 1877, pag. 352; Bull. soc. chim. 34, pag. 496. 28) JOUSSELIN, Bull. soc. chim. 34, pag. 497. 29) PRÄTORIUS, Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 132. 30) DESSAIGNES, Ann. Chem. 94, pag. 407; ibid. 97, pag. 340. 31) NEUBAUER, Ann. Chem. 119, pag. 46. 32) ERLÉNMEYER, Ber. 3, pag. 896. 33) TAWILDAROW, Ber. 5, pag. 477. 34) TATARINOW, Jahresber. f. Ch. 1879, pag. 333. 35) HAUSHOFER, Jahresber. f. Chem. 1878, pag. 351. 36) TATARINOW, Jahresber. f. Ch. 1878, pag. 401. 37) HOFMANN, Ber. 2, pag. 601. 38) HOFMANN, Jahresber. f. Ch. 1861, pag. 516. 39) FEUERLEIN, Ber. 12, pag. 1602. 40) FÖRSTER, Ann. Chem. 175, pag. 41. 41) HOFMANN, Ann. Chem. 67, pag. 129. 42) CAHOURS u. CLOËZ, Ann. Chem. 90, pag. 93. 43) HOFMANN, Ber. 2, pag. 460; WEITH u. SCHRÖDER, Ber. 7, pag. 937. 44) FÖRSTER, Ann. Chem. 175, pag. 35. 45) STEINER, Ber. 7, pag. 1244. 46) RATHKE, Ber. 12, pag. 772. 47) HOFMANN, Ann. Chem. 67, pag. 159 u. 74, 1. 48) HOFMANN, Ber. 2, pag. 688. 49) HOFMANN, Ann. 74, pag. 1. 50) HOFMANN, Ann. 67, pag. 147. 51) LOSANITSCH, Bull. soc. chim. 32, pag. 170. 52) HOFMANN, Ann. 67, pag. 148. 53) BRÜCKNER, Ber. 7, pag. 1236. 54) HOFMANN, Ann. 67, pag. 156. 55) WEITH, Ber. 8, pag. 1531. 56) MERZ u. WEITH, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 513. 57) HOFMANN, Ber. 2, pag. 453. 58) CLAUS, Ber. 4, pag. 144. 59) HOFMANN, Ber. 2, pag. 458; MERZ u. WEITH, Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 584. 60) MERZ u. WEITH, Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 584. 61) BUFF, Ber. 4, pag. 498. 62) FÖRSTER, Ann. Chem. 175, pag. 32. 63) MERZ u. WEITH, Zeitschr. f. Ch. 1869, pag. 585. 64) MERZ u. WEITH, Ber. 2, pag. 622. 65) CLAUS u. KRALL, Ber. 4, pag. 99. 66) RATHKE, Ann. 167, pag. 213. 67) MERZ u. WEITH, Zeitschr. f. Ch. 1870, pag. 74. 68) HOBRECKER, Ber. 2, pag. 689. 69) MERZ u. WEITH, Zeitschrift f. Ch. 1870, pag. 72. 70) MERZ u. WEITH, Zeitschr. f. Ch. 1868, pag. 513 u. 609. 71) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. Chem. 176, pag. 51. 72) LOSANITSCH, Ber. 5, pag. 158. 73) HOFMANN, Ber. 3, pag. 764. 74) LANDGREBE, Ber. 11, pag. 973. 75) BRÜCKNER, Ber. 7, pag. 1236. 76) CREATH, Ber. 8, pag. 383. 77) WEITH u. SCHRÖDER, Ber. 8, pag. 294. 78) HOFMANN, Ann. Chem. 66, pag. 129; Ber. 3, pag. 763. 79) LANDGREBE, Ber. 11, pag. 973. 80) LANDGREBE, Ber. 10, pag. 1593. 81) SELL u. ZIEROLD, Ber. 7, pag. 1231. 82) DENNSTEDT, Ber. 13, pag. 232. 83) WEITH, Ber. 7, pag. 843. 84) BERGER, Ber. 12, pag. 1855.

zu einander, vorzugsweise des Kreatinins, Xanthins, Guanins und der Hippursäure, kennen zu lernen, UNGER's Untersuchung der Spaltungsprodukte des Guanins mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure. UNGER hatte Oxalsäure, Ammoniak und in seltenen Fällen eine minimale Menge von Parabansäure (Ueberharnsäure) als solche festgestellt. STRECKER fand aber, dass bei vorsichtiger Oxydation in der Kälte hauptsächlich Parabansäure sich bildet. In der Mutterlauge derselben

- 85) BERGER, Ber. 13, pag. 994. 86) BERGER, Ber. 12, pag. 1856. 87) GIRARD, Ber. 6, pag. 445. 88) BERGER, Ber. 12, pag. 1857. 89) BERGER, Ber. 12, pag. 1858. 90) WILSON, Ann. Chim. 77, pag. 218; PERKIN, Chem. Soc. 37, pag. 696. 91) HOFMANN, Ber. 7, pag. 1739. 92) STEINER, Ber. 8, pag. 519. 93) LANDGREBE, Ber. 10, pag. 1587. 94) PERKIN, Chem. Soc. 37, pag. 697. 95) LANDGREBE, Ber. 11, pag. 975. 96) HOFMANN, Ber. 2, pag. 459. 97) MERZ u. WEITH, Zeitschr. f. Ch. 1868, pag. 610. 98) BUFF, Ber. 2, pag. 499. 99) LANDGREBE, Ber. 11, pag. 976. 100) STRAKOSCH, Ber. 5, pag. 695. 101) GENZ, Ber. 2, pag. 687; 3, pag. 227; HOFMANN, Ber. 9, pag. 1296. 102) EISENBERG, Ber. 15, pag. 1014. 103) WEITH, Ber. 9, pag. 458. 104) CLAUS, Ber. 9, pag. 722. 105) NENCKI, Ber. 7, pag. 1584. 106) NENCKI, Ber. 7, pag. 776, 1585. 107) NENCKI, Ber. 9, pag. 237. 108) NENCKI, Ber. 9, pag. 229. 109) NENCKI, Ber. 9, pag. 231. 110) BANDROWSKY, Ber. 9, pag. 240. 111) NENCKI, Ber. 7, pag. 1588. 112) STRECKER, Jahresber. f. Ch. 1861, pag. 530. 113) NENCKI u. SIEBER, Journ. pr. Ch. (2) 17, pag. 447. 114) CHEVREUL, Journ. Pharm. 21, pag. 234. 115) STRECKER, Lehrb. org. Chem., 5. Aufl. 1867, pag. 588; ERLIENMEYER, Ann. Chem. 146, pag. 258; KOLBE, Journ. pr. Ch. (2) 1, pag. 305. 116) HOPPE-SEYLER, Phys. u. path. chem. Ann., Berlin 1875, pag. 177; GORUP-BESANEZ, Lehrb. d. phys. Ch. 1878, pag. 230; KRUCKENBERG, Unters. d. phys. Inst., Heidelberg 3, pag. 218, 216. 117) KRUCKENBERG, Unters. d. phys. Inst., Heidelberg 3, pag. 207. 118) LIEBIG, Ann. Ch. 62, pag. 282; GREGORY, ibid. 64, pag. 100; SCHLOSSBERGER, ibid. 66, pag. 80; PRICE, ibid. 76, pag. 382; NEUBAUER, Zeitschr. f. anal. Ch. II, pag. 22; NAWROCKI, Ann. 4, pag. 330; O. JACOBSON, Ann. Ch. 157, pag. 227; LIMPRICTH, Ann. Ch. 127, pag. 185. 119) Zeitschr. phys. Ch. 3, pag. 387; VOIT, Jahresber. f. Ch. 1867, pag. 791. 120) HOPPE-SEYLER, Phys. u. path. ch. Ann. 1875, pag. 177; LIMPRICTH, Ann. Ch. 127, pag. 185; STÄDELER, Journ. pr. Ch. 72, pag. 256; MÜLLER, Ann. Ch. 103, pag. 131. 121) Ber. 6, pag. 1477; 7, pag. 192. 122) VOIT, Jahresber. f. Ch. 1867, pag. 791. 123) MULDER u. MOUTHAN, Zeitschr. f. Ch. 1869, pag. 341. 124) STRECKER, Jahresber. f. Ch. 1868, pag. 686. 125) VOLLHARD, Zeitschr. f. Ch. 1869, pag. 318. 126) NEUBAUER, Ann. Ch. 137, pag. 294. 127) LIEBIG, Ann. Chem. 62, pag. 282. 128) NEUBAUER, Zeitschr. f. anal. Ch. 2, pag. 33. 129) DESSAINES, Jahresber. f. Ch. 1857, pag. 544. 130) HEINRICH, Phyt. Unters. v. SACHSSEK, 1880, pag. 107. 131) HÜFNER, Journ. f. pr. Ch. (2) 1, pag. 17. 132) SCHIFFER, Zeitschr. f. phys. Ch. 4, pag. 237. 133) ENGEL, Jahresber. f. Ch. 1874, pag. 839. 134) DESSAINES, Ann. Chem. 92, pag. 409. 135) NEUBAUER, Ann. Chem. 137, pag. 300. 136) ENGEL, Ber. 8, pag. 546. 137) SOCOLOFF, Ann. Chem. 78, pag. 243; DESSAINES, Jahresber. f. Ch. 1857, pag. 544. 138) NEUBAUER, Ann. Chem. 119, pag. 39. 139) VOIT, Jahresber. f. Ch. 1867, pag. 792. 140) MALY, Ann. Chem. 159, pag. 279. 141) SALKOWSKY, Zeitschr. f. phys. Ch. 4, pag. 133. 142) DESSAINES, Jahresber. f. Ch. 1854, pag. 681; 1855, pag. 730; LIEBIG, Ann. 108, pag. 355. 143) NEUBAUER, Ann. Chem. 137, pag. 289. 144) GORUP-BESANEZ, Ann. Chem. 110, pag. 95. 145) MÄRCKER, Ann. 133, pag. 305. 146) MASCHKE, Zeitschr. f. analyt. Ch. 17, pag. 134. 147) WEYL, Ber. 11, pag. 2175. 148) SALKOWSKY, Zeitschr. f. phys. Ch. 4, pag. 133. 149) HEINTZ, Jahresber. f. Ch. 1847—1848, pag. 883. 150) LOEBE, Jahresber. f. Ch. 1861, pag. 788. 151) LIEBIG, Ann. Chem. 62, pag. 308; NEUBAUER, ibid. 119, pag. 42; 120, pag. 262. 152) BAUMANN, Ann. Chem. 167, pag. 83; SALKOWSKY, Ber. 6, pag. 535. 153) BAUMANN, Ber. 6, pag. 1372. 154) MULDER, Ber. 8, pag. 1266. 155) HUFFERT, Ber. 9, pag. 1905. 156) LINDENBERG, Journ. pr. Ch. (2) 12, pag. 253. 157) HUFFERT, Ber. 4, pag. 879. 158) ENGEL, Ber. 8, pag. 1597. 159) GRIESS, Ber. 7, pag. 575. 160) GRIESS, Ber. 8, pag. 323. 161) GRIESS, Ber. 1, pag. 192. 162) GRIESS, Ber. 13, pag. 977. 163) GRIESS, Ber. 8, pag. 324. 164) GRIESS, Ber. 13, pag. 977. 165) GRIESS, Ber. 8, pag. 325. 166) TRAUBE, Ber. 15, pag. 2120. 167) GRIESS, Zeitschr. f. Ch. 1867, pag. 534. 168) GRIESS, Ann. Chem. 172, pag. 172.

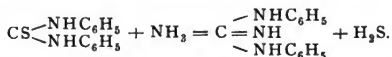
isolirte er neben Oxalursäure und Xanthin eine neue Base, welche er Guanidin nannte, indem er ihrer Entstehung aus Guanin in folgender Formel Ausdruck gab:



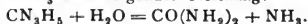
HOFMANN gelang es zuerst aus Chlorpikrin und alkoholischem Ammoniak, später aus BASSET's Orthokohlensäureäthyläther und wässrigem Ammoniak Guanidin synthetisch zu gewinnen. Er gelangte hierdurch zur Feststellung seiner Constitution und zur Aufklärung des von ihm dargestellten Melanilins und Carbotriphenylamins als Diphenylguanidin und Triphenylguanidin.

Das Guanidin wird betrachtet als ein Harnstoff, in welchem das Sauerstoffatom durch die Imidgruppe = N · H ersetzt ist. $NH_2 - C = NH - NH_2$.

Es gelingt leicht aus der Harnstoffreihe in die Guanidinreihe und umgekehrt zu gelangen. Behandelt man substituirte Thioharnstoffe in ammoniakalischer Lösung mit Bleioxyd, so wird der Schwefel eliminirt und durch die Gruppe = NH ersetzt, z. B.:



Kocht man Guanidin mit verdünnter H_2SO_4 oder mit Barytwasser, so entstehen Harnstoff und NH_3 nach folgender Gleichung:



Von grossem Interesse ist die Bildung von Guanidin und seinen Abkömmlingen aus Cyanamid. Lässt man Ammoniak oder Aminbasen auf Cyanamid einwirken, so erhält man Guanidin bezw. substituirte Guanidine.

1. $C = N \cdot NH_2 + NH_3 = CN_3H_5$
2. $C = N - NH_2 + NH_2R = CN_3H_4R.$
3. $C = N \cdot NHR + NH_3 = CN_3H_4R.$
4. $C = N \cdot NHR + NH_2R = CN_3H_4R_2.$

Guanidin, $CH_5N_3 = C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$. Dasselbe ist auf zahlreiche Weise ge-

wonnen worden. 1. Bei der Oxydation des Guanins mit HCl und Kaliumchlorat (1); 2. durch Erhitzen von Biuret und Salzsäuregas bei $160^\circ - 170^\circ$ (2); 3. durch Digeriren von Chlorpikrin mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 100° (3); 4. durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Orthokohlensäureäthylester bei 150° (4); 5. bei der Vereinigung von $COCl_2$ und NH_3 neben anderen Produkten (5); 6. durch Erhitzen von Salmiak mit alkoholischem Cyanamid auf 100° (6); 7. durch Erhitzen von Jodcyan mit alkoholischem NH_3 (7); 8. Beim Erwärmen von Knallquecksilber mit Ammoniak auf $60 - 70^\circ$ neben Harnstoff und Nitroverbindungen (8); 9. durch Behandeln von Isoäthylsulfoharnstoff mit NH_3 (9); 10. bei der Oxydation des Alakreatins mit HgO (10); 11. bei Einwirkung von HCl und $KClO_3$ auf Dicyandiamidin (11); 12. durch Eindampfen einer wässrigen Lösung des Dicyandiamidins (11); 13. bei der Oxydation von Albumin mit $KMnO_4$ (12).

Darstellungsweise. Entwässertes Rhodanammonium wird 29 Stunden lang auf 80 bis 100° erhitzt. Aus der Schmelze zieht Wasser das rhodanwasserstoffsäure Salz aus, welches unter Zusatz von Thierkohle entweder aus Wasser oder aus Alkohol umkrystallisirt wird. Dasselbe wird in möglichst wenig Wasser gelöst, 58 Grm. K_2CO_3 zugesetzt. Die Lösung wird so weit als möglich eingengt und der Rückstand mit 200 Thln. Alkohol ausgekocht. Dieser besteht dann aus kohlenurem Guanidin, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird (13).

Die freie Base stellt eine krystallinische Masse dar von starker Alkalität, welche mit Begierde CO_2 anzieht und sehr zerfliesslich ist (1). Wird sie mit Barytwasser gekocht, so spaltet sie sich in Harnstoff und NH_3 (14). Concentrirte Säuren und Alkalien zerlegen sie in CO_2 und NH_3 (14). Erhitzt man eine concentrirte Lösung des Carbonats mit Phenol, so resultiren Melamin, CO_2 und NH_3 (15).

Die fettsauren Salze bilden beim Erhitzen die Guanamine. Bringt man Cyanamid mit Guanidin zusammen, so entsteht Biguanid (Guanylguanidin). Schmilzt man Guanidin mit Harnstoff, so entsteht Dicyandiamid (Guanylharnstoff). Die Einwirkung von Jod auf Guanidinsalze und Nitrosoguanidin giebt noch nicht klar erkannte, jodhaltige Körper (16). Acetaldehyd wirkt energisch auf Guanidin ein, ein reines Produkt ist aber nicht erhalten worden (17). Mit Ketonen geht die Base unter Austritt von Wasser Verbindungen ein (18).

Salze (18): Guanidincarbonat, $(\text{CH}_2\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{CO}_3$, entsteht beim Verdunsten einer wässrigen Lösung von Guanidin an der Luft oder Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit BaCO_3 . Wasserhelle Krystalle des quadratischen Systems, Oktaeder oder Säulen (19). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das Salz reagirt stark alkalisch, fällt wie ein kohlensaures Alkali Kalk-, Baryt- oder Silbersalze weiss, ist luftbeständig und verliert bei 125° nicht an Gewicht.

Guanidinchlorhydrat, $\text{CH}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, krystallisirt in feinen farblosen Krystallnadeln. Regulär; in Wasser äusserst löslich, ebenso in Alkohol und Aetheralkohol.

Guanidinchloroplatinat, $(\text{CH}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2, \text{PtCl}_4$, krystallisirt in gelben Nadeln oder zuweilen auch in röthlich gelben Säulen beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung; über 120° noch beständig; leicht löslich in Wasser, in absolutem Alkohol fast unlöslich.

Guanidinchloraurat, $\text{CH}_2\text{N}_3 \cdot \text{HClAuCl}_2$ (20), prachtvolle, tiefgelbe, oft mehr als ein Centimeter lange Nadeln (charakteristisch); wenig löslich in Wasser.

Quecksilberdoppelsalz, $\text{CH}_2\text{N}_3\text{HCl} \cdot 2\text{HgCl}_2$ (21), erhielt BYK beim Behandeln von Essigsäure-Rhodanquecksilber, $\frac{\text{CH}_3\text{COO}}{\text{CNS}}\text{Hg}$, mit conc. HCl. Weisse, glänzende Blättchen, die sich über 100° unter Verlust von HCl gelb färben.

Guanidinnitrat, $\text{CH}_2\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$ (20), fällt als Krystallpulver, wenn concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsäurem Salze und Salpeter mit einander vermischt werden. Aus siedendem Wasser erhält man grossblättrige Krystalle, welche ohne Zersetzung schmelzen.

Guanidinsilbernitrat, $\text{CH}_2\text{N}_3\text{AgNO}_3$ (20), entsteht beim Versetzen einer Lösung des salpetersauren Guanidins mit Silbernitrat. Nadeln.

Guanidinsulfat, $(\text{CH}_2\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ (22), farblose Krystalle des regulären Systems. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Guanidinchromat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?, dunkle, orangefarbene, glänzende Prismen, welche treppenförmig übereinander gelagert sind.

Guanidinhodanat, $\text{CH}_2\text{N}_3\text{CNSH}$ (13), entsteht entweder durch Erwärmen von Cyanamid mit Rhodanammonium auf 100° oder beim Erhitzen von Rhodanammonium für sich allein auf 180 – 190° . Glänzende, sich fettig anfühlende Krystallblättchen und Tafeln: leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 118° .

Saures oxalsäures Guanidin, $\text{CH}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (1). Guanidincarbonat wird solange mit einer Oxalsäurelösung versetzt als noch Aufbrausen stattfindet und dann ebensoviel Oxalsäure zugefügt als verbraucht wurde; es scheiden sich alsdann farblose Krystalle ab, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Guanidinlactat (Formel?). Rhombisch (22).

$\text{CH}_2\text{N}_3 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$ (23), $\text{CH}_2\text{N}_3 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$ (23).

Glycin-Guanidincarbonat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (24), entsteht bei Concentration einer wässrigen Lösung von Glycocoll und Guanidincarbonat. Wasserhelle, rhombische Tafeln, welche schon unter 100° unter Abgabe des Krystallwassers schmelzen.

Sarkosin-Guanidinchlorhydrat, $C_3H_7NO_2 \cdot CH_3N_3 \cdot HCl$ (25), gewinnt man durch Schmelzen von Sarkosin und Guanidinchlorhydrat; krystallisiert aus heissem Alkohol in Tafeln. Beim Verdunsten mit HCl und $PtCl_4$ ebenso beim Kochen mit HgO tritt Spaltung in Sarkosin und Guanidin ein.

Chlorguanidin, CH_4ClN_3 (26). Darstellung: Man löst Guanidincarbonat in wenig überschüssigem Eisessig und fügt eine wässrige Lösung von Bleichkalk bis zur dunklen Rothfärbung zu; nach einiger Zeit scheiden sich gelbe Nadeln ab. Aus heissem Benzol mit Petroläther gefällt, stellt es ein blassgelbes krystallinisches Pulver dar. Bei 150° verpufft es im Capillarrohr. Löslich in Wasser und heissem Benzol.

Bromguanidin, CH_4BrN_3 (26). Darstellung: Gleiche Moleküle Guanidincarbonat und Br werden zusammengebracht. Nach Beendigung der energischen Reaction wird das Produkt mit viel Wasser übergossen, es scheiden sich alsbald schöne, seidenglänzende Nadeln ab, die sich in Alkohol, Chloroform, heissem Benzol leicht, in kaltem Wasser und Aether schwer, in Ligroin kaum lösen. Verpufft im Capillarrohr bei 110° .

Cyanguanidin, $C_2N_4H_4 = C \begin{array}{l} \diagup NH \cdot CN \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$, ist nach BAMBERGER'S Auffassung das Dicyan-diamid.

Nitrosoguanidin, $N(NO) \cdot C(NH_2)_2$ (27), bildet sich, wenn man in rauchende HNO_3 , in welche Guanidinnitrat vertheilt ist, NO einleitet und nach 24 Stunden Wasser zufügt.

Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in KOH ; damit gekocht oder für sich auf 200° erhitzt entweicht Ammoniak. Mit HNO_3 bildet sich ein Nitrat, $CH_4N_4OHNO_3$ in Blättchen.

CH_3N_3O (26), bildet sich bei der Reduction des Nitrosoguanidins mit Wasser und Eisenstaub bei 40° unter Entwicklung von NH_3 ; $CH_4N_4O + H_2 = CH_3N_3O + NH_3$. Gelbe, mikroskopische Krystalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 100° aber plötzlich zersetzen.

Oxyguanidin, CH_3N_3O (29), bildet sich beim Erhitzen von Cyanamid mit salzsaurem Hydroxylamin in absolutem Alkohol bei Wasserbadtemperatur in rubinrothen, leicht zersetzlichen Prismen, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwieriger sich lösen. In feuchter Atmosphäre giebt die Verbindung NO_2 ab.

Methylguanidin, Methyluramin, $C_2H_7N_3 = C \begin{array}{l} \diagup NH(CH_3) \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$, erhielt DES-

SAIGNES durch Kochen einer Kreatinlösung mit HgO oder PbO_2 und verdünnter H_2SO_4 (30); es entsteht ferner beim Behandeln von Kreatinin mit Chamäleonlösung (31) aus salzsaurem Methylamin und Cyanamid (32), aus Methylcyanamid, Salmiak und Alkohol (33).

Darstellung: Salzsaures Methylamin und Cyanamid werden zu gleichen Molekülen in alkoholischer Lösung auf $60-70^\circ$ erhitzt. Das intacte Methylamin wird aus der filtrirten Lösung durch $PtCl_4$ beseitigt. Die Lösung wird über H_2SO_4 verdunstet. Der Rückstand liefert bei der Extraction mit absolutem Alkohol Methylguanidin (34).

Eigenschaften. Die Monomethylbase bildet zerfliessliche Krystalle und reagirt stark alkalisch. Mit Kali erwärmt, entwickelt sie Methylamin und NH_3 .

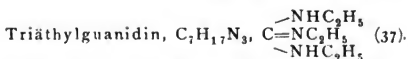
Salze: Platindoppelsalz, $(C_2H_7N_3HCl)_2PtCl_4$; monokline Krystalle (35); 100 Thle. Wasser von $18-19^\circ$ lösen 14.3 Thle.

Golddoppelsalz, $C_2H_7N_3HCl \cdot AuCl_3$ (34); rhombische Krystalle, welche sehr zersetzbar sind (35); leicht löslich in Aether, schwieriger in Wasser und Alkohol.

Oxalat, $(C_2H_7N_3)_2C_2H_2O_4 + 2H_2O$ (30), weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche bei 180° ihr Wasser verlieren.

Dimethylguanidin, $C_3H_9N_3$ (36), bildet sich beim Erhitzen von salzsaurem Dimethylamin und Cyanamid auf $105-110^\circ$.

Platindoppelsalz, $(C_3H_9N_3HCl)_2PtCl_4$. In Wasser leicht löslich.



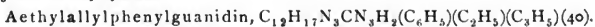
Darstellung: Man entschweifelt den Diäthylsulfoharnstoff in Gegenwart von Aethylamin in alkoholischer Lösung mittelst HgO. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Aethylamins und Abfiltriren des HgS restirt eine stark alkalische Flüssigkeit, welche CO₂ anzieht und krystallinisch erstarrt.

Es ist nicht sicher, ob das äthylsubstituirtes Guanidin, welches HOFMANN (38) bei Behandlung des cyanursäuren Aethyläthers mit Natriumalkoholat sowie bei der Einwirkung von Aethylamin auf Chlorpikrin erhalten hat, mit dem obigen identisch ist. Destillirt man das aus dem Cyanuräther erhaltene Produkt, so zerlegt es sich in Diäthylharnstoff und Aethylamin.

Platindoppelsalz, (C₇H₁₇N₃HCl)₂PtCl₄. Krystallplatten, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.



schwefeln von Phenylthioharnstoff nach dem beim Diphenylguanidin angegebenen Verfahren. An der Luft oder über H₂SO₄ tritt Zersetzung ein unter Bildung von NH₃ und Phenylcyanimid.



Darstellung. Man kocht Allylthioharnstoff mit Mercuridiphenylammonchlorür, C₆H₅NH·HgCl. Nach dem Filtriren des HgS wird die Lösung eingedampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen. Der Auszug mit NH₃ versetzt, lässt einen flockigen Niederschlag fallen, der in HCl gelöst wird. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung krystallisirt die Hg-doppelverbindung der Base aus.

Quecksilberdoppelsalz, C₁₂H₁₇N₃·HgCl₂ + H₂O. Durchsichtige, farblose, lebhaft glanzende Tafeln, welche in trockner Atmosphäre sich schnell trüben und zu einem weissen Pulver zerfallen.



wurde zuerst erhalten durch Einleiten von Chlorcyan in Anilin (41). Es entsteht ferner durch Erhitzen von salzsaurem Anilin und Cyananilid in alkoholischer Lösung (42), durch Entschwefeln von Thiocarbanilid in alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd (43), durch Einwirkung von HgNH₂Cl auf eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid, auch von HgNHC₆H₅Cl auf Phenylthioharnstoff (44), endlich durch Reaction von Anilin auf Knallquecksilber neben Phenylharnstoff (45).

Darstellung: Man übergießt Diphenylsulfoharnstoff mit starker Kalilauge in angemessenem Ueberschuss, fügt ein gleiches Volum starker Ammoniakflüssigkeit hinzu, trägt auf 1 Molekül Harnstoff 1½ Molekül mit Wasser fein zerriebene Bleiglätte ein und digerirt auf dem Wasserbade, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit einigen Tropfen Bleisalz gekocht, sich nicht mehr schwärzt. Nach Beseitigung der Flüssigkeit wird das Diphenylguanidin in verdünnter HCl gelöst und durch NaOH gefüllt und aus Alkohol umkrystallisirt (46).

Dasselbe scheidet sich in monoklinen Nadeln ab. Schmp. 147° C. In kaltem Wasser nur wenig löslich; 100 Thle. Alkohol (90%) lösen 9·25 Thle. bei 21° C. Mit conc. HCl auf 250° erhitzt zerfällt es in CO₂, NH₃ und Anilin. Wird es in alkoholischer Lösung mit CS₂ behandelt, so verwandelt es sich in Thiocarbanilid und Rhodandiphenylguanidin. Lässt man Essigsäureanhydrid bei 100° auf die Base einwirken, so resultiren Acetylphenylharnstoff und Anilid, steigert man die Temperatur auf 150°, so sind die Produkte: Acetyldiphenylharnstoff und Acetamid. Mit Phenylsenföl entsteht Triphenylthiodicyandiamin.

Salze (41. 43): Chlorhydrat, $C_{13}H_{12}N_3HCl$, gummiartige, über H_2SO_4 allmählich krystallinisch werdende Masse, sehr hygroskopisch.

Bromhydrat, $C_{13}H_{12}N_3 \cdot HBr$, krystallisiert in sternförmig vereinten Nadeln.

Jodhydrat, $C_{13}H_{12}N_3 \cdot HI$, fällt auf Zusatz von conc. JH zur Base als gelbes Oel, das zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Löslich in Wasser und Alkohol.

Fluorhydrat, $C_{13}H_{12}N_3HF$, wohlausgebildete Krystalle von röthlicher Farbe.

Nitrat, $C_{13}H_{12}N_3 \cdot HNO_3$, Nadeln, welche sich mit der Zeit röthen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. 100 Thle. Wasser von 20° C. lösen 0.2 Thle. Nitrat.

Sulfat, saures, $C_{13}H_{12}N_3H_2SO_4$; rhombische zu Sternen vereinigte Blättchen, schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser; auch Alkohol und Aether löst er auf.

Oxalat, saures, $C_{13}H_{12}N_3H_2C_2O_4$; Krystalle, welche vollkommen den Habitus des Sulfats haben. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leicht aber in der Siedehitze; unlöslich in Aether.

Chloroplatinat, $(C_{13}H_{12}N_3HCl)_2PtCl_4$; gelber, krystallinischer Niederschlag; in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich.

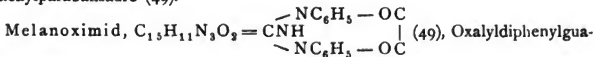
Chloroaurat, $C_{13}H_{12}N_3HCl \cdot AuCl_3$ (charakteristisch). Auf Zusatz von $AuCl_3$ zu einer concentrirten Lösung des Chlorhydrats entsteht eine Trübung; nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit klar und mit prachtvollen goldglänzenden Nadeln erfüllt. Schwer löslich in Wasser, etwas löslicher in Alkohol und ausserordentlich löslich in Aether.

Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten rubinrothe Oeltropfen, welche zu prachtvollen vierseitigen Prismen erstarren.

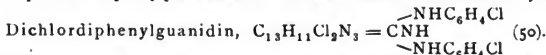
Silbernitratverbindung, $C_{13}H_{12}N_3AgNO_3$; entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und $AgNO_3$ in harten, abgerundeten Krystalldrusen.

Rhodanid, $C_{13}H_{12}N_3 \cdot CNSH$. Lange Nadeln. Schmp. 115°. In Wasser schwer löslich.

Cyanid, $C_{13}H_{12}N_3(CN)_2$ (47). Dieses Additionsprodukt erhält man durch Einleiten von Cyan in die alkoholische Lösung der Base in gelblichen Nadeln. Schmp. 154° (48). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol; in HCl gelöst, zersetzt sich die Verbindung schon in der Kälte in NH_4Cl und Melanoximid. Mit alkalischem HCl gekocht entstehen NH_4Cl und Diphenylparabensäure (49).



nidin. Entstehung s. o. Undeutlich krystallinische Masse, welche sich schwer in Wasser und siedendem Alkohol löst. Alkoholisches Kali spaltet den Körper in seine Componenten Diphenylguanidin und Oxalsäure, alkoholische Salzsäure in NH_4Cl und Diphenylparabensäure. Für sich destillirt entsteht Phenylcyanat.



Darstellung: Eine Lösung von salzsaurem Diphenylguanidin wird vorsichtig so lange mit Chlorwasser versetzt bis die auftretende Trübung nicht mehr verschwindet. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis zur Krystallhautbildung abgedampft. Beim Abkühlen scheiden sich weisse Krystallnadeln ab.

Leicht löslich in Aether, schwierig in Wasser, leichter in Alkohol.

Chloroplatinat, $(C_{13}H_{11}Cl_2N_3HCl)_2PtCl_4$, schöner, orangegeletter, krystallinischer Niederschlag.

Anmerkung: LOSANITSCH (51) erhielt beim Entschwefeln von Dichlordiphenylthioharnstoff ein Dichlordiphenylguanidin in Nadeln, welche bei 140—141° schmelzen und in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

Möglicher Weise identisch mit dem oben beschriebenen. Löst man dasselbe in Salpetersäure, so verwandelt es sich in Dichlordinitrodiphenylharnstoff.

Dibromdiphenylguanidin, $C_{13}H_{11}Br_2N_3$ (52), wird analog der Dichlorverbindung mit Bromwasser dargestellt und krystallisiert aus siedendem Alkohol in Schuppen; beinahe unlöslich in Wasser. Bei der Destillation bildet sich Bromanilin.

Salze: Chlorhydrat, $C_{13}H_{11}Br_2N_3HCl$, lange, weisse Nadeln von seidigem Glanze; schwer löslich in Wasser.

Chloroplatinat, $(C_{13}H_{11}Br_2N_3HCl)_2PtCl_4$ (52), scheidet sich auf Zusatz von $PtCl_4$ zu einer heissen Lösung des Chlorhydrats in prachtvollen, glänzenden Schuppen aus; unlöslich in kaltem Wasser.

Dijoddiphenylguanidin, $C_{13}H_{11}J_2N_3$ (52), bildet sich bei der Behandlung einer ätherischen Lösung von p-Jodanilin mit Chlorcyan als salzsaures Salz in festen Krystallen. Die freie Verbindung ganz analog den vorigen.

Salze: Chlorhydrat (52), (nicht analysirt). Weisse Krystalle; wenig löslich in Wasser. Chloroplatinat, $(C_{13}H_{11}J_2N_3HCl)_2PtCl_4$ (52), weniger krystallinisch als die Brombase.

Nitrodiphenylguanidin, $C_{13}H_{11}N_4O_2 = C \begin{matrix} \text{---} NHC_6H_4NO_2 \\ \text{---} NH \\ \text{---} NHC_6H_5 \end{matrix}$ (53), bildet

sich beim Entschwefeln m-Nitrothiocarbanilid mit alkoholischem NH_3 und PbO . Gelb, krystallinisch. Schmp. 131—132°.

m-Dinitrodiphenylguanidin, $C_{13}H_{11}N_5O_4 = C \begin{matrix} \text{---} NHC_6H_4NO_2 \\ \text{---} NH \\ \text{---} NHC_6H_4NO_2 \end{matrix}$ (54),

wird gewonnen durch Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von m-Nitranilin; schuppige, krystallinische Masse, wenn aus salzsaurer Lösung mit Alkali ausgeschieden. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, prachtvolle Krystalle, welche den Glanz metallischen Goldes besitzen. Schwer löslich in Alkohol, schwieriger in Aether. Durch Entschwefeln von m-Dinitrothiocarbanilid entsteht wohl ein identisches Produkt, dessen Schmp. auf 190° angegeben worden ist (53).

Salze: Chlorhydrat, $C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3HCl$ (54), krystallisiert in glänzenden, breitgedrückten Nadeln oder Blättern; in Wasser ziemlich schwer löslich.

Chloroplatinat, $(C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3HCl)_2PtCl_4$ (54); gelb, krystallinisch, in Wasser und Alkohol wenig löslich, unlöslich in Aether.

Aethyldiphenylguanidin, $C_{15}H_{17}N_3 = C \begin{matrix} \text{---} NHC_6H_5 \\ \text{---} NC_6H_5 \\ \text{---} NHC_2H_5 \end{matrix}$ (55), ist das Pro-

dukt der Vereinigung von Anilin mit Carboäthylphenylimid; fest krystallinisch. Beim Erhitzen mit KOH liefert die Basis Anilin, Aethylamin und K_2CO_3 .

Salze: Chlorhydrat (55), kuglig gruppirte Nadeln.

Chloroplatinat, $(C_{15}H_{17}N_3HCl)_2PtCl_4$ (55), flockiger, gelber Niederschlag.

Triphenylguanidine, $C_{19}H_{17}N_3$.

α -Triphenylguanidin, $C \begin{matrix} \text{---} NHC_6H_5 \\ \text{---} NC_6H_5 \\ \text{---} NHC_6H_5 \end{matrix}$, bildet sich beim Erhitzen von Thiocar-

banilid mit Cu auf 150—200° (56); beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid oder Anilin (57); beim Behandeln von Thiocarbanilid mit N_2O_3 in alkoholischer Lösung (58); ferner beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Anilin oder für sich (59). Schmilzt man Thiocarbanilid mit Chlorblei (60) oder Sublimat (61) oder kocht es mit Alkohol und phenylirtem Präcipitat (62), so erhält man die salzsaure Base, die auch entsteht bei der Einwirkung von PCl_3 auf ein Gemisch von Carbanilid und Anilin. Ueber den Verlauf dieser Prozesse s. Berl. Ber. 7, pag. 13.

Andere Entstehungsweisen sind: Erhitzen von Carbanilid (63); Einleiten

von CO_2 in ein 170° heisses Gemisch von Anilin und PCl_3 (64), Einwirkung von Chlorschwefel auf eine Lösung von Anilin in CS_2 (65); Einwirkung von Chlorschwefelkohlenstoff, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{S}$, auf Anilin (66).

Darstellung. 1 Molekül Schwefelharnstoff und 1 Molekül Anilin werden in Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit PbO oder HgO versetzt. Augenblicklich scheidet sich PbS oder HgS ab und die filtrirte Lösung erstarrt auf Zusatz von Wasser zu einer blendend weissen Krystallmasse (59.)

Die Base krystallisirt aus Alkohol entweder in Nadeln oder langen, sechsseitigen Prismen, die in siedendem Wasser sich fast nicht lösen. (22 Thle. Alkohol von 0° lösen 1 Thl. Base). Schmp. 143° . Der Destillation unterworfen spaltet sie sich in Carbodiphenylimid und Anilin; wird dieselbe im CO_2 -Strome vorgenommen, so tritt auch Carbanilid auf (67). Durch conc. KOH und conc. HCl in hoher Temperatur wird die Base in CO_2 und Anilin zerlegt. CS_2 mit der Base in alkoholischer Lösung auf 140° erhitzt veranlasst die Bildung von Phenylsenföhl und Sulfoharnstoff (68). H_2S über die auf 170° erhitzte Base geleitet giebt Anilin und Sulfoharnstoff (69).

Salze (70): Chlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$; Schuppen. Schmp. $241-242^\circ$. HCl nimmt es schwieriger auf als Wasser, von dem 51 Thle. von 0° 1 Thl. wasserfreien Salzes lösen; löslich in Alkohol. Reagirt alkalisch.

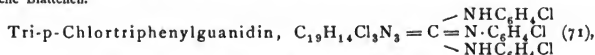
Chloroplatinat, $(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, Orangegelbe, glänzende Blättchen, löslich in 1100 Thle. Wasser von 0° .

Nitrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$, scheidet sich ab auf Zusatz von HNO_3 zur alkalischen Lösung der Base in perlmutterglänzenden Blättchen; reagirt alkalisch; löslich in 300 Thln. Wasser von 0° .

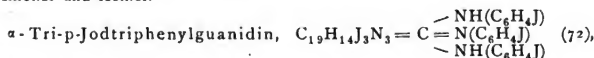
Sulfat, saures, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{H}_2\text{SO}_4$. Farblose, breite Nadeln.

Acetat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3(\text{CH}_3\text{COOH})$; kleine, wasserhelle, glasglänzende Prismen; bei 130° entweicht alle Säure.

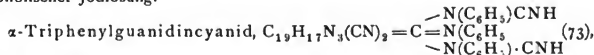
Oxalat, saures, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3(\text{COOH})_2$, perlmutterglänzende, farblose bis weisse, nur wenig lösliche Blättchen.



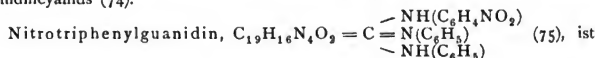
bildet sich bei Einwirkung von J auf eine alkalische Lösung von Di-p-Chlorthiocarbanilid. Krystallisirt aus CS_2 in feinen Nadeln oder Spiessen; leicht löslich in Alkohol und Aether.



entsteht neben Jodphenylsenföhl beim Entschwefeln von Dijodphenylharnstoff mit alkoholischer Jodlösung.



bildet sich analog dem Diphenylguanidincyanid durch Einleiten von Cyan in eine alkalische Lösung der Base und spaltet sich mit HCl in NH_3 und Oxalyltriphenylguanidin. Kocht man die alkoholische Lösung des Cyanids unter Zusatz einer solchen von salzsaurem Anilin, so fällt Wasser das Chlorhydrat des β -Triphenylguanidincyanids (74).



das Entschwefelungsprodukt des m-Nitrodiphenylthiocarbamid mit Anilin und PbO. Gelber, krystallinischer Körper.

Salze: Chloroplatinat, $(C_{19}H_{16}N_4O_2HCl)_2PtCl_4$.

α -Diacetyltriphenylguanidin, $C_{23}H_{21}N_3O_2 = C_{19}H_{15}N_3(C_2H_3O)_2$ (76), Gleiche Moleküle Base und Essigsäureanhydrid werden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt und das glasige Produkt aus Alkohol umkrystallisirt; sehr glänzende Krystalle. Schmp. 131° .

α -Dibenzoyltriphenylguanidin, $C_{19}H_{15}N_3(C_6H_5CO)_2$ (76), Blätter. Schmp. 185° .

α -Oxalyltriphenylguanidin, $C_{19}H_{15}N_3(CO)_2$ (74), bildet sich beim Zerlegen des α -Triphenylguanidincyanids mit HCl und zerfällt durch alkoholische HCl in Anilin und Diphenylparabansäure.

β -Triphenylguanidin, $C_{19}H_{17}N_3$, wird als unsymmetrisch angesehen und ihm die Formel $C \begin{matrix} \nearrow N(C_6H_5) \\ = NH \\ \searrow N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$ zugesprochen (77).

Grosse, farblose, stark lichtbrechende, isometrische Tafeln; kaum löslich in Wasser, leicht in Weingeist und Aether; schwieriger in Benzol und Ligroin. Schmp. 131° . Mit conc. H_2SO_4 erhitzt, tritt eine prächtige, jodviolette Farbe ein. Conc. HCl und conc. KOH bewirken bei $260-270^\circ$ die Spaltung der Base in Anilin, Diphenylamin und CO_2 . Mit CS_2 einige Stunden auf $150-160^\circ$ erhitzt, zerfällt sie in Phenylsenfö, Diphenylamin und Rhodanwasserstoffsäure.

Darstellung: Cyananilid wird mit überschüssigem Diphenylaminchlorhydrat 2 Stunden auf $100-110^\circ$, zuletzt auf 125° erhitzt, das Reactionsprodukt mit Wasser ausgezogen, mit NaOH die Base frei gemacht und aus Alkohol umkrystallisirt.

Salze: Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl + H_2O$; farblose oder weisse, dicke, tafelförmige bis prismatische Krystalle, die bei $110-120^\circ$ ihr Krystallwasser abgeben. Reagirt alkalisch. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 28.4 Thle. wasserfreien Salzes.

Chloroplatinat, $(C_{19}H_{17}N_3HCl)_2PtCl_4$, fällt auch als flockiger, hell citronengelber Niederschlag, der sich bald in ein dunkles, krystallinisches Pulver verwandelt.

β -Triphenylguanidincyanid, $C_{19}H_{17}N_3(CN)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, kann nicht durch Einleiten von Cyan in die alkoholische Lösung der β -Triphenylbase gewonnen werden. Es tritt als Nebenprodukt des Cyananilins auf (78); beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Anilin bleibt das Guanidincyanid in Lösung. Es entsteht ferner beim Kochen einer alkoholischen Lösung des α -Dicyantriphenylguanidins mit einer solchen des salzsauren Anilins (79).

Darstellung: Leicht ist das Cyanid zu erhalten, wenn man Lösungen von Dicyandiphenylguanidin und Anilinchlorhydrat vermischt, aufkocht und mit Wasser das Chlorhydrat ausfällt. Dasselbe wird mit alkoholischem Ammoniak zerlegt; die Base wird durch öfteres Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (80).

Dasselbe besteht aus dunkelbraunen Nadeln, welche auf den Krystallflächen violett schimmern und wasserfrei bei 172.5° schmelzen. Das Krystallwasser verflüchtigt sich bei 120° . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. Durch anhaltendes Kochen der alkoholischen Lösung mit grossem Ueberschuss von conc. HCl geht es in Diphenylparabansäure über unter gleichzeitiger Bildung von Anilin und NH_3 . Hierin und ihrer Bildung von Salzen liegt ein Unterschied von den α -Cyaniden.

Salze: Chlorhydrat, $C_{21}H_{17}N_3 \cdot HCl + 3H_2O$; gelbbraune Nadelchen; sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Aether. Bei 140° entweicht das Krystallwasser und die Farbe der Krystalle geht in Ziegelroth über.

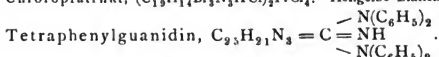
? Isotriphenylguanidin, $C_{19}H_{17}N_3$ (81), entsteht beim Zusammenbringen von Isocyanphenylchlorid und Anilin. Rein noch nicht dargestellt und nur in seinem Chlorhydrat analysirt.

Salz: Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl + \frac{1}{2} HCl$; kleine, weisse Krystallblättchen, welche bei 200° schmelzen und bei 120° wasserfrei werden.

Tribromisotriphenylguanidin, $C_{19}H_{14}Br_3N_3$ (82); aus p-Bromphenylisocyanchlorid, $C_6H_4BrNCCl_2$, mit p-Bromanilin.

Salze: Chlorhydrat, $C_{19}H_{14}Br_3N_3 \cdot HCl$, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle.

Chloroplatinat, $(C_{19}H_{14}Br_3N_3HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen.



Darstellung: Im Oelbade wird Diphenylamin auf $150-170^\circ$ erhitzt unter mehrstündigem Einleiten von Chlorcyan. Die dunkle Reaktionsmasse wird in Alkohol gelöst, mit HCl versetzt und mit vielem Wasser Diphenylamin beseitigt; die filtrirte, stark eingedampfte Lösung scheidet beim Erkalten eine Oelschicht ab, die allmählich zu Krystallen der salzsauren Tetrabase erstarrt. Die Base wird durch NaOH in Freiheit gesetzt und aus Ligroin umkrystallisirt.

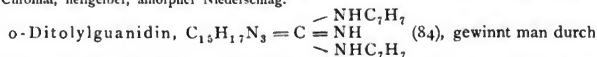
Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt in rhombischen Pyramiden. Schmp. $130-131^\circ$. Mit festem Kali auf 200° erhitzt wird sie in Diphenylamin, CO_2 und NH_3 gespalten; mit HCl auf $330-340^\circ$ erhitzt entstehen dieselben Produkte.

Salze: Chlorhydrat, $C_{25}H_{21}N_3 \cdot HCl + 5H_2O$. — Grosse, salpeterähnliche Krystalle, die sehr rasch verwittern und in ein Pulver zerfallen. Mit Fe_2Cl_6 entstehen grosse, gelbe, hexagonale Tafeln eines Eisendoppelsalzes.

Chloroplatinat, $(C_{25}H_{21}N_3HCl)_2PtCl_4$, hellgelber Niederschlag, der in siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten in schönen gelben, glänzenden Blättchen auskrystallisirt.

Nitrat, $C_{25}H_{21}N_3 \cdot HNO_3$, fällt auf Zusatz von KNO_3 zu einer Lösung des Chlorhydrats. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es farblose, lange, atlasglänzende Nadeln.

Dargestellt, aber nicht mit analytischen Daten belegt, sind folgende Salze: Das Sulfat, feine Nadeln; das Jodhydrat, lange farblose Nadeln; das Chlorat, feine, weisse Nadeln, das Chromat, hellgelber, amorpher Niederschlag.



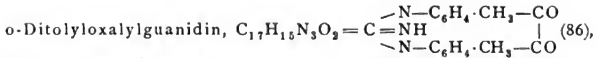
Entschwefeln des Diorthotolylsulfonharnstoffs in alkalischer Lösung durch die entsprechende Menge neutralen Bleiacetats und gleichzeitigem Einleiten von NH_3 . Krystalle. Schmp. 179° . In Aether leicht löslich.

Salze: Mit einigen Säuren entstehen schön krystallisirende Salze.

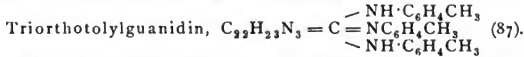
Chloroplatinat, $(C_{15}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, unlöslicher, hellgelber, körniger Niederschlag.

o-Dicyanditolylguanidin, $C_{15}H_{17}N_3(CN)_2$ (84), wird gleich den anderen Cyaniden durch Einleiten von Cyangas in eine ätherische Lösung der Base gewonnen. Ist dieselbe gesättigt, so scheidet es sich in kleinen, nadelförmigen Krystallen ab, welche sich bei 160° bräunen und bei $173.5-174.5^\circ$ schmelzen. Fällt aus heissem Alkohol und Benzol nicht aus.

β -Phenyldi-o-Tolylguanidincyanid, $C_{23}H_{21}N_3$ (85), entsteht beim Kochen von o-Tolylguanidincyanid mit Anilin, wobei Ammoniak in Strömen entweicht. Das mit etwas Alkohol versetzte Reaktionsprodukt wird in verdünnte Salzsäure gegossen. Es scheidet sich das Chlorhydrat in gelben bis braunrothen Flocken ab, die aus heissem, absolutem Alkohol in prachtvollen, feinen, braunrothen Nadeln sich ausscheiden. Dieselben enthalten ein Mol. Wasser und zersetzen sich nicht weit über 100° .



fällt in grünlichen Flocken beim Lösen des Cyanids in kalter verdünnter HCl. Weisse, verfilzte Nadeln aus heissem verdünnten Alkohol. Schmp. 206–207°. Mit conc. HCl gekocht, entsteht die o-Ditolyparabansäure.

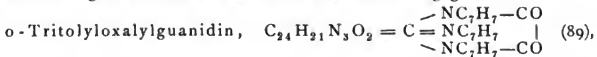


Darstellung: Eine alkoholische Lösung von Diorthotolylsulfoharnstoff wird durch PbO in Gegenwart von Orthotoluidin entschwefelt. Nach Entfernen des PbS und PbO und Einengen des Gemisches werden die erhaltenen Krystalle vom Toluidin mit Wasserdämpfen befreit und in HCl gelöst und filtrirt.

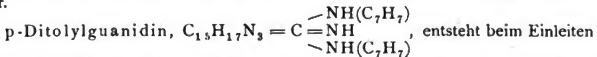
Die durch Alkali gefällte Base krystallisiert aus heissem Alkohol in Blättchen oder in mikroskopisch langgestreckten Prismen mit schiefer Endfläche. Schmp. 130 bis 131° (88). Unlöslich in Wasser.

Chloroplatinat, $(C_{22}H_{23}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Büschelförmig vereinigte Prismen. (Aus Alkohol) (88).

α -o-Tritolylguanidincyanid, $C_{24}H_{23}N_3 = C_{22}H_{23}N_3(CN)_2$ (88), scheidet sich ab in sphärolithförmigen Krystallen aus der mit Cyangas gesättigten ätherischen Lösung der Base beim Verdunsten im Vacuum. Schmp. 141°. Aus der Lösung in Alkohol wird sie durch Wasser harzartig gefällt.

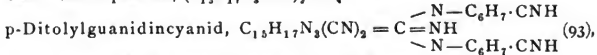


versetzt man die concentrirte alkoholische Lösung des α -Cyanids mit conc. HCl, so erstarrt dieselbe zu einem scharlachrothen Krystallbrei, dessen Farbe beim Stehen an der Luft oder auf Zusatz von Wasser in Gelb übergeht. Rhombische Blättchen. Schmp. 179°. Leicht löslich in CS_2 , schwer in Aether. (Das rothe Produkt wahrscheinlich das salzsaure β -Cyanid). Mit conc. HCl in alkoholischer Lösung gekocht, geht die Oxalylverbindung in die entsprechende Parabansäure über.



von CNCl in geschmolzenes p-Toluidin und Waschen des Produkts mit Ligroin (90), durch Entschwefeln des p-Ditolylsulfoharnstoffs in Gegenwart von NH_3 (91), ferner neben Tolylharnstoff bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Knallquecksilber (92). Feine Nadeln. Schmp. 168°. Bei der Einwirkung von HNO_3 (1,5) wurde ein Dinitroderivat gewonnen. Mit HNO_3 (1,4) und Alkohol behandelt, entsteht Dinitrotolylharnstoff.

Salz. Chloroplatinat, $(C_{15}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$.



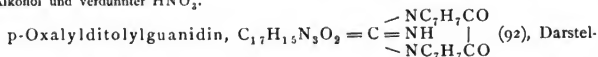
bildet sich analog den anderen Cyaniden durch Einleiten von Cyangas in eine ätherische Lösung der Basis. Wasserhelle, gut ausgebildete Prismen beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung; bei 70–80° zersetzen sie sich.

Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und siedendem Alkohol; beim Abdampfen der alkoholischen Lösung erhält man nur braune Zersetzungsprodukte.

p-Dinitroditolyguanidin, $C_{15}H_{16}N_3(NO_2)_2$ (94), erhält man beim Eintragen der Base in HNO_3 (spec. Gew. 1,5) und Eingiessen in Wasser; man

filtrirt und fällt mit NH_3 , löst in salzsäurehaltigem Wasser und scheidet mit verdünnter HNO_3 das Nitrat ab; aus Alkohol krystallisirt das Nitroprodukt in orangerothen Prismen. Spec. Gew. 197° (Zersetzung). In kaltem Alkohol schwer, in Wasser unlöslich, sehr löslich in Säuren.

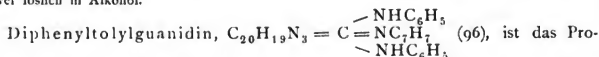
Salze. Nitrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{HNO}_3$, flache, schwachstrohgelbe Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und verdünnter HNO_3 .



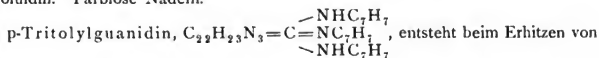
lung wie die seiner Isomeren. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Schmp. 188.5° . In Wasser fast unlöslich, in Aether schwer, in heissem Alkohol leicht löslich. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und conc. HCl in die entsprechende Parabansäure, β -Dicyantritolylguanidin und NH_3 .

β -Phenyl- β -p-ditolylguanidincyanid, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (95). Kocht man eine alkoholische Lösung von Dicyanditolylguanidin mit Anilinchlorhydrat, so wird dieselbe sofort roth. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Chlorhydrat in rothen Nadeln aus. Die freie Verbindung krystallisirt aus absolutem Alkohol in gelben Nadeln; diese schmelzen unter Verlust des Wassers bei 110 bis 115° . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Durch Kochen mit HCl in alkoholischer Lösung entsteht Ditolylparabansäure.

Salz. Chloroplatinat, $(\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_5 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, amorpher, orangegelber Niederschlag; schwer löslich in Alkohol.



dukt der Entschwefelung von Phenylsulfoharnstoff mit Alkohol, Bleioxyd und p-Toluidin. Farblose Nadeln.



Ditolylsulfoharnstoff mit Cu (97) oder Zusammenschmelzen mit Sublimat (98), dann durch Entschwefeln seiner alkoholischen Lösung bei Gegenwart von p-Toluidin mit PbO (99). Krystallisirt aus Ligroin in langen Nadeln, aus Alkohol in triklinen Prismen. Schmp. 123° . Löst sich in 13.5 Thln. Alkohol von 0° , fast gar nicht in siedendem Wasser.

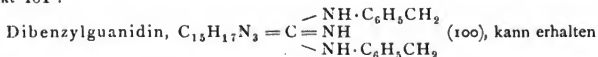
Salze: Chlorhydrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus Alkohol in Prismen; löslich in 170 Thln. Wasser von 0° .

Chloroplatinat, $(\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, löst sich in 2200 Thln. Wasser von 0° .

Nitrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$, löst sich in 1400 Thln. Wasser von 0° .

Sulfat $(\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4$; farblose Blättchen.

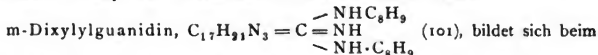
β -Dicyan-p-tritolylguanidin, $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5 = \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3(\text{CN})_2$ (99), bildet sich beim Digeriren des Titolylguanidincyanids mit HCl neben Ditolylparabansäure als Harz, welches mit wenig Alkohol behandelt, allmählich krystallinische Struktur annimmt. Krystallisirt man nun aus kochendem Alkohol um, so erhält man das salzsaure Salz in feinen, braun gefärbten Nadeln, die trocken goldigen Glanz zeigen. Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln. Schmelzpunkt 184° .



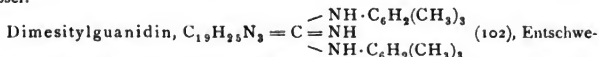
werden entweder durch Einleiten von trockenem Chlorcyangas in reines trockenes

Benzylamin oder durch Kochen von Benzylcyanid in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Benzylamin. Die Base fällt aus ihren Salzen als Oel, das bald erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt stellt sie farblose Blätter oder Platten dar. Schmp. 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

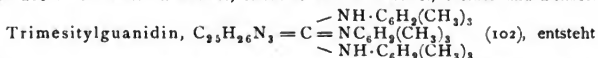
Salze: Chlorhydrat, $C_{16}H_{17}N_3 \cdot HCl$, krystallisirt aus heisser, verdünnter HCl in grösseren Blättern. Schmp. 176°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.



Entschwefeln von Dixylylsulfoharnstoff mit alkoholischem NH_3 und PbO und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmp. 156—158°. Löst sich nicht in Wasser.



Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopisch kleinen, weissen Prismen. Schmelzpunkt 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

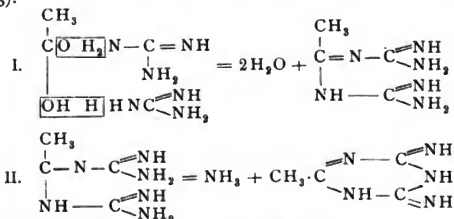


beim Entschwefeln des Dimesitylsulfoharnstoffs, wenn NH_3 durch Mesidin ersetzt wird. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, aus welchem es in kleinen, weissen Nadeln krystallisirt. Schmp. 225°.

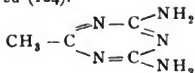
Guanamine. NENCKI erhitzte essigsäures Guanidin auf 228—230° und erhielt eine einsäurige Basis, das Guanamin. Im Laufe seiner Untersuchung fand er, dass sich diese Reaction auf die fettsauren Salze des Guanidins ausdehnen lässt und stellte eine homologe Reihe von Basen dar, welche er mit dem Namen »Guanamine« bezeichnet hat.

Die Zersetzung der Guanidinsalze geht nach folgender Gleichung vor sich:
 $3CN_3H_5 \cdot C_nH_{2n}O_2 = C_2H_3N_3 \cdot C_nH_{2n} + 2NH_3 \cdot C_nH_{2n}O_2 + CO_2 + 2NH_3$.

Ueber die Constitution dieser Körper stehen sich zwei Ansichten gegenüber. WERTH fasst dieselben als Amidine auf, die er sich auf folgende Weise entstanden denkt (103):

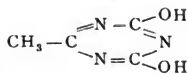
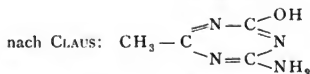
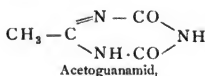
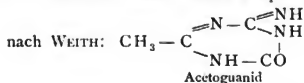


CLAUS hat, um die Ueberführbarkeit des Guanamids in Cyanursäure erklären zu können, eine andere Formel aufgestellt; nach ihm kommt dem Guanamin folgende Constitution zu (104):



Die Guanamine spalten sich beim Kochen mit Kalilauge in Guanide und NH_3 und beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4 auf 150° in Guanamide und NH_3 , welche bei der Oxydation mit HNO_3 Cyanursäure geben.

Die Constitution dieser beiden Körper ist



Formoguanamin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5$ (105), es bildet sich beim Erhitzen von ameisen-saurem Guanidin auf 200° , solange bis die Flüssigkeit sich trübt und Ausscheidung von Krystallen eintritt. Schwach alkalische Base, leicht löslich in heissem Wasser, wenig in Alkohol. Krystallisiert aus heisser Kali- oder Natronlösung in rhombischen Nadeln. Bildet mit Säuren in Wasser leicht lösliche, krystallisierende Salze.

Salze: Chlorhydrat, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{HCl}$. Rhombische Blättchen; leichter löslich als das Nitrat.

Chloroplatinat, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5)_2(\text{HCl})\text{PtCl}_4$. Schöne rhombische, zu Drusen vereinigte Säulen.

Nitrat, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{HNO}_3$, krystallisiert in rhombischen Nadeln und Prismen.

Oxalat, saures, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, ist durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser das charakteristischste Salz. Körnig krystallinischer Niederschlag, der sich auch in heissem Wasser wenig löst.

Acetoguanamin, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5$ (106).

Darstellung. Man erhitzt essigsäures Guanidin auf $228-230^\circ$ und erhält $\frac{1}{4}$ Stunde lang diese Temperatur. Nach dem Erkalten zieht man die Schmelze mit wenig heissem Wasser aus. Aus der Lösung scheidet sich die essigsäure Verbindung als Gallerte ab, aus welcher durch Natronlauge die Base frei gemacht wird.

Dieselbe reagiert schwach alkalisch und liefert mit Säuren und Salzen leicht und schön krystallisierende Salze. In kaltem Wasser ist sie nur wenig löslich, in heissem sehr leicht, auch in Alkohol. Krystallisiert beim raschen Abkühlen der wässrigen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen, beim langsamen Erkalten in grossen blättrigen Krystallen oder auch in rhombischen Nadeln. Schmp. 265° . Die Krystalle enthalten Krystallwasser, das schon an der Luft rasch entweicht.

Salze: Chlorhydrat, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Klinorhombische Prismen und Tafeln, leicht löslich in heissem Wasser.

Chloroplatinat, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Gelber, in Wasser leicht löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Nitrat, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5 \cdot \text{HNO}_3$. Dicke, klinorhombische Prismen, leicht löslich in Wasser.

Silbernitratverbindung, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{NO}_2\text{Ag}$. Kleine rhombische Tafeln (aus heissem Wasser).

Sulfat, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Krystallisiert aus saurer Lösung in rhombischen Blättchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Bichloracetoguanamin, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{Cl}_2$ (107), wird durch Einleiten eines langsamen Chlorstromes in einen dünnen, wässrigen Brei des Guanamins erhalten. Der entstehende körnige Niederschlag wird abfiltrirt und bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Mit verdünnter HCl , HBr und HNO_3 erwärmt, löst es sich darin auf unter gleichzeitiger starker Entwicklung von Chlor. Aus der klaren salzsauren Lösung fällt auf Zusatz von Natron oder NH_3 ein Isomeres oder Polymeres des

Bichloracetoguanamin, $C_4N_3H_3Cl_2$ (107); dasselbe ist basischer Natur. Aus heisser verdünnter Essigsäure krystallisirt es in schönen rhombischen Nadeln. Mineralsäuren und starke organische Säuren lösen die Base auf, jedoch beim Eindampfen scheidet sich diese unverändert wieder ab.

Acetoguanid, $C_4H_6N_4O$, wird aus dem (107) Acetoguanamin durch Einwirkung concentrirter Alkalien gebildet. Kreideweisser, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser, Alkohol, verdünnter Essigsäure und NH_3 so gut wie unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren, womit es leicht lösliche, krystallisirende Salze erzeugt. In Alkalien ebenfalls leicht löslich und giebt mit ihnen in Alkohol wenig lösliche Verbindungen.

Darstellung. 1 Thl. Base, 2 Thle. Aetzkali, 4 Thle. Wasser werden am Rückflusskühler $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der die Kaliverbindung enthält. Man verdünnt mit Wasser und fällt mit Essigsäure. Ausbeute 80g.

Salze: Kaliumverbindung, $C_4N_4H_6O \cdot KOH + \frac{1}{2}H_2O$.

Natriumverbindung, $C_4N_4H_6O \cdot NaOH + 1H_2O$.

Chlorhydrat, $C_4N_4H_6O \cdot HCl$, krystallisirt in wenig, reiner, heisser HCl in rhombischen Nadeln.

Silbernitratverbindung, $C_4N_4H_6O \cdot AgNO_3$, krystallinischer Niederschlag.

Acetoguanamid, $C_4N_3H_5O_2$ (107), wird erhalten durch Wasserabspaltung aus Acetoguanamin. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Säuren und Alkalien, nur wenig in Alkohol und krystallisirt aus letzterem in kleinen rhombischen Nadeln. In 5–6-facher Menge HNO_3 (spec. Gew. 1.3) gelöst, tritt beim Anwärmen heftige Reaction ein, deren Produkt reine Cyanursäure ist.

Darstellung. 1 Thl. Acetoguanamin wird in 2 Thln. concentrirter H_2SO_4 gelöst. Auf 150° erwärmt, tritt Reaction ein und die Temperatur erreicht 180° . Man versetzt dann die erkaltete Masse mit kaltem, absolutem Alkohol. Die voluminöse Fällung wird abfiltrirt, getrocknet, in Wasser gelöst und die H_2SO_4 mit Bleiacetat gefällt, im Filtrat das Pb durch H_2S entfernt, und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand mit reiner concentrirter HCl versetzt, erstarrt zu einem Krystallbrei weisser Nadeln des Chlorhydrats.

Salze: Chlorhydrat, $C_4N_3H_5O_2 \cdot HCl$, weisse Nadeln.

Chloroplatinat, $(C_4N_3H_5O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Drusen aus concentrischen Nadeln.

Dichloracetoguanamidin, $C_4N_3H_3Cl_2O_2 = CHCl_2 - C - (OH) < \begin{matrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{matrix} > NH$ (103, 107), scheidet sich beim Einleiten eines Chlorstroms in eine Lösung von Guanamid in wenig Wasser in glänzenden weissen Krystallen ab, die in kaltem Wasser unlöslich, in heissem wenig, in kalter, verdünnter Natronlauge löslich sind. Kocht man mit Natronhydrat oder Wasser, so zerfällt der Körper und Cyanursäure scheidet sich aus. Bei 140° tritt völlige Zersetzung ein.

Tribromacetoguanamin, $C_4N_3H_4Br_3O_3$ (107), entsteht beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Guanamid mit Brom, bis dasselbe nicht mehr verschwindet. Mikroskopische Krystalle; vollständig unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Wasser tritt Zerfall in Bromoform und Cyanursäure ein.

Propylenguanamin (Butyroguanamin), $C_6H_{11}N_3$ (108). Bildung analog des Acetoguanamins durch Erhitzen von buttersaurem Guanidin auf 230° . Krystallisirt aus wässriger Lösung in viereckigen, rechtwinkeligen Tafeln, wenn rasch abgetrennt in hemiedrischen Gestalten (Sphenoiden). 1 Thl. löst sich in 53.7 Thln. Wasser von 14.5° und in 7 Thl. Wasser von 100° . Löslich in warmem Alkohol. Starke Natronlauge fällt die Base aus wässriger Lösung, NH_3 aber nicht.

Im Capillarrohr erhitzt sublimirt sie bei 210° , bei 230° verflüchtigt sie sich ohne zu schmelzen.

Salze: Chlorhydrat, $C_6H_{11}N_3 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, glänzende, rhombische Säulen und Blättchen.

Argentinitratverbindung, $C_6H_{11}N_3 \cdot NO_3Ag$. Schön krystallisierend.

Isopropylenguanamin, $C_6H_{11}N_3$ (109), bildet sich bei einstündigem Erhitzen von isobuttersaurem Guanidin. Aus wässriger Lösung krystallisiert es in spitzen Rhomboedern. Löslich in 176·7 Thln. Wasser von 18°, in 48·6 Thln. von 100° und in 18 Thln. 90% Alkokol von 17°. Wird aus den Lösungen von NH_3 gefällt; Unterschied von der Propylenbase.

Salze: Nitrat, $C_6H_{11}N_3 \cdot NO_3H$, krystallisiert in Drusen concentrischer Nadeln.

Argentinitratverbindung, $C_6H_{11}N_3NO_3Ag$. Prismatische Krystalle.

Butylenguanamin, $C_7H_{13}N_3$ (110), gewinnt man durch Erhitzen von isovaleriansaurem Guanidin auf 220–230° während 1½–2 Stunden. Glänzende weisse Nadeln des rhombischen Systems, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind, viel leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 172–173°. Erstarrungspunkt 127°. Bei 100° tritt theilweise Sublimation ein. Schwache Base.

Salze: Chlorhydrat, $C_7H_{13}N_3 \cdot HCl$, krystallisiert in schönen, lebhaft glänzenden Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser.

Sulfat, saures, $C_7H_{13}N_3H_2SO_4$; kleine glänzende Blättchen, die sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Nadeln zusammengesetzt erweisen.

Silberdoppelsalz, $C_7H_{13}N_3 \cdot NO_3Ag$, zarte, glitzernde Nadeln, die im Wasser sehr schwer sich lösen.

Butylenguanamid, $C_7H_{11}N_3O_2$ (110), entsteht durch Einwirkung von H_2SO_4 auf die vorhergehende Base. Durch HNO_3 entsteht Cyanursäure.

Amylenguanamin, $C_8H_{15}N_3$ (110). Aus capronsäurem Guanidin *ceteris paribus*. Weisse Krystalle, unter dem Mikroskop wohl ausgebildete, quadratische Pyramiden, zum Theil mit einer Basisfläche abgestumpft.

Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Schmp. 177–178°. Erstarrungspunkt 144°.

Salze: Chlorhydrat, $C_8H_{15}N_3 \cdot HCl$, weisse, perlmutterglänzende lange Säulen. Aeusserst löslich in Wasser.

Diguanid, $C_2H_7N_5$, ist der Betrachtungsweise BAMBERGER's entsprechend Guanylguanidin, s. Cyanverbindungen.

Guanidincarbonsäuren.

Guanidinmonokohlensäureester, Guanolin, $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$

$$= C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ = NH \\ \diagdown NHCOOC_2H_5 \end{array} + H_2O$$
 (112), wird durch Erhitzen des Dikohlensäure-

esters mit alkoholischem Ammoniak auf 100° gewonnen. Aus wässrigen oder weingeistigen Lösungen krystallisiert der Ester in blättrigen Krystallen des rhombischen Systems mit 1 Molekül H_2O , welches sich bei 100° verflüchtigt. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 115°.

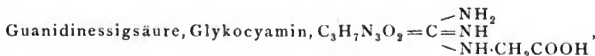
Salze: Nitrat, $C_4H_9N_3O_2 \cdot HNO_3$; rhombische Säulen.

Sulfat, $(C_4H_9N_3O_2)_2H_2SO_4$; charakteristisch; rhomboedrische Krystalle.

Chloroplatinat, $(C_4H_9N_3O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, fällt auf Zusatz von alkoholischem $PtCl_4$ zu einer alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes.

Guanidindikohlensäureester, $C_7H_{13}N_3O_4 = C \begin{array}{l} \diagup NH \cdot COOC_2H_5 \\ = NH \\ \diagdown NH \cdot COOC_2H_5 \end{array}$ (111),

bildet sich, wenn Chlorameisensäureester allmählich zu einer alkoholischen Lösung von Guanidin zugesetzt wird unter freiwilliger Erwärmung und Abscheidung kleiner, weisser Nadeln, die in Wasser unlöslich, in absolutem Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmp. 162°. Verdünnte Säuren wirken zersetzend ein. Alkoholisches NH_3 führt den Ester in Guanolin über.



scheidet sich ab, wenn Glycocoll und Cyanamid in einer mit wenigen Tropfen NH_3 versetzten, wässrigen Lösung einige Tage sich überlassen bleiben (112).

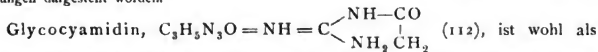
Darstellung: 15 Thle. Glycocoll und 18 Thle. Guanidincarboxat in wenig Wasser gelöst werden auf dem Sandbade gekocht. Nach dem Verdampfen des Wassers lässt man die Temperatur auf etwa 140° ansteigen, lässt dann erkalten und fällt mit Wasser das schwer lösliche Produkt fast rein. Mit dem Filtrat wiederholt man 4—5 Mal obige Operation (113).

Das Glykocyamin verbindet sich mit Säuren und Basen. Mikroskopische rhombische Prismen, zuweilen sehr lange, glashelle Nadeln, die sich in 126 Thln. kalten Wassers, in 227 Thln. Wasser von 145° lösen. In Alkohol unlöslich.

Salze: Chlorhydrat, $C_3H_7N_3O_2 \cdot \text{HCl}$, krystallisirt in rhomboidalen Prismen, die unter Wasserabspaltung bei 160° in salzsaures Glykocyamidin übergehen.

Chloroplatinat, $(C_3H_7N_3O_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$; verliert das Krystallwasser bei 100° .

Kupferverbindung, $(C_3H_7N_3O_2)_2\text{Cu}$, entsteht beim Digeriren von Glykocyamin mit essigsäurem CuO . Hellblauer, krystallinischer Niederschlag. Mit Ag und Hg sind analoge Verbindungen dargestellt worden.



das Lactam der Guanidinessigsäure anzusehen. Bildet sich beim Erhitzen des salzsauren Glykocyamin auf 160° . Durch Kochen des salzsauren Salzes mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ erhält man die freie Base, die in Blättchen krystallisirt. Leicht löslich im Wasser; alkalische Reaction. Mit Chlorzink entsteht eine in Nadeln krystallisirende, schwerlösliche Verbindung.

Salze: Chlorhydrat, $C_3H_5N_3O \cdot \text{HCl}$. In Wasser leicht löslich.

Chloroplatinat, $(C_3H_5N_3O \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, Nadeln, welche bei 100° wasserfrei werden.

Methylguanidinessigsäure, Kreatin, $C_4H_9N_3O_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH} = C \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N} - \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung wurde von CHEVREUL in der Fleischbrühe aufgefunden (114). LIEBIG hat sie eingehender untersucht. Nachdem VOLHARD ihre Synthese aus Sarkosin und Cyanamid ausgeführt hatte, charakterisirten STRECKER und ERLÉNMEYER dieselbe als Guanidinderivat, entgegen KOLBE, welcher sie als einen substituirtten Harnstoff auffasste (115).

Das Kreatin wird stets gefunden in den willkährlichen und platten Muskeln der Wirbelthiere. Sein Vorkommen in denen der Avertebraten, wie GORUP-BESANEZ und HOPPE-SEYLER angeben, ist nach den Untersuchungen von KRUKENBERG unerwiesen (116); ebenso ist nach demselben seine von VALENCIENNES und FREMY behauptete Existenz in den Krebsmuskeln irrig (117). Der Gehalt der Muskeln verschiedener Thiere und Organe schwankt zwischen 0.061—0.39% ihres Gewichts (118). In den Muskeln der mageren und fetten Thiere soll der Kreatingehalt nicht erheblich schwanken, hingegen derjenigen im vorgerückten Hungerzustande auf die fast dreifache Menge steigen (119). Nachgewiesen wurde das Kreatin in geringerer oder grösserer Menge in verschiedenen Transsudaten, der Amniosflüssigkeit, dem Blute und auch im Gehirne (120). SCHÜTZENBERGER giebt an, dass bei der Sauerstoffabsorption durch Hefe ein grosser Theil derselben löslich wird und dass die Lösung alsdann neben Tyrosin und Leucin, Kreatin enthält (121). VOIT fand in den starren und bis zum Sauerwerden tetanisirten Muskeln nur geringe Mengen Kreatin und Kreatinin (122).

Darstellung: 1. Man löst 40 Grm. Fleischextract in 20 facher Menge Wasser, fällt mit einem geringen Ueberschuss von Bleiessig und filtrirt. Nach Entfernung des Bleis durch H_2S wird das Filtrat bis auf 40 Cbcm eingedampft. Die sich ausscheidenden Krystalle werden mit 88% Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt (123).

2. Synthetisch lässt sich das Kreatin gewinnen entweder durch Versetzen einer gesättigten Lösung von Sarkosin mit Cyanamid unter Zusatz einiger Tropfen NH_3 , welches Gemisch sich selbst überlassen wird (124), oder durch Erwärmen von Sarkosin, Cyanamid und Alkohol auf 100° (125).

Das Kreatin krystallisirt in monoklinen Prismen, welche bei 100° wasserfrei werden. Es löst sich in 74·4 Thln. Wasser bei 18° und in 9410 Thln. kalten absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether. Mit Barythydrat gekocht, spaltet es sich in Sarkosin, Harnstoff und Methylhydantoïn (126). Mit Natronkalk erhitzt treten Ammoniak und Methylamin auf. Mit HgO und H_2O gekocht zerfällt es in Oxalsäure, CO_2 und Methylguanidin, ebenso mit PbO_2 und H_2SO_4 .

Kreatin verwandelt sich in Kreatinin, wenn es mit Mineralsäuren erwärmt wird, ferner beim Ueberleiten trockner HCl bei 100° (127); durch 3—4 tägiges Erhitzen mit Wasser auf 100° (128); durch Kochen mit Chlorzinklösung (129). Beim Eindampfen von Kreatinlösungen bilden sich kleine Mengen Kreatinin. Mit $KMnO_4$ schwach erwärmt wird es oxydirt (127). Mit salpetriger Säure behandelt entwickelt es $1\frac{1}{2}$ Atome N (130); mit unterbromigsaurem Natron giebt es $\frac{2}{3}$ seines Stickstoffs ab (131). Im Organismus wird es zum Theil in Methylamin bezw. Methylharnstoff umgewandelt, zum Theil findet es sich unverändert oder als Kreatinin im Harn wieder (132).

Reactionen. In einer Kreatinlösung, welche mit wenig $AgNO_3$ oder $HgCl_2$ versetzt ist, erzeugt Kalilauge einen weissen Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz löst. Dieser scheidet in der Kälte Metall ab; Erwärmen beschleunigt die Ausscheidung (133).

Salze. Die einfachen Salze werden erhalten durch das Verdunsten bei 30° (134).

Nitrat, $C_4H_9N_3O_2 \cdot HNO_3$, dicke Nadeln.

Chlorhydrat, $C_4H_9N_3O_2 \cdot HCl$. Prismen.

Sulfat, $(C_4H_9N_3O_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Prismen.

Chlorzinkdoppelsalz, $C_4H_9N_3O_2 \cdot ZnCl_2$ (135), krystallinisch; zersetzt sich beim Lösen in heissem Wasser in die Componenten.

Chlorcadmiumdoppelsalz, $C_4H_9N_3O_2 \cdot CdCl_2 + 2H_2O$ (135), entsteht durch Eintragen von Kreatin in eine auf 50° erwärmte Lösung von $CdCl_2$ und scheidet sich in grossen Krystallen aus. Beim Lösen in heissem Wasser tritt Zersetzung ein.

Quecksilberverbindung, $HgC_4H_7N_3O_2$ (136). Eine alkalische Lösung von Kreatin von $0-5^\circ C$. wird mit $HgCl_2$ derselben Temperatur versetzt, bis sich gelbes Quecksilberoxyd zeigt. Der Niederschlag wird mit Essigsäure gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet. Trocken lässt die Verbindung sich auf 90° unzersetzt erwärmen. Mit Wasser gekocht, scheidet sich Hg ab.

Kreatinin, Methylglycocyanidin, $C_4H_7N_3O$, $C \begin{array}{l} \diagup NH \text{ --- } CO \\ = NH \quad | \\ \diagdown N(CH_3) \text{ --- } CH_2 \end{array}$, ist das Lactam des Kreatins und ein normaler Bestandtheil des Harns des Menschen und einiger Säugethiere (137). Innerhalb 24 Stunden scheidet der menschliche Organismus 1·12 Grm. ab (138). VOLT erhielt von Hunden in demselben Zeitraum 0·5 Grm., bei intensiver Fleischfütterung 4·9 Grm. (139), VERDEUIL und MARCET wollen es im Blut gefunden haben.

Es bildet sich beim Behandeln des Kreatins mit Mineralsäuren, beim Erhitzen desselben mit Wasser auf 100° u. s. w. Der Harn ist das hauptsächlichste Ausgangsmaterial zur Darstellung, wobei man der Methode von NEUBAUER (138) oder von MALY (140) folgen kann. Erstere dient auch zur quantitativen Bestimmung.

Das Kreatinin krystallisirt in monoklinen Säulen, welche sich in 11.5 Thln. Wasser von 16° und in 102 Thln. Alkohol von 16° lösen. Es reagirt schwach alkalisch (141) und verbindet sich sowohl mit Säuren und Salzen.

Lässt man es längere Zeit mit Ammoniak oder Kalkmilch stehen, so geht es unter Wasseraufnahme in Kreatin über (142). Mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ im Rohr auf 100° erhitzt, entstehen NH_3 und Methylhydantoin (143). Mit HgO und Wasser gekocht oder mit KMnO_4 behandelt, entstehen Oxalsäure und Methylguanidin. Ozon führt es in eine Säure über (144). Leitet man N_2O_3 in eine wässrige Kreatininlösung, so scheidet sich das krystallinische Nitrat einer in Wasser schwer löslichen, basischen Verbindung, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$, ab. Schmp. 210° (145).

Reactionen: Man übersättigt eine verdünnte wässrige Lösung von Kreatinin mit Soda, fügt Seignettesalz und etwas CuSO_4 hinzu und erwärmt auf 50 bis 60°; nach dem Erkalten erscheinen weisse Flecke von Kreatininkupferoxydul. Glucose und andere reducirende Körper befördern die Reaction (146). Erhitzt man Kreatinin in Natronlauge mit CuSO_4 , so tritt Reduction ein, das gebildete Cu_2O wird aber in Lösung gehalten.

Fügt man zu einer Kreatininlösung sehr verdünnte Nitroprussidnatriumlösung und darauf wenig verdünnte NaOH , so tritt eine rubinrothe Färbung auf. Sehr empfindlich und charakteristisch (147). Die rothe Färbung geht alsbald in Gelb und nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Grün in ein dauerndes Blau über (148).

Salze (151): Chlorhydrat, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in kurzen, durchsichtigen, farblosen Prismen.

Chloroplatinat, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, krystallisirt auf Zusatz von PtCl_4 zum Chlorhydrat bei langsamen Verdunsten in morgenrothen Säulen, sonst in gelbrothen, durchsichtigen Körnern. In Wasser leicht löslich, schwieriger in Alkohol.

Chloraurat, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$, fällt auf Zusatz von AuCl_3 zu einer Kreatininlösung als gelber, krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und kochendem Wasser leicht löslich ist.

Chlorzinkdoppelsalz, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}\cdot\text{HCl})_2\text{ZnCl}_2$; löst man Chlorzink-Kreatinin, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2\text{ZnCl}_2$, in HCl und engt die Lösung bis zur Syrupconsistenz ein, so scheidet sich das Doppelsalz in grossen Krystallen ab, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Essigsäures Natron fällt aus der Lösung desselben wieder die Chlorzinkverbindung aus.

Jodhydrat, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}\cdot\text{HI}$. Grosse, durchsichtige, gelbliche Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Sulfat, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Setzt man zu einer kochend gesättigten Lösung H_2SO_4 bis zur stark sauren Reaction, so scheidet sich beim Abdampfen eine weisse Salzmasse aus, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt in concentrisch gruppirten quadratischen Tafeln auskrystallisirt, die bei 100° klar und durchsichtig bleiben.

Chlorzinkverbindung, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2\text{ZnCl}_2$; entsteht auf Zusatz von säurefreiem ZnCl_2 zu einer alkoholischen oder einer wässrigen Lösung der Base als feiner krystallinischer Niederschlag. Aus verdünnten Lösungen erhält man bei langsamem Verdunsten feine Nadeln oder monokline Säulen. Dieselben lösen sich in 53 Thln. kaltem, in 24 Thln. kochendem Wasser, in 9217 Thln. 90% Alkohol und in 5743 Thln. 87% Alkohol bei 15–20° (150).

Chlorcadmiumverbindung, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2\text{CdCl}_2$, krystallisirt aus einer heissen concentrirten Lösung der Base auf Zusatz von neutralem CdCl_2 in dünnen, säulenförmigen Krystallen, die bei 100° ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit nicht verlieren und eine ungleich grössere Löslichkeit besitzen als die Zinkverbindung. Beim Verdunsten über H_2SO_4 scheiden sich allmählich grosse Krystalldrusen von starkem Glanze aus, welche 2 Moleküle Wasser enthalten und bei 100° zu einem weissen Pulver zerfallen.

Quecksilberverbindung, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2\text{Hg}\cdot\text{HgNO}_3$; diese basische Verbindung fällt auf Zusatz von HgNO_3 zu einer concentrirten Lösung der Base als schwerer, krystallinischer

Niederschlag, der sich in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser vollständig löst und in Nadeln wieder erscheint.

Silberverbindung, $C_4H_7N_3O \cdot AgNO_3$, scheidet sich beim Kochen der Mischung einer reinen Kreatininlösung mit neutralem $AgNO_3$ über H_2SO_4 in weissen, kugelförmigen Nadelaggregaten aus. Neutrales $ZnCl_2$ einer Kreatininlösung zugefügt, erzeugt einen krystallinischen Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Kupferoxydsalze bilden schöne blaue, krystallisierbare Doppelsalze.

Nitrosokreatinin (?), $C_4H_8N_4O_2$ oder $C_4H_6N_4O_2$ (145). Es ist das Produkt der Einwirkung der salpetrigen Säure, das sich in zwei Isomere zerlegen lässt. Die α -Base fällt auf Zusatz von NH_3 , während die β -Base in Lösung bleibt.

Die α -Base stellt ein Krystallpulver dar, welches in kaltem Wasser sehr schwer, in kaltem Alkohol sich kaum löst. Es schmilzt bei 210° . Aus der Schmelze lässt sich eine einsäurige Base, $C_7H_{12}N_{10}O_2$?, extrahieren.

Erhitzt man die α -Base mit HCl auf 100° , so zerfällt sie in NH_4Cl , Oxalsäure und Methylparabansäure. Mit Brom entsteht ein in Nadeln krystallisierendes, wasserlösliches Bromprodukt. Mit C_2H_5J auf 160° erhitzt, entsteht ein krystallinischer Körper, der durch Behandeln mit Ag_2O eine leicht lösliche Base, $C_4H_9NO_4$, in Nadeln liefert, welche bei 152° schmelzen.

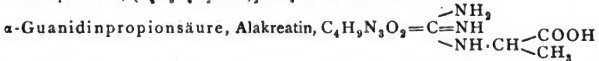
Salze: Chlorhydrat, $C_4H_8N_4O_2 \cdot HCl$. Säulen oder Blättchen; lösen sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

Chloroplatinat, $(C_4H_8N_4O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, hat *DESSAIGNES* in ziemlich grossen Krystallen erhalten, was *MAERCKER* nicht gelungen ist.

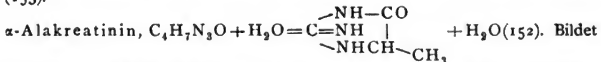
Nitrat, $C_4H_8N_4O_2 \cdot HNO_3$, in Alkohol und Aether unlösliche, grosse, rhombische Tafeln. β -Base. Kugelförmige Warzen. Löslich in Wasser und wasserhaltigem Alkohol. Schmp. 195° .

Salze: Chlorhydrat, $C_4H_8N_4O_2 \cdot HCl$. Blättchen.

Chloroplatinat, $(C_4H_8N_4O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Täfelchen.

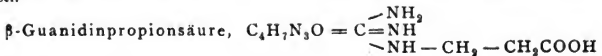


(152), bildet sich wie das Kreatin, wenn statt Sarkosin Alanin genommen wird und krystallisiert in kleinen Prismen, welche sich in 12 Thln. Wasser von 15° lösen. In Alkohol kaum löslich. Auf 180° erhitzt, findet Wasserabspaltung und Uebergang in Alakreatinin statt. Mit $Ba(OH)_2$ zerfällt die Säure in Alanin, Harnstoff und dieser weiter in CO_2 und NH_3 . HgO oxydirt sie zu Guanidin (153).



sich durch Wasserabspaltung aus dem Alakreatin durch Erhitzen auf 180° , glatter durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 . Aus Wasser krystallisiert es mit 1 Mol. H_2O in langen, Harnstoff ähnlichen Prismen, wasserfrei aus Alkohol in kleinen rhomboedrischen Krystallen. In Wasser leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Chlorzinkverbindung, $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$, wird gewonnen durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Alakreatinin und $ZnCl_2$. Aus Wasser krystallisiert sie in feinen perlmutterglänzenden Tafeln und Schüppchen. Löslich in heissem Alkohol, noch leichter in heissem Wasser.



(154), bildet sich analog der α -Säure aus β -Amidopropionsäure. Krystalle, welche sich zwischen 205–210° zersetzen (155).

Salz. Chlorhydrat, $C_4H_7N_3O \cdot HCl$. Aeusserst hygroskopische Nadeln, die sich über 140° zersetzen.

Homokreatin, α -Methylguanidinpropionsäure, $C_5H_{11}N_3O_2$

$$= \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (156).$$
 Zu seiner Darstellung geht man von der

α -Methylamidopropionsäure aus. Monokline, rhombische Prismen, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Salze: Chlorhydrat, $C_5H_{11}N_3O_2 \cdot HCl$. Nadeln.

Chloroplatinat, $(C_5H_{11}N_3O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Octaeder.

Glykolylmethylguanidin, $C_4H_{11}N_3O_2$ (157). Zur Darstellung wird eine wässrige Lösung von chloressigsäurem Methylguanidin 12 Stunden lang auf 120° erhitzt, mit $Pb(OH)_2$ gekocht und dann mit H_2S entbleit. Die Lösung zum dünnen Syrup verdunstet scheidet farblose, dicke, rhombische Tafeln aus, die sich im Wasser leicht lösen und neutral sind. Sublimiren bei höherer Temperatur unzersetzt.

Salze: Chlorhydrat, $C_4H_{11}N_3O_2 \cdot HCl$, entsteht durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure. Bei 100° spaltet sich $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O ab.

Chloroplatinat, $(C_4H_{11}N_3O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangegefärbte Prismen.

Silberoxydverbindung, $C_4H_{11}N_3O_2 \cdot Ag_2O$ (?), schwer löslich.

Taurglycoccyamin, Guanidinaethylsulfosäure, $C_3H_9N_3SO_3$

$$= \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{array} \quad (158),$$
 wird gewonnen durch 5–6 tägiges Er-

hitzen von Taurin mit Cyanamid und Wasser auf 100°. Aus heissen Lösungen gewonnene Krystalle sind wasserfrei, hart und undurchsichtig. Durch freiwilliges Verdunsten werden Blättchen erhalten mit 1 Mol. H_2O . Schmp. 260°. Unlöslich in Alkohol und Aether. 1 Thl. löst sich in 25·6 Thln. Wasser von 21°. KOH und $Ba(OH)_2$ bewirken Spaltung in CO_2 , NH_3 und Taurin. Verbindungen mit Ag_2O und HgO .

Benzglycoccyamin, Guanidinbenzoesäure, $C_9H_9N_3O_2 + H_2O$

$$= \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH} \end{array} + H_2O,$$
 bildet sich beim längeren Stehen einer alkoho-

lischen Lösung von Amidobenzoessäure mit Cyanamid und NH_3 (159), ferner bei wochenlangem Stehen eines Gemisches von Aethoxycarbimidobenzoessäure mit conc. NH_3 (169).

Darstellung: Man kocht Dicyanamidobenzoessäure (Amidobenzoessäurepercyanid) mit KOH oder HCl bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist und fällt dann mit Essigsäure das Benzglycoccyamin, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle rein gewonnen wird (161).

Dünne, vierseitige Tafeln, die sich in heissem Wasser leicht, in kochendem Alkohol sehr schwer lösen. Bei 120° entweicht das Krystallwasser. Die Verbindung löst sich in Kalilauge, aus welcher sie durch CO_2 wieder ausgeschieden wird. Mit Barytwasser längere Zeit gekocht, tritt Spaltung ein in Uramidobenzoessäure, Amidobenzoessäure, Harnstoff, und NH_3 . Mit Essigsäure entsteht kein Salz, wohl aber mit Mineralsäuren.

Salze: Chlorhydrat, $C_9H_9N_3O_2 \cdot HCl$, krystallisirt in rechtwinkligen Tafelchen, die in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich sind.

Chloroplatinat, $(C_8H_7N_3O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Benzglycocycamidin, $C_8H_7N_3O = C \begin{array}{l} \diagup NH \text{-----} O \\ = NH \\ \diagdown NH \cdot C_6H_4 - C \end{array}$ (162), diese ein-

saurige Base lässt sich entweder durch mehrtägiges Erhitzen von Aethoxylamido-benzoyl mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade, oder besser durch Vereinigung von Anthranilsäure mit Cyanamid gewinnen. Perlglänzende Blättchen, die in Wasser fast unlöslich, in siedendem Alkohol schwer löslich sind.

Salze: Nitrat, $C_8H_7N_3O \cdot HNO_3$; weisse, schmale Blättchen; sehr charakteristisch, da es in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist.

Chloroplatinat, $(C_8H_7N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$; dicke, gelbe Nadeln.

α -Benzkreatin, α -Methylbenzglycocycamin, $C_9H_{11}N_3O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O = C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ = NCH_3 \\ \diagdown N(CH_3)C_6H_4COOH \end{array} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (163); man erhält es, wenn man Benzyl-

glycocycamin in sehr concentrirter KOH löst, die berechnete Menge CH_3J und so viel Methylalkohol zusetzt, bis eine homogene Flüssigkeit sich bildet und diese mehrere Tage in der Kälte sich selbst überlässt. Es scheiden sich weisse Krystalle aus.

Die Base krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzenden, nadelförmigen Blättchen, die in heissem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer sich lösen; selbst heisser Alkohol nimmt es nur wenig auf. Bei 115° entweicht das Krystallwasser. Concentrirtes Barytwasser spaltet die Base in Methylamidobenzoessäure und Harnstoff.

Salze: Chlorhydrat, $(C_9H_{11}N_3O_2 \cdot HCl) + H_2O$; weisse, rhombische Blättchen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem sehr leicht löslich sind.

Chloroplatinat, $(C_9H_{11}N_3O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$; orangerothe, kleine Prismen; in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich.

α -Benzkreatinin, α -Methylbenzglycocycamidin, $C_9H_9N_3O = C \begin{array}{l} \diagup NH \text{-----} O \\ = NH \\ \diagdown N(CH_3)C_6H_4C \end{array}$ (164), scheidet sich aus einer stark alkalischen Lösung

von Benzglycocycamidin in Methylalkohol mit CH_3J in der Kälte nach mehreren Tagen krystallinisch ab. Es krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol leicht löslich. In höherer Temperatur schmilzt es zu einem farblosen Oel, das in kleinen Mengen ohne Zersetzung destillirbar ist. NH_3 und KOH und $Ba(OH)_2$ sind ohne Einwirkung.

Salze: Chlorhydrat, $C_9H_9N_3O \cdot HCl + H_2O$, krystallisirt in schmalen, schon im kalten Wasser leicht löslichen Blättchen.

Chloroplatinat, $(C_9H_9N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, hellgelbe Nadeln oder kleine, rhombische und sechsseitige Prismen.

β -Benzkreatin, β -Methylbenzglycocycamin, $C_9H_{11}N_3O_2 = C \begin{array}{l} \diagup NHCH_3 \\ = NH \\ \diagdown NH \cdot C_6H_4COOH \end{array}$ (165), entsteht analog dem Benzglycocycamin aus Aeth-

oxylcarbimidamidobenzoessäure und conc. wässriger Methylaminlösung. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in sehr kleinen, spitz elliptischen oder in drei- auch sechsseitigen, glänzenden Blättchen. In kaltem Wasser und kochendem Alkohol schwer löslich. Barytwasser zerlegt es in Amidobenzoessäure und Methylharnstoff.

Salze: Chlorhydrat, $C_9H_{11}N_3O_2 \cdot HCl$. Weisse Säulen oder Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kalter HCl.

Chloroplatinat, $(C_9H_{11}N_3O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$; leicht lösliche Blättchen oder Prismen von gelber Farbe.

Phenylbenzglycocycamin, Phenylguanidinbenzoesäure, $C_{14}H_{13}N_3O_2$

$$= C \begin{array}{l} \nearrow NH \cdot C_6H_5 \\ = NH \\ \searrow NHC_6H_4COOH \end{array} \quad (166),$$
 ist das krystallinische Produkt der Erwärmung einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Cyanamidbenzoesäure mit 3 Mol. Anilin. Krystallisiert aus Wasser in undeutlichen Formen. Schmp. 165° . Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in siedendem Wasser. Reagiert alkalisch. Bei der Destillation mit NaOH spaltet sich Anilin ab.

Guanidindibenzoesäure, Carbimidamidbenzoesäure, $C_{15}H_{13}N_3O_4$

$$= C \begin{array}{l} \nearrow NH \cdot C_6H_4COOH \\ = NH \\ \searrow NH \cdot C_6H_4COOH \end{array} \quad (167),$$
 wurde zuerst gewonnen durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Amidbenzoesäure; das sich abscheidende gelbe Amidbenzoesäurepercyand wird entfernt. Die Lösung scheidet nach mehreren Wochen einen Niederschlag ab, welchem die Säure durch Auskochen mit Wasser entzogen wird.

Man reinigt dieselbe durch Lösen in heisser, verdünnter HCl, Uebersättigen mit NH_3 und Fällen mit Essigsäure. Man kann sie auch erhalten durch Behandeln der Thioharnstoffbenzoesäure mit HgO und NH_3 (168). Der durch Fällen mit Essigsäure entstehende, amorphe Niederschlag verwandelt sich in Nadeln, die in heisser HCl löslich sind.

Salze: Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}N_3O_4 \cdot HCl$, wird in Krystallen erhalten, welche in Wasser leicht, in HCl sehr schwer löslich sind.

Chloroplatinat, $(C_{15}H_{13}N_3O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Barytsalz, $(C_{15}H_{13}N_3O_4)_2Ba$, Nadeln. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser.

BEREND.

H

Harn* (*Urina*) nennt man das Secret bestimmter in der Bauchhöhle gelegener Drüsen — der Nieren — welchem sich auf dem Wege nach Aussen kleine Quantitäten der Secrete des harleitenden Apparates, namentlich Schleim

*) 1) VIERORDT, Zeitschr. f. Biol. 9, pag. 160. 2) THUDICHUM, British med. Journ. N. S. 201, pag. 509; Journ. f. pr. Chem. 104, pag. 257. 3) M. NENCKI u. N. SIEBER, Journ. f. pr. Chem. N. F. 26, pag. 333. 4) P. PLOSZ, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, pag. 85. 5) M. JAFFE, VIRCHOW'S Arch. 47, pag. 405. 6) R. v. JACKSCH, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, pag. 395. 7) W. LEUBE, VIRCHOW'S Arch. 100, pag. 540. 8) MUSCULUS, Compt. rend. 78, pag. 132; PFLÜGER'S Arch. 12, pag. 214. 9) SH. LEA, Journ. of physiol. VI, pag. 136. 10) MALY und DONATH, Ber. d. d. chem. Ges. 9, pag. 174. 11) W. LÖBISCH, Harnanalyse, Wien 1881; NEUBAUER u. VOGEL, Analyse des Harns, 8. Aufl. von H. HUPPERT, Wiesbaden 1881; E. SALKOWSKI u. W. LEUBE, Die Lehre vom Harn, Berlin 1882. 12) CAMERER, Zeitschr. f. Biol. 16, pag. 24. 13) PFLÜGER u. BOHLAND, PFLÜGER'S Arch. 38, pag. 575. 14) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, pag. 54. 15) v. SCHRÖDER, Arch. f. exp. Path. 15, pag. 364. 16) E. LUDWIG, Wien. med. Jahrb. 1880, pag. 499; Zeitschr. f. analyt. Chem. 20, pag. 477. 17) HORBACZEWSKI, Wien med. Jahrb. 1886, pag. 117. 18) E. PFLÜGER u. K. BOHLAND, PFLÜGER'S Arch. 35, pag. 454; 36, pag. 102. 19) K. BOHLAND, PFLÜGER'S Arch. 37, pag. 423. 20) SEEGEN, VIRCHOW'S Arch. 29, pag. 564. 21) SCHRÖDER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 70. 22) GRUBER, Zeitschr. f. Biol. 16, pag. 385. 23) E. PFLÜGER u. BOHLAND, PFLÜGER'S Arch. 36, pag. 102; K. BOHLAND, PFLÜGER'S Arch. 37, pag. 423. 24) J. v. LIEBIG, Annal. d. chem. 85, pag. 289. 25) NOWAK, J. Sitzungsber. d. Wien. Acad. d. Wiss. III. Abth. 1873, pag. 45. 26) M. GRUBER, Zeitschr. f. Biol. 17, pag. 95. 27) TH. PFEIFFER, Zeitschr. f. Biol. 20, pag. 540. 28) E. PFLÜGER, PFLÜGER'S Arch. 21, pag. 248. 29) G. HÜFNER, Journ. f. pr. Chem. N. F. 3, pag. 1; Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 350. 30) SCHLEICH, Journ. f. pr. Chem. N. F. 10, pag. 261. 31) KNOP, Chem. Centralbl. 1863, pag. 244. 32) P. WAGNER, Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, pag. 383; 15, pag. 250. 33) LUNGE, PFLÜGER'S Arch. f. Physiol. 37, pag. 45. 34) F. A. FALCK, Ebend. 26, pag. 548. 35) O'KEEFE, Chem. Soc. Journ. 1877, Bd. 1, pag. 538. 36) F. SCHENK, PFLÜGER'S Arch. 38, pag. 511; E. PFLÜGER, Ebend., pag. 530; E. PFLÜGER u. K. BOHLAND, Ebend. 39, pag. 1 u. 143. 37) EYKMAN, Zeitschr. f. analyt. Chem. 23, pag. 594. 38) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 10, pag. 106. 39) E. PFLÜGER u. K. BOHLAND, PFLÜGER'S Arch. 36, pag. 165. 40) L. BLEIBTREU u. K. BOHLAND, PFLÜGER'S Arch. 38, pag. 1. 41) C. VOIT, Ueber den Einfluss des Kochsalzes etc., München 1860. 42) FICK u. WISLICKENUS, Vierteljahrssch. d. Zürich. Naturf.-Ges. 10, pag. 317. 43) BRIETZKE, British and foreign. med. review 1874, pag. 190. 44) KELLNER, Landwirth. Jahrb. 1879, pag. 700; 1880, pag. 1 u. 651. 45) FLINT, Journ. of anat. and phys. 1876, pag. 109; 1877, pag. 91. 46) SCHENK, Arch. f. exp. Path. 2,

von der Schleimhaut derselben beimischen. Der Harn ist diejenige Flüssigkeit, durch welche bei Weitem die Hauptmenge der nicht gasförmigen, für den Körper

- pag. 21. 47) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 45. 48) C. VIRCHOW, Ebend. 5, pag. 78. 49) S. WOLFSOHN, Ueber die Wirkung der Salicylsäure, Dissertation, Königsberg 1876. 50) PANUM u. STORCH, Arch. f. exper. Path. 7, pag. 377. 51) J. BAUER, Zeitschr. f. Biol. 7, pag. 63. 52) A. FRANKEL, VIRCHOW'S Arch. 60, pag. 1. 53) SCHULTZEN u. NENCKI, Zeitschr. f. Biol. 8, pag. 124. 54) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, pag. 100. 55) KNIERIEM, Zeitschr. f. Biol. 10, pag. 263. 56) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 1. 57) HALLERVORDEN, Arch. f. exper. Path. 10, pag. 126. 57a) SCHMIEDEBERG, Arch. f. exp. Path. 8, pag. 1. 58) W. v. SCHRÖDER, Arch. f. exper. Path. 15, pag. 364. 59) W. SALOMON, VIRCHOW'S Arch. 97, pag. 149. 60) PRÉVOST u. DUMAS, Ann. de chim. et de Physique 23, pag. 90; C. VOIT, Zeitschr. f. Biol. 4, pag. 116; MEISSNER, Zeitschr. f. rat. Medic., 3. Reihe, Bd. 26, pag. 225; 31, pag. 234. 283. 61) E. SALKOWSKI, PFLÜGER'S Arch. 5, pag. 210. 62) R. MALY u. K. B. HOFMANN, PFLÜGER'S Arch. 6, pag. 201. 63) E. SALKOWSKI u. W. LEUBE, Lehre vom Harn, Berlin 1882, pag. 96. 64) E. LUDWIG, Wien. med. Jahrb. 1884, pag. 597. 65) KNIERIEM, Zeitschr. f. Biol. 10, pag. 36. 66) CECH, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, pag. 1461. 67) H. MEYER u. JAFFE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, pag. 1930. 68) W. v. SCHRÖDER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, pag. 228; Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abth., Suppl. f. 1880, pag. 115. 69) G. SALOMON, Verhandl. der Berlin. physiol. Ges. 1880, No. 16; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, pag. 195; Zeitschr. f. klin. Med. 7, Suppl.-Band, pag. 63; Ber. d. d. chem. Ges. 18, pag. 3406; Arch. f. Anat. u. Phys., Physiol. Abth. 1885, pag. 570. 70) TRUDICHIUM, Analecten der thierischen und anat. Chem., Berl. 1886, pag. 246. 71) G. SALOMON, Ber. d. d. chem. Ges. 18, pag. 3406. 72) A. KOSSEL, Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, pag. 293; 5, pag. 152, 267; 6, pag. 422; 7, pag. 7; 10, pag. 248. 73) SOCOLOFF, Ann. d. Chem. u. Pharm. 78, pag. 243; 80, pag. 114. 74) R. MALY, Ann. d. Chem. u. Pharm. 159, pag. 279. 75) C. VOIT, Zeitschr. f. Biol. 4, pag. 93. 76) TH. WEYL, Ber. d. d. chem. Ges. 11, pag. 2175. 77) NEUBAUER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 119, pag. 33. 78) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 10, pag. 119. 79) P. FÜRBRINGER, Zur Oxal säureausscheidung durch den Harn., Habilitationsschr., Leipzig 1876. 80) NEUBAUER u. VOGEL, Anleitung zur Untersuchung des Harns, 7. Aufl., pag. 131 u. 252. 81) O. SCHULTZEN, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1868, pag. 719. 82) BUCHHEIM, Arch. f. physiol. Heilk. N. F. 1, pag. 122. 83) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, pag. 120. 84) FESER u. FRIEDBERGER, MALY'S Jahresber. 1874, pag. 231. 85) BUCHHEIM, Arch. f. physiol. Heilk. 1857, pag. 127. 86) E. SHUNK, Journ. f. pr. Chem. 100, pag. 125. 87) BERZELIUS, Lehrbuch d. Chem., 4. Aufl., Bd. 9, pag. 424. 88) E. SALKOWSKI, PFLÜGER'S Arch. 2, pag. 363. 89) R. v. JACKSCH, Tageblatt d. Naturforscherversammlung zu Strassburg 1885. 90) WILSING, Zeitschr. f. Biol. 21, pag. 625. 91) SOTNISCHESKY, Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, pag. 215. 92) GSCHIEDLERN, PFLÜGER'S Arch. 14, pag. 401. 93) J. MUNK, Deutsch. med. Wochenschr. 1877, No. 46; VIRCHOW'S Arch. 69, pag. 354. 94) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, pag. 244. 95) DUCHEK, Prager Vierteljahresschr. 1854, Bd. 3, pag. 25. 96) LINKE, VIRCHOW'S Arch. 19, pag. 196. 97) MEISSNER u. SHEPARD, Untersuchungen über die Entstehung der Hippursäure, Hannover 1866. 98) E. SALKOWSKI, Ber. d. d. chem. Ges. 11, pag. 500. 99) BUNGE u. SCHMIEDEBERG, Arch. f. exp. Path. 6, pag. 233. 100) W. SALOMON, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 366. 101) O. LÖW, Journ. f. pr. Chem., N. F., Bd. 19, 309; 20, pag. 476. 102) STADELMANN, Arch. f. exp. Path. 10, pag. 317. 103) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, pag. 653. 104) TAFFNER, Zeitschr. f. Biol. 22, pag. 236. 104a) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, pag. 229. 104b) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. d. d. chem. Ges. 12, pag. 653. 105) E. BAUMANN, PFLÜGER'S Arch. 13, pag. 285. 106) E. BAUMANN u. F. TIEMANN, Ber. d. d. chem. Ges. 12, pag. 1098. 107) E. BAUMANN u. L. BRIEGER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 255. 108) M. JAFFE, VIRCHOW'S Arch. 70, pag. 72. 109) M. JAFFE, PFLÜGER'S Arch. 3, pag. 448. 110) E. SALKOWSKI, VIRCHOW'S Arch. 68, pag. 407. 111) FR. MÜLLER, Mitth. aus der Würzburg. med. Klinik II, pag. 343. 112) G. HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 403. 113) L. BRIEGER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, pag. 414. 114) J. OTTO, PFLÜGER'S Arch. 33, pag. 607. 115) E. BAUMANN, PFLÜGER'S Arch. 13, pag. 285; Ber. d. d. chem. Ges. 11, pag. 1907.

nicht mehr verwertbaren Produkte des Stoffwechsels ausgeschieden wird. Dem entsprechend ist auch die Verbreitung der Harn absondernden Nieren im Thierreich eine ausserordentlich weite: nicht allein finden sich dieselben in wesentlich derselben Form bei allen Wirbelthieren, sondern auch vielfach bei den Gliedertieren. Der Harn der Wirbelthiere stellt entweder eine fast klare Flüssigkeit dar, so bei den Säugethieren und Amphibien oder eine breiige dickliche Masse, so bei den Vögeln und Reptilien (über den Harn der Fische ist kaum etwas bekannt). Der Harn der Gliedertiere zeigt den Typus des Reptilienharns.

Gemeinhin versteht man unter »Harn« den Harn des Menschen und den in vielen Beziehungen sehr ähnlichen Harn der Säugethiere, auf welchen sich auch die meisten Angaben beziehen. Auch im Folgenden soll dieser Standpunkt festgehalten werden.

I. Physikalische Eigenschaften und Verhalten zu Reagentien.

1. Die Farbe. Der Harn stellt eine bernsteingelbe bis dunkelgelbe, dünne Flüssigkeit dar. Die Intensität der Färbung hängt hauptsächlich von der Reichlichkeit der Aufnahme von Getränk ab. Nach reichlichem Trinken entleerter Harn zeigt oft eine kaum bemerkbare Färbung, andererseits kann die Farbe des Harns im Sommer bei hoher Aussentemperatur und starkem Schwitzen intensiv gelbroth werden. Selbstverständlich kommen alle zwischen diesen beiden Extremen liegenden Nüancen vor.

Die Färbung des Harns ist z. Thl. bedingt durch seinen Gehalt an Urobilin JAFFE'S = Hydrobilirubin MALY'S (vergl. hierüber den Artikel »Galle«, sowie den vorliegenden Artikel weiter unten), jedoch zeigt nach VIERORDT (1) der Harn bei der spectroscopischen Untersuchung andere Absorptionsverhältnisse, wie eine Urobilinlösung, er muss somit noch andere Farbstoffe enthalten. In der That sind zahlreiche andere Farbstoffe aus Harn dargestellt, so Urochrom und Uromelanin von THUDICHUM (2), Uroosein von NENCKI und SIEBER (3), Urorubin von PLOSZ (4) u. s. w., doch sind dieselben theils nicht hinreichend charakterisirt, theils in ihrem Vorkommen inconstant.

Entsprechend dieser Sachlage besitzen wir auch keine Methode zur quantitativen Bestimmung des Farbstoffs resp. der Harnfärbung; auf colorimetrischen Wege, durch Vergleichung mit einer Urobilinlösung von bekanntem Gehalt könnte man zu einer annähernden Kenntniss der Menge des Harnfarbstoffs gelangen.

116) C. PREUSSE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, pag. 355. 117) BAUMANN u. PREUSSE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 157; Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abthl. 1879, pag. 245. 118) L. BRIEGER, Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abthl. 1879, Suppl., pag. 66. 119) E. BAUMANN, PFLÜGER'S Arch. 12, pag. 63; Ber. d. d. chem. Ges. 11, pag. 1917. 120) EPSTEIN und MÜLLER, VIRCHOW'S Arch. 62, pag. 554. 121) E. BAUMANN, Ber. d. d. chem. Ges. 12, pag. 1450; 13, pag. 279; Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, pag. 306. 122) KRETSCHV, Monatshefte f. Chem. 2, pag. 57. 123) FR. HOFMEISTER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, pag. 67. 124) M. JAFFE, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1871, pag. 465; VIRCHOW'S Arch. 47, pag. 405. 125) R. MALY, Ann. d. Chem. u. Pharm. 163, pag. 77. 126) C. VIERORDT, Zeitschr. f. Biol. 9, pag. 160. 127) ESOFF, PFLÜGER'S Arch. 12, pag. 50. 128) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, pag. 134. 129) H. LANDWEHR, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1885, No. 21. 130) THUDICHUM, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1870, No. 13 u. 14. 131) E. v. BRÜCKE, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 43, pag. 602. 132) P. GRÜTZNER, Bresl. ärztl. Zeitschr. 1882, No. 17. 133) W. SAHLI, PFLÜGER'S Arch. 36, pag. 209. 134) L. LEO, PFLÜGER'S Arch. 37, pag. 223. 135) F. GEHRIG, PFLÜGER'S Arch. 38, pag. 35 u. 85. 136) C. VOIT u. BISCHOFF, Gesetze d. Ernährung des Fleischfressers, 1860, pag. 279. 137) E. SALKOWSKI, VIRCHOW'S Arch. 58, pag. 460.

Ganz gewöhnlich dunkelt der Harn nach, namentlich zeigt er frisch entleert oft keinen Gehalt an Urobilin, wohl aber nach dem Stehen [JAFFE (5)]; diese Erscheinung tritt nicht ein, wenn man den Harn bei Abschluss der Luft aufbewahrt, der Harn enthält somit Chromogene, welche unter Aufnahme von Sauerstoff in Farbstoff übergehen.

Nach dem Gebrauch von Medicamenten, bei Vergiftungen und in Krankheiten kann der Harn die allerverschiedenste Färbung zeigen, so wird er olivengrünlich bis tief schwarz nach dem Gebrauch von Carbonsäure und Salicylsäure, intensiv gelb nach Santonin, fast schwarz bei Vergiftung mit Arsenwasserstoff, gelbbraun bei Gehalt an Gallenfarbstoff, roth bei Gehalt an Blutfarbstoff, dunkelbraun bis schwarz bei Gehalt an Melanin, blau bei Gehalt an Indigo u. s. w.

2. Die Consistenz des Harns ist ausnahmslos normaler Weise sehr dünn, ähnlich dem Wasser, nur in Krankheiten kann die Consistenz durch Gehalt an Eiweiss oder Beimischung von Schleim und Eiter sehr zunehmen.

3. Der Harn ist normaler Weise ganz oder nahezu klar: beim Stehen bildet sich indessen regelmässig ein Wölkchen, das in der Regel für Schleim angesehen wird. Mitunter trübt sich auch der Harn bei der Abkühlung gleichmässig durch Abscheidung harnsaurer Salze, wenn der Gehalt daran erheblich war. An der Luft stehend behält namentlich concentrirter Harn lange seine klare Beschaffenheit; nach einiger Zeit — Tagen oder Wochen — jedoch wird er gleichmässig trüb, zeigt einen ammoniakalischen und gleichzeitig widerlichen Geruch, braust mit Säuren, reagirt alkalisch. In Folge der alkalischen Reaction schlägt sich Calciumphosphat amorph und Ammoniummagnesiumphosphat krystallinisch nieder. Man nennt diesen Vorgang ammoniakalische Gährung des Harns. Dieselbe besteht in einer Hydratation des Harnstoffs durch die Wirkung verschiedener Bacterien-Arten [v. JACKSCH (6), LEUBE (7)]. Die Bacterien geben beim Absterben ein lösliches Ferment an Wasser ab, welches gleichfalls Harnstoff schnell in Ammoniumcarbonat umwandelt [MUSCULUS (8), LEA (9)].

4. Das specifische Gewicht des Harns ist ausserordentlich wechselnd, je nach seinem Gehalt an Wasser. Für die 24stündige Harnmenge des Menschen kann man als normal etwa 1.015—1.020 ansehen, doch kommt auch, namentlich in einzelnen Harnentleerungen, ein spec. Gew. von 1.030 und mehr bei Gesunden vor. Im Hundeharn steigt das Gewicht bis 1.065—1.070 an. Da das spec. Gew. der Ausdruck des Gehaltes an fester Substanz ist, hat man vielfach auch versucht, aus demselben den quantitativen Gehalt an fester Substanz durch Multiplication mit einer bestimmten Zahl abzuleiten, genaue Resultate sind indessen aus naheliegenden Gründen auf diesem Wege nicht zu erhalten.

5. Die Reaction ist normaler Weise sauer, sehr häufig indessen reagirt auch der in 24 Stunden entleerte Harn und noch häufiger einzelne Harnportionen neutral oder alkalisch, namentlich bei vegetabilischer Diät, welche Alkalisalze der Essigsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure etc. enthalten. Dieselben werden im Organismus zu kohlensauren Alkalien oxydirt und diese durch den Harn ausgeschieden. Regelmässig neutral oder alkalisch ist der einige Stunden nach der Mittagsmahlzeit entleerte Harn in Folge der Ausscheidung freier Salzsäure in die Magenöhle. Die saure Reaction des Harns nimmt zu nach Einführung von Mineralsäuren, sie nimmt ab bis zum Auftreten alkalischer Reaction nach dem Gebrauch von kohlensauren Alkalien oder Alkalisalzen derjenigen organischen Säuren, die im Organismus zu kohlensauren oxydirt werden. Aus solchem alkalischen Harn scheiden sich beim Stehen bald glänzende Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat ab. Das Auftreten desselben ist also keineswegs charakteristisch für die ammoniakalische Harnghährung.

Nach LIXIG's Vorgang wird oder wurde vielfach die saure Reaction auf einen Gehalt an

saurem phosphorsaurem Natron oder Kali (KH_2PO_4) zurückgeführt, MALY und DONATH (10) haben indessen gezeigt, dass diese Annahme bis zu einem gewissen Grade willkürlich ist, und dass vielmehr Säuren und Basen im Harn in einem durchaus labilen Verhältniss zu einander stehen, wie in einer Lösung aus Dinatriumphosphat, in welcher man das gleiche Molecular-Gew. Hippursäure auflöst. Der Harn der Fleischfresser reagirt intensiv sauer, der der Pflanzenfresser alkalisch.

6. Verhalten des Harns zu einigen Reagentien.

a) Beim Erhitzen zum Sieden bleibt der Harn klar, mitunter tritt indessen Trübung ein durch Ausscheidung von phosphorsaurem Kalk, dieselbe verschwindet wieder auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure.

b) Bei Zusatz von ätzenden oder kohlensauen Alkalien trübt sich der Harn durch Ausscheidung von Calciumphosphat, das sich beim Stehen, namentlich nach vorangegangener Erwärmung flockig zusammenballt, allmählich scheidet sich krystallinisches Ammoniummagnesiumphosphat aus.

c) Erwärmen mit Mineralsäuren bewirkt Dunkelfärbung, mitunter deutliche Rothfärbung; beim Stehenlassen krystallinische Ausscheidung von Harnsäure.

d) Chlorbariumzusatz bewirkt weissen Niederschlag von Bariumphosphat und -sulfat resp. reinem Sulfat, wenn der Harn vorher mit Salzsäure angesäuert war.

e) Basisches Bleiacetat erzeugt einen mächtigen weissen Niederschlag, welcher nicht nur Bleiphosphat, -sulfat, -chlorid, sondern auch manche nicht näher bekannte, unkrystallisirbare Verbindungen enthält, sogen. Extractivstoffe, und fast sämmtlichen Farbstoff: das Filtrat ist farblos oder fast farblos. Sehr häufig wird daher die Fällung des Harns mit basischem Bleiacetat als vorgängige Operation zur »Reinigung des Harns« bei Darstellung der verschiedensten Körper aus demselben angewendet.

f) Behandelt man Harn mit Zink und Salzsäure, so erweist sich das entwickelte Gas schwefelwasserstoffhaltig und der Harn entfärbt sich allmählich, ohne sich bei Zutritt der Luft wieder aufs Neue zu färben.

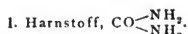
II. Chemische Bestandtheile.

Ganz ausserordentlich zahlreich sind die chemischen Bestandtheile des Harns, wenn auch von allen organischen der Harnstoff, von den anorganischen das Chlornatrium alle anderen soweit überragen, dass ihre Menge weit grösser ist, wie die aller anderen organischen resp. anorganischen zusammengenommen. Die Zahl der Stoffwechselprodukte, welche entweder ganz unangreifbar erscheinen gegenüber den Bedingungen, die im Organismus bestehen, oder doch so schwer angreifbar, dass wenigstens ein Theil derselben im Harn erscheint, diese Zahl ist sehr gross und sie wächst fast mit jeder neuen Untersuchung. Die Spuren mancher dieser Stoffe werden seit lange verfolgt, ohne dass es bisher bei der ausserordentlichen Complicirtheit des Gemisches gelungen ist, sie rein darzustellen. Dahin gehört die organische schwefelhaltige Substanz des Harns, welche beispielsweise im Hundeharn oft in so grosser Menge vorhanden ist, dass die Hälfte des Gesamtschwefelgehaltes diese Form hat, dahin gehören ferner die normalen Glycuronsäure-Verbindungen des Harns, der Farbstoff des Harns ausser dem Urobilin etc. Von vielen diesen Verbindungen kann man nicht bestimmt sagen, dass sie constante Bestandtheile seien, weil die Untersuchung so selten auf sie gerichtet ist, von anderen steht es fest, dass sie nur in Krankheiten vorkommen, ohne dass indessen die Deutung des Befundes jedesmal sicher ist. — Die praktische Medicin hat an der Aufsuchung der einzelnen Harnbestandtheile, oft auch wenn es sich nur um Spuren handelt, sowie auch an der quantitativen Bestimmung ein wesentliches Interesse, nicht weniger die wissenschaftliche Forschung, die namentlich die Untersuchung des Harns nach dem Eingeben wohl charakterisirter Körper seit WÖHLER'S Untersuchungen cultivirt, als eines der Hauptmittel, über die chemischen Vorgänge im Körper ins Klare zu kommen, welche

man sich noch vor nicht allzuferner Zeit der Hauptsache nach als Oxydationsvorgang darstellte. Dieses doppelte Bedürfniss hat eine specielle analytische Technik hervorgerufen, deren Literatur zu einer fast unabhgbaren Fülle gewachsen ist. Bei der überaus bequemen Zugänglichkeit des Harns als Untersuchungsobject und dem naturgemässen Interesse der Medicin an demselben, ist es ferner leicht verständlich, dass auch die Beobachtungen über die Ausscheidungsverhältnisse der einzelnen Harnbestandtheile zu einer wahrhaft erdrückenden Massenhaftigkeit angewachsen sind. Wie nach dem oben Erörterten verständlich sein wird, ist das angehäuften wissenschaftliche Material ein so ausserordentlich umfangreiches, dass eine erschöpfende Darstellung in dem Rahmen dieses Handwörterbuches nicht möglich ist. Die im Folgenden gegebene Darstellung soll vor Allem das vom wissenschaftlichen Standpunkte aus Interessante und Wichtige behandeln, während bezüglich der Details auf die Handbücher der physiologischen Chemie, sowie auf die Specialwerke über Harnuntersuchung (11) verwiesen werden muss. In Bezug auf die Beschreibung der einzelnen Substanzen müssen vielfach andere Abschnitte dieses Handwörterbuches verglichen werden.

A. Die normalen organischen Bestandtheile des Harns.

Harnstoff. — Harnsäure. — Xanthinkörper. — Kreatinin. — Oxalsäure. — Oxalursäure. — Flüchtige fette Säuren. — Glycerinphosphorsäure. — Schwefelcyansäure. — Hippursäure. — Phenacetursäure. — Indoxylschwefelsäure. — Skatoxylschwefelsäure. — Phenolschwefelsäure. — Kresolschwefelsäure. — Brenzcatechinschwefelsäure. — Aromatische Oxysäuren. — Kynurensäure. — Urobin. — Thierisches Gummi. — Pepsin. — Schwefelhaltige organische Substanz.



Vorkommen. Harnstoff ist im menschlichen Harn bis zu 4% enthalten, durchschnittlich etwa 2%, im Harn der Carnivoren bis zu 10%. Die täglich ausgeschiedene Menge ist sehr wechselnd nach der Reichlichkeit der Aufnahme von Eiweiss in der Nahrung. Da die animalische Nahrung reicher an Eiweiss zu sein pflegt, wie die vegetabilische, so findet man häufig die Angabe, dass bei animalischer Kost, Fleischdiät, reichlich Harnstoff ausgeschieden wird, bei vegetabilischer wenig. Alle Angaben über die Grösse der 24stündigen Ausscheidung beziehen sich streng genommen nicht auf den Harnstoff, sondern auf die gesammte Stickstoffausscheidung, ausgedrückt als Harnstoff (vergl. hierüber weiter unten). Je nach der Reichlichkeit der Ernährung beträgt die Harnstoffausscheidung etwa 20 bis 30 Grm., selten weniger, nicht ganz selten etwas mehr. Auf das Kilo Körpergewicht werden von einem gut genährten Erwachsenen etwa 0.5 bis 0.6 Grm. Harnstoff in 24 Stunden ausgeschieden. Erheblich grösser ist die Ausscheidung bei Kindern, nach CAMERER (32) bei einem 2jährigen Kind 1.12 Grm.

Zum Nachweis des Harnstoffes dient meistens die Schwerlöslichkeit der Salpetersäureverbindung: man dampft etwa 50 Cbcm. Harn auf dem Wasserbad ein, zieht mit starkem Alkohol aus, verdunstet den filtrirten alkoholischen Auszug und versetzt den rückständigen Syrup mit einem Ueberschuss reiner Salpetersäure, lässt die ausgeschiedenen Krystalle auf einer porösen Thonplatte absaugen. Zur weiteren Feststellung dient 1. die Verpuffung der Krystalle auf dem Platinblech ohne Rückstand, 2. die Krystallform: man löst etwas in wenig Wasser auf und lässt auf dem Objectträger langsam verdunsten, salpetersaurer Harnstoff bildet rhombische Tafeln mit den Winkeln 82 und 98°. 3. Die Ueberführung in Harnstoff, Bildung von Biuret beim Erhitzen desselben und die Reaction des erhaltenen Harnstoff mit alkalischer Bromlauge.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffes besitzen wir, streng genommen, nicht. Alle bisher hierzu benutzten Methoden ergeben nicht den Gehalt an Harnstoff, sondern mit grösserer oder geringerer Genauigkeit den Gehalt an Stickstoff, ausgedrückt als Harnstoff. Sehr häufig, ja fast

stets, ist, wenn man von der Quantität des ausgeschiedenen Harnstoffs spricht, hierunter nicht nur der eigentliche Harnstoff verstanden, sondern die gesammte Stickstoffausscheidung, ausgedrückt als Harnstoff, während in Wirklichkeit reichlich $\frac{1}{10}$, ja oft noch erheblich mehr des Gesamtstickstoffs nicht als Harnstoff erscheint [PFLÜGER und BOHLAND (13)].

Eine Methode zur gesonderten Bestimmung des Harnstoffs, die mindestens sehr annähernde Resultate ergibt, hat in neuester Zeit PFLÜGER (13) angegeben, dem wir eine äusserst eingehende kritische Prüfung der einschlägigen Methoden verdanken. Die Grundzüge der PFLÜGER'schen Methode sind folgende: Der Harn wird mit Salzsäure angesäuert, mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, das Filtrat durch Zusatz von Kalkhydrat neutralisirt, dann mit demselben die BUNSEN'sche Methode der Harnstoffbestimmung ausgeführt.

Die BUNSEN'sche Methode der Harnstoffbestimmung besteht in der Erhitzung des Harns mit alkalischer Chlorbariumlösung im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 220° 4 Stunden hindurch. Als alkalische Chlorbariumlösung benutzen PFLÜGER und BOHLAND die von E. SALKOWSKI (14) angegebene, welche 15—20 Cbcm. Natronlauge von 1.34 spec. Gew. auf 1 Liter gesättigte Chlorbariumlösung enthält. Dabei geht der Harnstoff vollständig in Ammoniumcarbonat über, das sich mit dem Bariumchlorid umsetzt. Die gebildete Kohlensäure bestimmen PFLÜGER und BUNSEN nach dem Vorgang SCHRÖDER's (15) volumetrisch durch Austreibung mit Citronensäure, da dieses Verfahren bei Weitem die genauesten Resultate giebt. Die Bestimmung des gebildeten Ammoniak giebt um etwa 3% zu hohe Werthe. Bei der ganzen, äusserst subtilen Methode muss natürlich der Aenderung der Volumsverhältnisse bei den Fällungen Rechnung getragen werden.

Für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn sind gleichfalls eine grosse Reihe von Methoden empfohlen und in Gebrauch, von denen man je nach dem gewünschten Grade der Genauigkeit oder Schnelligkeit der Ausführung, die meistens im umgekehrten Verhältniss zu einander stehen, bald dieser bald jener den Vorzug geben wird.

1. Obenan steht naturgemäss die volumetrische Methode nach DUMAS. E. LUDWIG (16) hat für den vorliegenden Zweck empfohlen, den Harn auf Kupferoxyd aufzutropfen, das sich in einem Kupferschiffchen befindet, und einzutrocknen. HORBACZEWSKI (17) verbrennt direkt ohne vorgängige Trocknung. Damit das überdestillierende Wasser nicht störe, giebt er dem vorderen Ende der Verbrennungsröhre eine bajonetförmige Knickung. Die DUMAS'sche Methode ist unter allen Umständen anwendbar, auch bei Fütterungsversuchen nach Einführung heterogener Substanzen.

2. Die KJELDAHL'sche Methode von PFLÜGER (18) dahin modificirt, dass das Kaliumpermanganat ganz fortfällt. An Genauigkeit kann diese Methode mit der ersteren concurren, ausgenommen den Harn, der bei Fütterungsversuchen mit stickstoffhaltigen Körpern entleert ist; unter diesen Verhältnissen kann sie unter Umständen ein Minus ergeben, da bekanntlich nicht in allen N-haltigen Verbindungen der Stickstoff nach der KJELDAHL'schen Methode bestimmbar ist. Für den normalen Harn von Menschen und verschiedenen Thieren, sowie für pathologischen Harn haben PFLÜGER und seine Schüler die Uebereinstimmung der nach KJELDAHL's Methode erhaltenen Resultate mit den durch die DUMAS'sche Methode erlangten, bewiesen.

Ein minimales Deficit, welches die KJELDAHL-PFLÜGER'sche Methode im Mittel gegenüber der DUMAS'schen ergibt, könnte vielleicht auf dem von WEVL (s. weiter unten) als constant erwiesenen Gehalt des Harns an Nitraten beruhen, welche aller Wahrscheinlichkeit nach der KJELDAHL'schen Bestimmung im Harn entgehen.

PFLÜGER und BOHLAND empfehlen zur Bestimmung 5 Cbcm. Harn und 40 Cbcm. rauchende

Schwefelsäure, kein Kaliumpermanganat zu nehmen. PETRI und LEHMAN (20) rathen 5 Cbcm. Harn mit 10 Cbcm. einer Mischung gleicher Theile reiner und rauchender Schwefelsäure 1 Stunde zu erhitzen und dann mit einigen Centigrammen Kaliumpermanganat zu versetzen.

3. Sehr nahestehend an Genauigkeit ist die Verbrennung des Harns mit Natronkalk.

Man kann entweder den Harn mit Sand oder gebranntem Gyps in HOFMEISTER'Schen Schälchen eindampfen — besser im Vacuum neben Schwefelsäure eintrocknen — und das Pulver mit Natronkalk im Rohr verbrennen, wie VOIT empfohlen hat — oder nach SCHNEIDER-SEGEN (22) den Harn direkt auf Natronkalk auftropfen, der sich in einem Kolben befindet. Der Kolben wird in einem mit Sand gefüllten Kupfertiegel stark erhitzt und nach dem Aufhören der Gasentwicklung Luft mit einem Aspirator durchgesaugt. Um dieses zu ermöglichen, enthält der Kolben verschliessende Kautschukstöpsel ausser dem Ableitungsrohr, noch ein zweites gerades Rohr, welches bis nahe auf den Natronkalk reicht und oberhalb des Kolbens ausgezogen und zugeschmolzen ist. Zur Beendigung der Bestimmung wird die Spitze abgebrochen. Diese sehr bequeme Methode giebt namentlich bei sehr harnstoffreichen Harnen nur ein ganz unbedeutendes Deficit [SCHRÖDER (21), GRUBER (22)], ist jedoch bei Fütterungsversuchen mit heterogenen Substanzen nur mit Vorsicht anzuwenden, da bekanntlich die Natronkalkmethode nicht selten ein Deficit ergiebt. Unanwendbar ist das Verfahren bei eiweisshaltigem Harn, wenn man den Stickstoff des Eiweiss mitbestimmen will.

4. Ursprünglich als Methode zur Bestimmung des Harnstoffs empfohlen ist die LIEBIG'Sche Titrimethode mit Quecksilberoxydnitrat, es hat sich indessen mehr und mehr gezeigt, dass die LIEBIG'Sche Methode nicht den Harnstoffgehalt des Harns ergiebt, sondern den Gesamtstickstoffgehalt ausgedrückt als Harnstoff, wenn man vor der Titrirung die Chloride des Harns, welche die Bestimmung sehr unsicher machen, in Nitrate überführt [PFLUGER und BOHLAND (23)]. Dieser Umstand erhöht natürlich den Werth der Methode, da man abgesehen von ganz vereinzelt specielle Fällen nicht den Gehalt an Harnstoff zu erfahren wünscht, sondern den Gesamtgehalt an Stickstoff im Harn, um daraus zu berechnen, wieviel Eiweiss im Organismus innerhalb eines bestimmten Zeitraums zum Zerfall gelangt. Selbstverständlich kann man auf diese annähernde Uebereinstimmung nur rechnen in normalen Harnen, nicht unbedingt in pathologischen und noch viel weniger in dem nach Fütterung abnormer Substanzen entleerten. Da die Bestimmung durch Titriren bei Weitem am wenigsten Zeit erfordert, so ist die LIEBIG'Sche Methode immer noch von grossem Werth; beeinträchtigt wird sie einigermaassen dadurch, dass der Indicator kein sehr scharfer ist, ausserdem aber der individuellen Schätzung einen erheblichen Spielraum lässt.

a) Princip der Methode. — Versetzt man eine verdünnte Harnstofflösung mit einer möglichst neutralen Lösung von Quecksilberoxydnitrat, so entstehen weisse Niederschläge, welche Harnstoff, Quecksilber und Salpetersäure in wechselnden Verhältnissen enthalten. Nach LIEBIG entspricht der Niederschlag aber stets der Zusammensetzung $2\text{CON}_2\text{H}_4, (\text{NO}_3)_2\text{Hg} + 3\text{HgO}$, wenn die Harnstofflösung ungefähr 2% und die Quecksilberlösung ungefähr 72 Grm. Quecksilberoxyd im Liter enthält. Die Endreaction beruht auf dem Verhalten der Mischung von Harnstofflösung und Quecksilberlösung zu einer Lösung von Natriumcarbonat. Trägt man einen Tropfen der Mischung in Sodalösung ein, so bleibt der Niederschlag rein weiss, so lange noch kein überschüssiges Quecksilber in derselben vorhanden, dagegen erscheint der Niederschlag mehr oder weniger gelb, sobald die Mischung mehr Quecksilber enthält, als der oben angegebenen Zusammensetzung der Quecksilber-Harnstoff-Verbindung entspricht.

b) Ausführung. Aus der ursprünglichen LIEBIG'Schen Methode hat sich

eine grosse Zahl von Modificationen entwickelt, welche hier nicht alle berührt werden können. Als genaueste derselben ist die PFLÜGER'sche zu bezeichnen, welche hier neben der ursprünglichen LIEBIG'schen beschrieben werden mag.

1. Ursprüngliches LIEBIG'sches Verfahren.

Quecksilberlösung. In der oben angegebenen Verbindung stehen Harnstoff und Quecksilberoxyd zu einander in dem Verhältniss von 60:432 oder 10:72. Eine Lösung von 72 Grm. Quecksilberoxyd in 1 Liter würde also 10 Grm. Harnstoff, 2proc. Lösung desselben vorausgesetzt, völlig ausfüllen. Zur Hervorrufung der Endreaction ist indessen ein gewisser Ueberschuss von Quecksilber erforderlich; derselbe muss nach LIEBIG 5·2 Grm. Quecksilberoxyd im Liter betragen. Dementsprechend erhält man die richtige Lösung durch Auflösen von 77·2 Grm. reinem, trocknen, gelben Quecksilberoxyd in verdünnter Salpetersäure, möglichster Entfernung der überschüssigen Salpetersäure durch Eindampfen auf dem Wasserbad und Auffüllen der zurückbleibenden Lösung nach dem Erkalten durch allmählichen Zusatz von Wasser zu 1 Liter.

Die fertige Lösung muss durch Titriren mit einer 2proc. Harnstofflösung auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Man misst zu dem Zweck 10 Cbcm. derselben ab, lässt die Quecksilberlösung einfließen und prüft von Zeit zu Zeit, indem man einen Tropfen der Mischung in eine Lösung von Natriumcarbonat bringt, die sich in einem Urglas befindet. Beginnende Gelbfärbung des Niederschlages an der Stelle, an welcher der Tropfen in die Lösung gebracht ist, zeigt die Endreaction an.

Bei der Herstellung der Lösung ist eine nachträgliche Ausscheidung von basischem Oxyd kaum zu vermeiden, absolute Richtigkeit also nicht zu erreichen. Ausserdem haben verschiedene Autoren (u. A. NOWAK (25), GRUBER (26), PFEIFFER (27), constatirt, dass die nach LIEBIG'scher Vorschrift hergestellte Lösung, wenn man auch im Uebrigen genau sein Verfahren einhält, zu stark ist, es ist daher zweckmässiger von vornherein auf vollkommene Genauigkeit zu verzichten und die Lösung durch Titriren mit einer 2proc. Harnstofflösung empirisch zu stellen. Erweist sich die Lösung dann um einige Zehntel zu schwach, so beeinträchtigt dieses die Anwendbarkeit derselben nicht.

Für die Anwendung beim Harn ist die vorherige Entfernung der Phosphorsäure erforderlich. Dieses geschieht mittelst der von LIEBIG angegebenen Barytmischung. Dieselbe besteht aus 2 Vol. kaltgesättigter Lösung von Bariumhydrat und 1 Vol. kaltgesättigter Lösung von Bariumnitrat. Man mischt 50 Cbcm. Harn und 25 Cbcm. Barytmischung, filtrirt durch ein trockenes Filter und misst vom Filtrat 15 Cbcm. ab = 10 Cbcm. Harn. Die Anzahl der bis zum Eintritt der Endreaction verbrauchten Cbcm. Quecksilberlösung ergiebt den Gehalt des Harns an Harnstoff in Grammen für 1 Liter.

Bleibt die Anzahl der verbrauchten Cbcm. sehr wesentlich hinter 30 zurück, so muss man eine Correctur anbringen, weil in diesem Fall ein erheblicher Theil des Quecksilbergehalts zur Hervorbringung der Endreaction gebraucht wird. Nach LIEBIG zieht man die Anzahl der verbrauchten Cbcm. von 30 ab und dividirt den Rest durch 5, die so erhaltene Zahl stellt die Zehntelcbcm. dar, die man von den wirklich gebrauchten abziehen muss. — Ist der Harn zu concentrirt, so muss er vor der Titrirung entsprechend verdünnt werden.

In jedem Fall ist übrigens die Bestimmung mit einem Fehler behaftet, welcher aus dem constanten Gehalt des Harns an Chlornatrium resultirt. Das Quecksilbernitrat setzt sich mit dem Chlornatrium zu Quecksilberchlorid und Natriumnitrat um, das Quecksilberchlorid wirkt also nicht fällend auf Harnstoff ein. Will man diesen Fehler vermeiden, so muss man die Chloride vorher durch Silbernitrat ausfällen (s. weiter unten).

2. PFLÜGER'sche Modification (28) des LIEBIG'schen Verfahrens.

Das Abweichende in dem Verfahren von PFLÜGER liegt in folgenden Punkten:

1. Die ganze zur Ausfällung des Harnstoffs erforderliche Quantität Quecksilberlösung wird möglichst vollständig auf einmal zugesetzt, da der allmähliche Zusatz nach PFLÜGER Fehler verursacht; natürlich muss dazu der Harnstoffgehalt vorher annähernd bekannt sein, resp. durch eine vorläufige orientirende Titrirung ermittelt werden.

2. Vor der Anstellung der Endreaction wird die Mischung durch Zusatz einer Lösung von Natriumcarbonat (Normalsodalösung) annähernd neutralisirt. Das gegenseitige Verhältniss zwischen dieser Lösung und der Quecksilberlösung muss vorher ermittelt sein.

3. Zur Anstellung der Endreaction bringt man einige Tropfen von in Wasser aufgeschwemmten Natriumbicarbonat auf eine dunkle Platte und setzt einen Tropfen der Mischung hinzu.

4. Das Harnbarytfiltrat wird vor Beginn der Titrirung mit Salpetersäure genau neutralisirt.

5. Die Chloride werden vor Beginn der Titrirung aus der Harnbarytmischung durch einen entsprechenden Zusatz von Silbernitratlösung ausgefällt, filtrirt und die dadurch entstandene Verdünnung in Rechnung gezogen.

Zur Herstellung der Quecksilberlösung rieth PFLÜGER von völlig reinem metallischen Quecksilber auszugehen, von dem man 71.5 Grm. genau abwägt, resp. in dem »Quecksilbermessröhrchen« von PFLÜGER abmisst, welches bei 15° genau 71.5 Grm. Quecksilber fasst.

6. Die KNOP-HÜFNER'sche Methode (29, 30).

Harnstoff setzt sich mit Natriumhypobromit in alkalischer Lösung um nach der Gleichung $\text{CON}_2\text{H}_4 + 3\text{NaBrO} = \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{NaBr}$. Das entwickelte Stickstoffgas wird gemessen und hieraus der Harnstoff berechnet. Zur Erleichterung der Ausführung sind zahllose Apparate angegeben, deren Grundtypus der ursprüngliche HÜFNER'sche Apparat ist.

Die Modificationen desselben beabsichtigen z. Th. die Handhabung zu erleichtern, z. Th. die Rechnung zu vereinfachen und zwar dadurch, dass man stets unter ganz bestimmten Bedingungen arbeitet. Von deutschen Apparaten sind erwähnenswerth: der ursprüngliche KNOP'sche (31), der Apparat von P. WAGNER (32), der Apparat von LUNGE (33), der von FALCK (34), von englischen Apparaten der von SIMPSON und O'KEEFE (35). Eine Zusammenstellung über die französischen Apparate (von YVON, ESBACH, DUPRÉ, NOIL, REGNARD, BUTS etc.) findet sich bei C. MÉHU: *L'urine normale et pathologique*. Paris 1880, pag. 154.

Die Zersetzung des Harnstoffs ist nach HÜFNER selbst keine vollständige 1 Grm. Harnstoff liefert nach HÜFNER im Mittel nur 354.3 Cbcm. trocknes Gas bei 0° und 760 Millim. statt 372.7 Cbcm., HÜFNER führt daher einen empirischen Reductionsfactor ein. Dem entgegen ist nach FALCK (34) die Umsetzung so gut wie vollständig, wenn man eine starke Bromlauge anwendet und der Reaction einige Zeit gönnt. Andererseits unterliegen auch andere Harnbestandtheile der Einwirkung, diese aber wiederum nicht vollständig. Nach PFLÜGER und seinen Schülern (36) ergibt daher diese Methode weder den Harnstoffgehalt noch den Gesamtstickstoff genau. Annähernd den Stickstoffgehalt erhält man bei Ausführung der Reaction in der Hitze [EYKMAN (37), E. SALKOWSKI (38)].

Abgesehen von unbedeutenden Spuren erscheint der Stickstoff des im Körper zersetzten Eiweiss und sonstigen stickstoffhaltigen, dem Eiweiss nahestehenden Verbindungen vollständig im Harn.

Die Bestimmung der Menge des Stickstoffs im Harn gestattet demnach einen directen Schluss auf die Quantität des innerhalb bestimmter Zeitabschnitte im Körper zersetzten Eiweiss. Es ist dabei gleichgültig, ob das Eiweiss den Geweben des Körpers selbst angehört oder von aussen her mit der Nahrung zugeführt ist. Will man erfahren, ob die mit der Nahrung aufgenommene Quantität Eiweiss hinreicht, um das Bedürfniss des Körpers daran zu decken, so hat man nur nöthig, die ausgeschiedene Stickstoffmenge mit dem in der Nahrung enthaltenen, resorbirbaren Stickstoff zu vergleichen: ist sie grösser als diese, so giebt der Körper von seinem Bestande an Eiweiss her, das Eiweiss der Nahrung ist nicht hinreichend, das Bedürfniss zu decken. Unter normalen Verhältnissen ist die ausgeschiedene Stickstoffmenge der eingeführten (resorbirbaren) gleich, in Krankheiten ist sie stets grösser, der Körper giebt aus seinem Bestand an Eiweiss her. Die Bestimmung der ausgeschiedenen Stickstoffmenge ist somit eines der wichtigsten Hilfsmittel für die ärztliche Beurtheilung des Ernährungszustandes Kranker, welcher so lange nicht normal genannt werden kann, als kein Gleichgewichtsverhältniss besteht. Umgekehrt kann auch die ausgeschiedene Stickstoffmenge kleiner sein, als die aufgenommene. Dieses kann verschiedene Gründe haben — am häufigsten Ansatz von Eiweiss —, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann.

Die tägliche Stickstoffausscheidung beim Menschen schwankt nach PFLÜGER und BOHLAND, wenn die Nahrung vollständig der Willkür überlassen ist, innerhalb weiter Grenzen: von 5·464 Grm. pro Tag bis zu 18·296 Grm. Jüngere Individuen scheiden durchschnittlich mehr Stickstoff aus wie ältere. Muskularbeit steigert nach BLEIBTREU und BOHLAND die Stickstoffausscheidung nur wenig, vermuthlich nur in Folge der stärkeren Nahrungsaufnahme. Im Mittel beträgt nach diesen Autoren die tägliche N-Ausscheidung 14·953 Grm. entsprechend 96·467 Grm. zersetzten Eiweiss. Bei Ruhe und angestrenzter Arbeit beträgt der Eiweissumsatz 92·715 Grm. resp. 107·597 Grm. Bei gleichbleibender Ernährung hat die Muskularbeit nach übereinstimmenden Angaben [VOIT (41), FICK und WISLICENUS (42), BRIETZKE (43)] im Allgemeinen keine Steigerung der Stickstoffausscheidung zur Folge, sondern nur unter besonderen Nahrungsverhältnissen, so z. B. wenn es im Körper an Kohlehydraten und Fett mangelt, deren Zersetzung sonst Muskelkraft liefert [KELLER (44)] oder bei übermässigen Anstrengungen [FLINT (45), SCHENK (46)], dagegen steigt die Stickstoffausscheidung durch Einführung vieler, auch medicamentös gebrauchter Verbindungen, namentlich von salicylsaurem und benzoesaurem Natron, E. SALKOWSKI (47), C. VIRCHOW (48), JAFFE und WOLFSOHN (49), besonders aber bei der Vergiftung mit Phosphor (PANUM und STORCH (50), J. BAUER (51) und bei der Erstickung (A. FRÄNKEL (56) und bei vielen Krankheiten bis zum Maximum von 30 Grm. pro Tag beim Menschen.

Ueber den chemischen Vorgang bei der Entstehung des Harnstoffs aus dem Eiweiss ist eine Uebereinstimmung der Ansichten noch nicht herbeigeführt. Die positiven Grundlagen der hierüber aufgestellten Hypothesen bestehen einerseits in der constatirten Umwandlung einer Anzahl Verbindungen im Harnstoff, wenn man sie dem Organismus zuführt, namentlich von Glycocoill [SCHULTZEN und NENCKI (53); E. SALKOWSKI (54)], Leucin [SCHULTZEN und NENCKI (53)], Ammoniak [KNIERIEM (59), E. SALKOWSKI (56), HALLERVORDEN (57)], andererseits in der Beobachtung, dass dieselben Verbindungen durch die Spaltungsvorgänge im Organismus thatsächlich aus dem Eiweiss entstehen, dagegen ist die Frage, ein wie grosser Antheil des Harnstoffs aus dem einen Spaltungsprodukt hervorgeht, ein wie grosser aus dem andern, bisher ebensowenig entschieden, wie diejenige, auf welchem Wege sich die Umwandlung der Spaltungsvorgänge vollzieht. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat die Ansicht von SCHMIEDEBERG (57a) für sich, nach welcher der Harnstoff einfach durch Abspaltung von Wasser aus dem Ammoniumcarbonat hervorgeht.

Als dasjenige Organ, in welchem sich diese Wasserabgabe vollzieht, ist die Leber anzusehen, welche auch ausserhalb des Körpers aus Ammoniumcarbonat

unter geeigneten Bedingungen Harnstoff bildet [W. v. SCHRÖDER (58), W. SALOMON (59)], wenigstens ist diese Fähigkeit noch von keinem anderen Organ erwiesen und namentlich festgestellt, dass die Niere selbst in keiner Beziehung zur Harnstoffbildung steht, denselben vielmehr lediglich ausscheidet [PREVOST und DUMAS, VOIT, MEISSNER (60)].

2. Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$.

Vorkommen. Ist im Menschenharn nur in geringer Menge enthalten, etwa 0.5—0.75 Grm. pro Tag und noch weniger; in noch geringerer Menge, oft nur in Spuren nachweisbar im Harn der Hunde, Pferde, Kühe, Schweine, Kaninchen; reichlich dagegen im Harn der Vögel und Reptilien, theils frei, theils als Ammonsalz und hier den Harnstoff ersetzend, ebenso im Harn der Insecten und anderer niederer Thiere.

Zum Nachweis der gelösten Harnsäure genügt sehr häufig ein Zusatz von Salzsäure zum Harn (etwa 5 Cbcm. Salzsäure von 1.12 spec. Gew. zu 100 Thln. Harn): nach 24stündigem Stehen in der Kälte findet man Harnsäure krystallinisch ausgeschieden, meistens braungefärbt durch veränderten Harnfarbstoff; mitunter aber, namentlich aus harnsäurearmen Harnen, scheidet sich die Harnsäure dabei nicht aus. Man benutzt dann zweckmässig die Fällbarkeit desselben aus ammonhaltiger Lösung durch Silbersalz in Form von Doppelverbindungen, welche flockige oder gelatinöse Niederschläge bilden [E. SALKOWSKI (58), R. MALY (59)]. Man versetzt den Harn mit ammoniakalischer Magnesiamischung, filtrirt nach kurzem Stehen von dem entstandenen Niederschlag aus Ammoniummagnesiumphosphat und Calciumphosphat ab und versetzt mit ammoniakalischer Silberlösung, filtrirt ab, wäscht den Niederschlag, suspendirt ihn in Wasser, zersetzt durch schnellen Strom von Schwefelwasserstoff, filtrirt heiss, dampft auf ein kleines Volumen ein und setzt schliesslich einige Tropfen Salzsäure hinzu: die Harnsäure scheidet sich schwach gelblich gefärbt ab.

Zur Prüfung der auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen Krystalle dient: 1. die Murexidprobe, 2. das Verhalten unter dem Mikroskop. Harnsäure ist stets deutlich krystallinisch, sie löst sich in Natronlauge leicht auf, bei Zusatz von Salzsäure scheiden sich charakteristische, mikroskopische Harnsäurekrystalle in Form kleiner rhombischer Tafeln oder bei unvollständiger Ausbildung in einer eigenthümlichen Spindelform aus. 3. Löst man etwas der ausgeschiedenen Harnsäure in Natriumcarbonatlösung, so bringt jeder Tropfen der Lösung auf einem mit Silbernitratlösung getränkten Papier fast augenblicklich einen schwarzen Fleck von reducirtem Silber hervor. 4. Löst man Harnsäure in Natronlauge, setzt etwas FEHLING'sche Kupferlösung hinzu und erwärmt, so entsteht ein weisser Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul oder ein rother von Kupferoxydul.

Quantitative Bestimmung. Die früher übliche HEINTZ'sche Methode — Zusatz von Salzsäure und Wägung der ausgeschiedenen Harnsäure — ist wohl ziemlich allgemein verlassen, da bei dieser ein wechselnder Theil der Harnsäure in Lösung bleibt. Dieser Fehler ist ausgeschlossen bei der Methode der Silberfällung von E. SALKOWSKI (63). Dieselbe ist bereits beim qualitativen Nachweis angegeben: man nimmt zweckmässig 250 Cbcm. Harn, 50 Cbcm. ammoniakalischer Magnesiamischung, filtrirt und verwendet vom Filtrat 240 Cbcm. zur Bestimmung entsprechend 200 Cbcm. Harn. Die ausgeschiedene Harnsäure wird mit Wasser, Alkohol und Aether (zur Entfernung von Schwefelspuren) gewaschen, getrocknet, gewogen. Das Waschwasser wird gemessen, für je 10 Cbcm. desselben 0.48 Milligramm. Harnsäure hinzuaddirt.

Dieses Verfahren ist in zweckmässiger Weise modificirt von E. LUDWIG (64). LUDWIG vermeidet die Filtration nach Fällung mit ammoniakalischer Magnesia-

lösung, zersetzt statt mit Schwefelwasserstoff mit Schwefelnatrium und sammelt die Harnsäure in einen mit Glaswolle verstopften Filtrirröhrchen.

Ueber die Bildung der Harnsäure im Organismus der Vögel haben neue Untersuchungen Licht verbreitet. Nach den übereinstimmenden Resultaten der Untersuchungen von KNIERIEM (65), H. MEYER und JAFFE (67), W. v. SCHRÖDER (68), CECH und E. SALKOWSKI (66) gehen die Amidosäuren (Glycocoll, Asparagin), Ammoniak, ja selbst Harnstoff, wenn man diese Verbindungen Hühnern eingiebt, im Körper derselben vollständig in Harnsäure über. Die Umwandlung dieser Verbindungen in Harnsäure erfolgt nach den Untersuchungen von MINKOWSKI (69) in der Leber. Gänse, denen die Leber ausgeschnitten ist, scheiden einen dünnen wässrigen Harn aus, welcher keine Harnsäure mehr enthält, dagegen reichlich milchsäures Ammon. Ueber die Bildung der Harnsäure beim Menschen ist nichts Sicheres bekannt.

3. Xanthinkörper.

In minimalen Mengen enthält der Harn des Menschen und der Thiere neben Harnsäure noch Xanthin und diesem nahestehende Verbindungen, von denen bisher Hypoxanthin, Paraxanthin und Heteroxanthin nachgewiesen sind. Will man sich nur von dem Gehalt des Harns an Xanthinkörpern überzeugen, so genügt es, wenn man die salzsaure Mutterlauge, welche bei dem Nachweis der Harnsäure nach dem Silberverfahren aus mehreren Liter Harn bleibt, ammoniakalisch macht, nochmals mit Silberlösung fällt, den Niederschlag auswäscht und unter Zusatz von etwas Harnstoff in heisser Salpetersäure von 1:1 spec. Gew. löst, mit Ammoniak alkalisirt. Der nunmehr ausfallende Niederschlag besteht ganz überwiegend aus der Silberverbindung der Xanthinkörper und liefert bei Zersetzung mit Schwefelwasserstoff diese selbst. Der durch Abfiltriren von Schwefelsilber in der Hitze und Eindampfen der Lösung zur Trockne erhaltene Rückstand giebt die sogen. Xanthinreaction, d. h. er hinterlässt beim Eindampfen mit starker Salpetersäure zur Trockne einen gelben bis gelbrothen Fleck, der auf Zusatz von Ammon sich nicht verändert, auf Zusatz von Natronlauge dagegen intensiv roth wird. Die Färbung hält sich auch bei nachträglichem Erwärmen, während die Murexidreaction verschwindet.

Die Trennung der verschiedenen Xanthinkörper ist schwierig und kann hier nicht näher behandelt werden. Es möge hier nur die kurze Beschreibung der beiden von G. SALOMON (69) im Harn entdeckten Körper, das Paraxanthin und Heteroxanthin Platz finden.

Das Paraxanthin. Beim Eindampfen der aus den Silberverbindungen der Xanthinkörper resultirenden Lösungen scheidet sich das Paraxanthin, $C_7H_8N_4O_2$, in glasglänzenden, bis 5 Millim. langen, meist sechsseitigen Tafeln oft von ansehnlicher Dicke aus, welche bei 270° anscheinend unzersetzt schmelzen. Es giebt die Xanthinreaction nur schwach, dagegen sehr schön die WEIDEL'sche Reaction. Aus seinen wässrigen Lösungen wird es gefällt durch Silbernitrat, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Kupferacetat, Bleiessig und Ammoniak, dagegen fällt Quecksilberchlorid nur aus concentrirten Lösungen eine Doppelverbindung von Paraxanthinquecksilberchlorid als Haufwerk farbloser Prismen. Sehr charakteristisch ist für das Paraxanthin das Verhalten concentrirter wässriger Lösung zu Natronlauge. Setzt man diese hinzu, so scheidet sich sofort oder sehr bald die Natronverbindung in Form eines aus langen, glänzenden Krystallflittern bestehenden Niederschlages aus, die sich mikroskopisch als sehr zarte, rechtwinklige Tafeln erweisen. Das Paraxanthin ist isomer mit dem Theobromin und dem von E. FISCHER aus Harnsäure dargestellten Dioxymethylpurin, jedoch von beiden bestimmt verschieden, dagegen wahrscheinlich identisch mit dem

schon etwas früher von THUDICHUM (70) beschriebenen, wenn auch nicht hinreichend charakterisirten Urotheobromin.

Das Heteroxanthin, $C_6H_6N_4O_2$ (?), erhielt G. SALOMON (71) aus dem Roh-Xanthin, welches neben dem Paraxanthin in amorphen Massen bei der Darstellung der Xanthinkörper resultirt. Das salzsaure Salz bildet bis 1 Centim. lange Krystalle. Das Heteroxanthin charakterisirt sich durch das Verhalten zu Silberlösung und anderen Fällungsmitteln, sowie durch die WEIDEL'sche Reaction als Xanthinkörper, die sogen. Xanthinreaction giebt es nur andeutungsweise, eine Pikrinsäureverbindung nicht. Seiner Zusammensetzung nach könnte man es als Methylxanthin ansehen, während das Paraxanthin Dimethylxanthin wäre.

Die Xanthinkörper entstehen nach den ausgedehnten Untersuchungen von A. KOSSEL (72) aus dem Hauptbestandtheil des Zellkerns, dem Nuclein, aus welchem sie durch Spaltungsvorgänge in allen Geweben frei werden. Die Spaltung ist auch ausserhalb des Organismus ausführbar.

4. Kreatinin, $C_4H_7N_3O$.

Vorkommen. Das Kreatinin ist ein constanter Bestandtheil des 24stündigen, sauer reagirenden Harns von Menschen und Hunden. Auch der Harn des Rindes und des Pferdes enthält Kreatinin [SOCOLOFF, (73), MALY (74), VOIT (75)]. Die Quantität des in 24 Stunden vom Menschen ausgeschiedenen Kreatinin geht im Allgemeinen parallel der Harnstoffausscheidung und wird ganz besonders gesteigert durch Fleischnahrung: sie schwankt etwa zwischen 0.6 bis 1.3 Grm., vermindert ist seine Quantität in manchen Krankheiten. Reagirt das Harn nicht sauer, sondern irgend erheblich alkalisch, so ist das Kreatinin z. Th. oder ganz durch Kreatin ersetzt. Auch bei saurer Reaction findet sich mitunter Kreatin im Hundeharn.

Nachweis. Der Nachweis geschieht am einfachsten durch die WEYL'sche (76) Kreatinin-Reaction: versetzt man den Harn mit einigen Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium, alsdann mit Natronlauge, so färbt er sich vorübergehend rubinroth, alsbald schnell strohgelb. Da der Harn öfters Aceton in merklichen Mengen enthält, dieses aber die gleiche Reaction giebt, so thut man gut, den Harn vor Anstellung der Reaction zum Sieden zu erhitzen und wieder abzukühlen. Die Erweiterung der WEYL'schen Reaction — Grünfärbung der gelb gewordenen Lösung beim Erhitzen mit Eisessig (E. SALKOWSKI) — gelingt im Harn nicht constant.

Die quantitative Bestimmung nach NEUBAUER (77), modificirt von E. SALKOWSKI (78), gründet sich auf die grosse Schwerlöslichkeit des Kreatininchlorzink in Alkohol:

240 Cbcm. Harn werden durch vorsichtigen Zusatz von Kalkmilch schwach alkalisirt mit Chlorcalcium genau ausgefällt, auf 300 Cbcm. aufgefüllt, gut gemischt, nach 15 Minuten durch ein trocknes Filter filtrirt, vom Filtrat, das schwach alkalisch reagiren muss, 200 Cbcm. im Messkolben abgemessen, dann anfangs auf freiem Feuer, später auf dem Wasserbad eingedampft bis auf etwa 20 Cbcm., mit absolutem Alkohol in einen Messkolben von 100 Cbcm. gebracht, mit absolutem Alkohol auf 100 Cbcm. aufgefüllt, gut durchgemischt, am nächsten Tage filtrirt, vom Filtrat 80 Cbcm. abgemessen und mit $\frac{1}{2}$ —1 Cbcm. Chlorzinklösung (alkoholisch-wässrige Lösung von 1.2 spec. Gew.) versetzt, an einem kühlen Ort stehen gelassen, nach 2—3 Tagen der ausgeschiedene, körnige Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, mit 80 proc. Alkohol gewaschen. 100 Thle. desselben entsprechen 62.42 Thln. Kreatinin. Nach NEUBAUER besteht der Niederschlag zu 98 $\frac{2}{3}$ aus Kreatininchlorzink; dieser Umstand compensirt nach ihm den durch die Löslichkeit der Verbindung in der alkoholischen Harnflüssigkeit verursachten Verlust.

Abstammung. Das Kreatinin des Harns stammt ohne Zweifel von dem Kreatin des

Muskelfleisches und anderer Körpergewebe ab; auch der Nahrung zugesetztes Kreatin wird als Kreatinin ausgeschieden. Ueber die Entstehung des Kreatins selbst aus dem Eiweiss in den Geweben wissen wir nichts.

5. Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

kommt im Harn des Menschen und der Thiere anscheinend constant, immer aber nur in äusserst geringen Mengen vor; beim Menschen kaum mehr wie 0.02 in 24 Stunden [FÜRBRINGER (7)]; etwas grösser ist die Ausscheidung bei manchen Krankheiten.

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Oxalsäure ist eine grosse Reihe von Methoden angegeben, so von NEUBAUER (80), SCHULTZEN (81), BUCHHEIM (82), deren Werth in quantitativer Beziehung zweifelhaft ist. Der qualitative Nachweis gelingt am besten nach dem von E. SALKOWSKI (83) angegebenen Verfahren, das sich an die Methode zur quantitativen Bestimmung des Kreatinins anschliesst. Wie bei jenem wird der Harn mit Kalkmilch und Chlorcalcium gefällt, jedoch mit der Vorsicht, dass die Reaction des Gemisches neutral bleibt, dann ebenso verfahren, wie dort angegeben ist. Die Oxalsäure findet sich in dem Alkoholniederschlag. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt, einige Male mit 80proc. Alkohol, dann noch einige Male mit heissem Wasser gewaschen, in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die filtrirte Lösung sofort mit Ammoniak neutralisirt und mit Essigsäure angesäuert. Nach 24 Stunden oder auch schon früher findet man den oxalsäuren Kalk als weissen Beschlag an den Wänden, namentlich aber am Boden des Gefässes ausgeschieden. Auf dem Objectträger unter dem Deckglas erscheint diese Ausscheidung, der Regel nach, als glitzerndes Krystallpulver, welches beim Schräghalten des Objectträgers sich in rollende Bewegung setzt. Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigt sich der Niederschlag als ausschliesslich aus wohl ausgebildeten Krystallen bestehend, theils quadratische Oktaeder, theils quadratische Prismen mit pyramidalen Endflächen, übereinstimmend mit den von FESER und FRIEDBERGER (84) als Sediment im Pferdeharn beschriebenen Formen. Die Unlöslichkeit der Krystalle in Essigsäure, die Löslichkeit in Salzsäure, die Wiederausfällung bei Ammonzusatz in anfangs amorpher, später oktaëdrischer Form schützen vor Verwechslungen.

Abstammung. Mit der Nahrung eingeführte Oxalsäure wird grösstentheils oxydirt, nur etwa 10—14% erscheinen im Harn wieder [BUCHHEIM (85)], man muss danach annehmen, dass die im Harn vorkommende Oxalsäure nur ein Theil der im Organismus entstandenen ist. Auch im Organismus entsteht die Oxalsäure wahrscheinlich durch Oxydationsvorgänge, es ist aber nicht bekannt, ob aus Eiweisskörpern oder Kohlehydraten. WÖHLER und FERICHS fanden beim Hund eine Zunahme der Oxalsäure nach Fütterung mit Harnsäure und leiten daher die Oxalsäure von dieser ab, andere Autoren konnten die Angaben nur theilweise bestätigen.

6. Oxalursäure, $C_3H_4N_2O_4$.

Von SHUNK (86) in Spuren im Harn entdeckt. SHUNK fand sie in der Kohle, durch welche grösste Mengen von Harn filtrirt waren. NEUBAUER erhielt durch Auskochen von solcher Kohle mit Alkohol aus 100—150 Liter Harn so viel oxalursaures Ammon, dass es an den Eigenschaften mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte; die leichte Spaltbarkeit der Oxalursäure in Oxalsäure und Harnstoff und ihre unzweifelhafte Abstammung von der Harnsäure spricht zu Gunsten der Ansicht, dass die Oxalsäure des Harns von der Harnsäure abstammt. Die Oxalursäure wäre dann als ein dem vollständigen Ablauf der Reaction entgangener Rest aufzufassen.

7. Flüchtige fette Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

Wenn man normalen Harn auf dem Wasserbad eindampft und den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure anrührt, so entwickelt sich ein äusserst penetranter Geruch nach flüchtigen fetten Säuren. Fast allen im Harn erzeugten Niederschlägen haften Spuren dieser Säuren an, auch wenn sie sorgfältig ausgewaschen sind. Die Natur dieser flüchtigen Säuren ist nicht bestimmt ermittelt, scheint auch nicht constant zu sein. BERZELIUS (87) fand Buttersäure, E. SALKOWSKI (88) mit Wahrscheinlichkeit Propionsäure, v. JACKSCH (89) Gemische verschiedener Säuren. In Krankheiten kann die Quantität der flüchtigen Säure nach JACKSCH bis 0·1 Grm. betragen. Derselbe fand ausserdem, dass normaler Harn beim Behandeln mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure flüchtige Fettsäuren giebt und zwar die Tagesmenge etwa 0·9—1·5 Grm. Grösser ist die von Pflanzenfressern ausgeschiedene Menge Fettsäuren, bei einer Ziege nach WILSING (90) 0·9—2·9 Grm.

Die Quelle der Fettsäuren im Harn sind ohne Zweifel die flüchtigen fetten Säuren, welche regelmässig im Darmkanal durch bacteritische Zersetzung entstehen. Der grösste Theil derselben wird oxydirt, ebenso, wie mit der Nahrung eingeführte Säuren dieser Reihe, ein geringer Bruchtheil erscheint im Harn.

8. Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5PO_6$.

fand SOTNISCHEWSKY (91) in Spuren in grösseren Mengen Harn (10 Liter) nach möglichst sorgfältiger Entfernung der Phosphorsäure. In dem phosphorsäurefreien, auf ein möglichst kleines Volumen reducirten Harnextract konnte nach dem Kochen mit Mineralsäure Glycerin und Phosphorsäure nachgewiesen werden. Die Glycerinphosphorsäure stammt von dem Lecithin des Nervengewebes etc. ab.

9. Rhodanverbindungen

kommen nach GSCHIEDLEN (92) und J. MUNK (93) im Harn vor. Nach GSCHIEDLEN giebt entfärbter Harnextract mit Eisenchlorid und Salzsäure Rhodanreaction, MUNK schliesst auf Gegenwart von Rhodan aus dem Verhalten des eingedampften Alkoholextraktes von Harn und des Blei- und Silberniederschleges beim Destilliren mit Mineralsäuren. Das Destillat enthält Schwefelwasserstoff und Blausäure, den Gehalt an Rhodannatrium berechnet GSCHIEDLEN zu 0·0314 im Liter, J. MUNK zu 0·11 Rhodankalium.

10. Hippursäure, $C_9H_9NO_3$.

Vorkommen. Findet sich reichlich im Harn des Pferdes und Rindes, ebenso im Harn kleiner Pflanzenfresser, jedoch nicht so reichlich; in geringerer Menge constant beim Menschen, in sehr geringer Quantität beim Fleischfresser. Die 24stündige Ausscheidung beträgt bei einem gut genährten Pferde etwa 15 Grm. [E. SALKOWSKI (97)], beim Menschen wechselnd nach der Ernährung etwa 0·3—1·5, gesteigert namentlich nach dem Genuss von verschiedenen Früchten, wie Pflaumen, Preiselbeeren, Heidelbeeren [DUCKEK (95), LÜCKE (96)], sowie nach dem Einnehmen von Benzoessäure, beim Hund etwa 0·05—0·2 Grm. [MEISSNER und SHEPARD (97), E. SALKOWSKI (98)].

Nachweis. Hippursäurereichen Harn braucht man nur durch Eindampfen etwas zu concentriren und mit Salzsäure anzusäuern: beim Stehen scheidet sich Hippursäure aus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Kohle leicht zu reinigen ist. Hippursäurearmen Harn extrahirt man zweckmässig nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad mit Alkohol, verdunstet den alkoholischen Auszug, löst in Wasser, säuert stark mit Schwefelsäure an und

schüttelt mit Aether, der $\frac{1}{10}$ Alkohol enthält oder mit einem Gemisch gleicher Vol. Aether und Essigäther aus. Beim Stehenlassen des durch Abdestilliren des Lösungsmittels erhaltenen Syrups krystallisirt allmählich stark gefärbte Hippursäure aus, die durch Absaugen auf Thonplatten, wiederholtes Umkrystallisiren etc. zu reinigen ist.

Zur Bestätigung dient 1. der Schmp. 187°. 2. Die Rothfärbung der Schmelze unter Bildung eines Sublimates von Benzoesäure und Entwicklung bittermandelartigen Geruches (Benzonitril und Blausäure). 3. Die Bildung von Nitrobenzol beim Abdampfen mit starker Salpetersäure und Erhitzung des gebliebenen Rückstandes (LÜCKE'sche Reaction). 4. Wenn die Menge hierzu ausreicht, die Spaltung in Glycocoll und Benzoesäure bei halbstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure.

Abstammung. Die Hippursäure entsteht im Organismus ausnahmslos aus Benzoesäure und Glycocoll, die Bildung des Benzoylglycocoll aus diesen Componenten erfolgt beim Fleischfresser in der Niere [BUNGE und SCHMIEDEBERG (99)], beim Pflanzenfresser auch in anderen Organen [W. SALOMON (100)]. Die Benzoesäure ist entweder als solche eingeführt, wie in den Preiselbeeren [O. LÖW (101)], Pflaumen (DUCKEK), oder sie entsteht aus in der Nahrung enthaltenen, der Benzoesäure nachstehenden Verbindungen, so aus der Chinasäure, die durch Reduction im Darmkanal in Benzoesäure übergeht [STADELMANN (102)], oder sie entsteht durch Oxydation der im Darmkanal durch die bacteritische Zersetzung aus dem Eiweiss abgespaltenen Phenylpropionsäure [E. u. H. SALKOWSKI (103)], welche letztere TAPPEINER (104) auch im Darminhalt der Rinder auffand.

Eine grosse Reihe anderer Benzolderivate wird beim Einnehmen gleichfalls zu Benzoesäure oxydirt und geht in Hippursäure über, so Methyl-, Aethyl-, Propylbenzol, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoesäureäther, Zimmtsäure, Acetophenon. Ebenso, wie die Benzoesäure verhalten sich Chlor-, Brom-, Nitro-, Benzoesäure. Andere aromatische Verbindungen werden nicht oxydirt, bilden aber ebenso wie die Benzoesäure Glycocollverbindungen, die mit entsprechenden Namen bezeichnet werden; so bilden die Toluylsäure, Anissäure, Cuminsäure, Mesitylensäure, Phenyllessigsäure, Oxyphenyllessigsäure: Tolursäure, Anisursäure, Cuminursäure u. s. w.

11. Phenacetursäure, $C_{10}H_{11}NO_3$.

Der Harn des Pferdes enthält, anscheinend regelmässig, neben Hippursäure noch eine zweite homologe Säure die Phenacetursäure (E. SALKOWSKI 104a). Zur Darstellung derselben dienen die bei Ausfällung der Hippursäure aus dem Harn oder besser aus dem Alkoholextract entfallenden Mutterlaugen. Dieselben werden mit Aether geschüttelt, aus dem Aetherauszug durch Schütteln desselben mit Natriumcarbonatlösung in alkalische Lösung übergeführt, aus dieser wiederum in die Aetherlösung; der beim Verdunsten der Aetherlösung bleibende Syrup wird mit nicht zu grossen Mengen Wasser ausgekocht. Die erhaltene Lösung liefert beim Einengen meistens schon ziemlich reine Phenacetursäure, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht von Spuren Hippursäure, durch Behandeln mit Benzol von etwa beigemischter Benzoesäure zu befreien ist. Die Phenacetursäure (E. und H. SALKOWSKI, 104b) bildet bei schneller Ausscheidung weisse Blättchen, bei langsamer äusserst harte, dicke rhombische Tafeln mit abgerundeten Winkeln vom Schmp. 143°; sie ist etwas leichter in Wasser löslich, wie die Hippursäure und zerfällt beim Kochen mit Salzsäure leicht in Phenyllessigsäure und Glycocoll. — Auch der Harn des Menschen enthält wahrscheinlich Phenacetursäure. Die Phenacetursäure stammt ohne Zweifel aus der im Darmkanal neben Phenylpropionsäure durch bacteritische Zersetzung aus dem Eiweiss gebildeten Phenyllessigsäure ab.

12. Indoxylschwefelsäure, $\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OC}_6\text{H}_4\text{N} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$,

früher Indican genannt, von BAUMANN (105) als Aetherschwefelsäure erkannt.

Vorkommen. Als Kaliumsalz namentlich im Pferde- und Rinderharn; in geringer Menge in Hundeharn bei Fleischfütterung, noch weniger, nur in Krankheiten gesteigert, im Harn des Menschen [E. BAUMANN und TIEMANN (106), BAUMANN und BRIEGER (107)].

Darstellung mit Vortheil nur aus dem Harn eines mit grossen Mengen Indol (18 Grm.) gefütterten Hundes. Die genannten Autoren schlugen folgenden Weg ein.

Der Harn wurde zur Krystallisation eingedampft, die von den Salzen und auskrystallirtem Harnstoff getrennte Mutterlauge mit 90proc. Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug zur Entfernung des Harnstoffs mit alkoholischer Oxalsäurelösung, das Filtrat mit alkoholischer Kalilösung versetzt, filtrirt, auf etwa 2 Liter eingedampft, mit dem gleichen Volumen Aether versetzt. Der entstehende syrupöse Niederschlag wird wiederholt mit starkem Alkohol ausgekocht und mit dem gleichen Volumen Aether gefällt. Aus der so gereinigten Lösung schied sich bei Aetherzusatz allmählich das Kaliumsalz der Indoxylschwefelsäure in krystallinischer Form aus.

Eigenschaften des indoxylschwefelsauren Kali. Dasselbe bildet blendend-weiße glänzende Tafeln und Blättchen, die sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen. Beim Erwärmen mit Salzsäure zersetzt sich die Indoxylschwefelsäure ebenso wie alle anderen Aetherschwefelsäuren in Schwefelsäure und einen phenolartigen Körper, das Indoxyl, das bisher nicht rein dargestellt ist. Enthält die Säure gleichzeitig Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chlor, Brom, so geht bei der Spaltung das Indoxyl sofort in Indigblau über. Erhitzt man trocknes, indoxylschwefelsaures Kali, so zersetzt es sich unter Bildung purpurrother Dämpfe von Indigo, die sich im kälteren Theil des Glases verdichten. Die Indoxylsäure selbst scheint nicht existenzfähig zu sein.

Der Nachweis der Indoxylschwefelsäure läuft stets auf die Bildung von Indigoblau aus derselben hinaus. Man versetzt den zu prüfenden Harn direkt mit dem gleichen Volumen Salzsäure, dann mit einigen Tropfen schwacher (1:20) Chlorkalklösung, schüttelt gut durch und wartet einige Minuten; bei irgend erheblichem Gehalt färbt sich der Harn bald grünlich, dann blau, bei starkem Gehalt fast schwarz [Indicanprobe nach JAFFE (108)]. Die Färbungen sind oft durch die Eigenfarbe des Harns modificirt, oft auch durch gleichzeitig auftretende Rothfärbung. Um das Indigoblau anschaulicher zu machen, kann man die Probe mit wenig Chloroform schütteln, welcher dasselbe aufnimmt. Sehr dunkle Harnen entfärbt man vorher durch Fällung mit Bleiessig. Als Oxydationsmittel ist ausser dem Chlorkalk auch verdünntes Bromwasser und Kaliumpermanganat zu empfehlen.

Zur quantitativen Bestimmung des Indicangehaltes sind Methoden angegeben von JAFFE (109), E. SALKOWSKI (110), FR. MÜLLER (111); bei allen wird das Indigoblau abgeschieden und entweder gewogen oder colorimetrisch oder spectrophotometrisch bestimmt. In Betreff derselben muss auf die Originalarbeiten verwiesen werden.

Abstammung der Indoxylschwefelsäure. Die Quelle derselben ist das im Darmkanal durch Zersetzung aus dem Eiweiss frei werdende Indol, welches im Organismus zu Indoxyl oxydirt wird, dieses geht an noch nicht ermittelten

Körperstellen in die entsprechende Aetherschwefelsäure über. An Indican sehr reichen Harn erhält man ausser nach Fütterung mit Indoxyl, auch nach Verarbeitung von Orthonitrophenylpropionsäure [G. HOPPE-SEYLER (112)], sowie bei Hunden nach künstlicher Verschlussung des Darmkanals [M. JAFFE (108)].

13. Skatoxylschwefelsäure, $\text{SO}_2\text{OC}_8\text{H}_8\text{N}$.

Nach der Einführung von Skatol unter die Haut zeigt der Harn bei Anstellung der Indicanprobe Violettfärbung unter allmählicher Ausscheidung violetter Flocken; bei Verarbeitung des Harns nach der zur Darstellung der Indoxylschwefelsäure einzuschlagenden Wege wurden Krystalle erhalten, welche aller Wahrscheinlichkeit nach das Kaliumsalz der Skatoxylschwefelsäure war, jedoch in zu geringer Menge für die Analyse [BRIEGER (113)]. Dieselbe Verbindung erhielt OTTO (114) aus dem Harn eines Diabetikers. Wahrscheinlich ist skatoxylschwefelsaures Kali ein ganz regelmässiger Bestandtheil des normalen Harns.

14. Phenolschwefelsäure, $\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$.

Vorkommen. Als Kaliumsalz im Harn des Rindes und Pferdes, gleichzeitig mit Kresolschwefelsäure, in Spuren im menschlichen Harn, etwas mehr in Krankheiten, auch hier stets im Gemisch mit Kresolschwefelsäure, ferner mehr oder weniger reichlich nach dem innerlichen oder äusserlichen Gebrauch von Phenol.

Darstellung nach E. BAUMANN (115): a) aus Harn; vortheilhaft nur aus dem nach reichlichem Carbolsäure-Gebrauch entleerten Harn. Derselbe wird zum Syrup verdampft, mit absolutem Alkohol aufgenommen, das Filtrat zur Entfernung von Harnstoff mit alkoholischer Oxalsäurelösung gefällt, mit dem gleichen Volumen Aether versetzt, filtrirt und mit kohlen-saurem Kali neutralisirt; die wieder verdunstete Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Alkohol, das phenolschwefelsaure Kali vollkommen rein erhalten wird. b) Künstlich. 100 Grm. Phenol werden mit 60 Grm. Kalihydrat und 80–90 Grm. Wasser in einem geräumigen Kolben zusammengebracht. Nachdem die Mischung auf 60–70° erkaltet ist, werden 125 Grm. feingepulvertes, pyroschwefelsaures Kali allmählich eingetragen und die Masse unter häufigem Umschütteln 8–10 Stunden auf 60–70° gehalten. Der Inhalt des Kolbens wird mit siedendem Alkohol von 95% extrahirt und heiss filtrirt. Das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei glänzender Krystallblättchen von phenolschwefelsaurem Kali, das durch nochmaliges Umkrystallisiren aus starkem Alkohol gereinigt wird.

Eigenschaften des Kaliumsalzes: Kleine, glänzende Blättchen, in 7 Thln. Wasser von 15° löslich, kaum löslich in kaltem, absolutem Alkohol, leichter in heissem; zersetzt sich beim Aufbewahren leicht partiell, sehr schnell beim Kochen mit Salzsäure in Phenol und Schwefelsäure, Essigsäure wirkt sehr langsam auf das Salz ein, auch bei Gegenwart von Chlorbaryum. Gegen Alkalien, sowie gegen Fäulniss ist das phenolschwefelsaure Kali sehr resistent. Beim Erhitzen auf 150–160° schmilzt es unter Zersetzung. Die Hauptmenge des Salzes geht in paraphenolsulfosaures Kali über. Die Säure selbst ist nicht haltbar, ebenso das Natriumsalz leicht zersetzbar.

Der Nachweis der Phenolschwefelsäure im Harn läuft stets auf die Konstatirung einer unter Einwirkung von Mineralsäuren Phenol abspaltenden Substanz hinaus (der Nachweis der Aetherschwefelsäure, der geliefert wird, indem

man den Harn mit einem Gemisch von Chlorbarium und Barytwasser ausfällt und das Filtrat nach starkem Ansäuern mit Salzsäure zum Sieden erhitzt — Bildung von Bariumsulfat — ist für sich nicht beweisend, da der Harn auch andere Aetherschwefelsäuren enthält). Das geschieht, indem man den Harn zuerst für sich, dann nach Zusatz von Salzsäure destillirt und beide Destillate auf Phenol untersucht. Ist das Ergebniss im ersten Falle negativ, im zweiten positiv, so ist man berechtigt, Phenolschwefelsäure anzunehmen, besonders wenn man gleichzeitig Aetherschwefelsäure in erheblicher Menge im Harn nachweisen kann.

Bezüglich der Reactionen zur Auffindung des Phenols kann auf den betreffenden Artikel verwiesen werden, ebenso wie in Bezug auf die quantitative Bestimmung desselben.

Abstammung. Die Phenolschwefelsäure entsteht im Organismus aus Phenol und Schwefelsäure, der Ort dieser Synthese ist nicht bekannt. Das Phenol ist wiederum ein Produkt der bacteritischen Eiweisszersetzung im Darmkanal.

15. Kresolschwefelsäure, $\text{SO}_2\text{OC}_7\text{H}_7$,

kommt gleichfalls als Kaliumsalz im Rinder- und Pferdeharn, sowie im menschlichen Harn bei manchen Krankheiten, in Spuren auch in normalem Harn, namentlich im Hundeharn, vor. Die Darstellung aus Harn, sowie die künstliche Darstellung gleicht durchaus der Darstellung der Phenolschwefelsäure [E. BAUMANN (115)]. Die im Harn vorkommende Säure enthält hauptsächlich Parakresol, daneben Orthokresol [C. PREUSSE (116)]. — Die Abstammung ist dieselbe, wie bei der Phenolschwefelsäure.

16. Hydrochinonschwefelsäure, $\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$,

ist im Harn anzunehmen, der nach dem Gebrauch von Carbonsäure entleert wird, sie ist die Ursache der allmählich eintretenden Dunkelfärbung solchen Harns; daneben enthält der Harn auch freies Hydrochinon, wenigstens nach einigem Stehen [BAUMANN und PREUSSE (116), BRIEGER (117)]. Zum Nachweis des Hydrochinons wird der Harn mit Mineralsäure erwärmt, dann mit Aether geschüttelt, in welchen Hydrochinon leicht übergeht.

17. Brenzcatechinschwefelsäure

ist als Kaliumsalz nach BAUMANN (119) ein sehr häufiger Bestandtheil des Pferdeharns und die Ursache für die öfters zu beobachtende Dunkelfärbung desselben von der Oberfläche her; neben der Aethersäure kommt auch freies Brenzcatechin darin vor. Auch im menschlichen Harn ist Brenzcatechin öfters gefunden [EPSTEIN und J. MÜLLER (120)].

18. Aromatische Oxysäuren.

Der Harn von Menschen und Thieren giebt mit Salzsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt an den Aether in Wasser lösliche, nicht mit Wasserdämpfen flüchtige Substanzen ab, welche sich beim Erwärmen mit MILLON'schem Reagens roth färben [E. BAUMANN (121)]. Diese Reaction deutet auf Gehalt an aromatischen Oxysäuren hin. Aus grösseren Mengen Harn konnte BAUMANN p-Oxyphenyllessigsäure darstellen, mitunter fand sich im Harn auch eine zweite Säure, vom Schmp. 127°, die höchst wahrscheinlich Hydroparacumarsäure war. Normaler menschlicher Harn enthält etwa 0.015—0.03 Grm. Oxysäure in der 24stündigen Menge, vermehrt sind dieselben in den an Phenol- oder Kresolschwefelsäure reichen Harnen. Die aromatischen Oxysäuren stammen gleichfalls aus bacteritischer Zersetzung des Eiweiss im Darmkanal, vergl. den Art. »Fäulniss«.

19. Kynurensäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$.

Die Kynurensäure kommt häufig aber nicht constant im Harn der Hunde namentlich mit Fleisch gefütterter vor, in wechselnder Menge, etwa von 0.1—0.8 Grm. [KRETSCHY (122)], auch wohl noch mehr. Im menschlichen Harn ist sie nicht nachweisbar [FR. HOFMEISTER (123)], auch in anderen Thierharnen bisher nicht gefunden. Man erhält sie aus dem Hundeharn sehr einfach durch Ansäuern mit Salzsäure,

Lösen des gut ausgewaschenen Niederschlages, der meistens etwas Schwefel enthält, in Ammoniak, Ausfällen mit Essigsäure und mehrfache Wiederholung dieser Procedur. Ueber den Hergang der Bildung der Kynurensäure im Organismus liegen keine Beobachtungen vor.

20. Urobilin.

Vorkommen. Das Urobilin ist von JAFFE (124) in Fieberharnen entdeckt, später von demselben Autor als normaler Bestandtheil erkannt. Aus dem Harn ist es bis jetzt noch nicht rein dargestellt, nach seinem optischen Verhalten aber ist es augenscheinlich identisch mit dem von MALY (125) durch Reduction von Bilirubin mit Natriumamalgam dargestellten Hydrobilirubin (vergl. den Art. »Galle«). Das Urobilin ist der einzige, bis jetzt näher gekannte Farbstoff des Harns, doch kommen nach C. VIERORDT (126) auch in normalem Harn noch andere Farbstoffe vor; nach VIERORDT zeigen die Spectra des Urobilins und des Harns, in den einzelnen Abschnitten genauer auf ihre Lichtabsorption untersucht, keine vollständige Uebereinstimmung. Sehr häufig enthält der Harn nicht fertiges Urobilin, sondern ein Chromogen, welches unter Aufnahme von Sauerstoff in Urobilin übergeht. Nach ESOFF (127) ist oft auch eine Urobilin bildende Substanz im Harn vorhanden, welche erst unter der Einwirkung von Säuren Urobilin liefert. — Besonders reich an Urobilin sind die Fieberharnen, dann viele concentrirte Harnen und namentlich die nach inneren Blutungen entleerten Harnen.

Darstellung. Stark gefärbter Fieberharn wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, filtrirt, das Filtrat mit Chlorzink gefällt. Der voluminöse, roth oder rothbraun gefärbte Niederschlag wird zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chloride ausgewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht und bei gelinder Wärme getrocknet, in Ammoniak gelöst und mit neutralem Bleiacetat gefärbt. Der intensiv rothgefärbte Niederschlag wird unter Zusatz von Oxalsäure oder Schwefelsäure mit Alkohol verrieben, 24 Stunden ohne Erwärmen stehen gelassen, dann abfiltrirt, das Filtrat erst mit dem gleichen Volumen Chloroform, dann mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt, geschüttelt. Die dunkelgefärbte Chloroformlösung wird wiederholt mit Wasser gewaschen, dann verdunstet, wobei das Urobilin als harzartige, rothbraune Masse mit grünem Reflex, jedenfalls noch nicht ganz rein zurückbleibt.

Bezüglich der Eigenschaften des Urobilins kann auf den Artikel »Galle« verwiesen werden.

Nachweis. Fieberharnen, sowie manche andere menschliche Harnen, zeigen nicht selten den Absorptionsstreifen des Urobilins direkt bei der spectroscopischen Untersuchung und grüne Fluorescenz, wenn man sie mit Ammoniak stark alkalisch macht, filtrirt und zum Filtrat einige Tropfen Chlorzink hinzusetzt. Es kommen sogar Harnen vor, die so reich an Urobilin sind, dass sie zur Untersuchung zweckmässig verdünnt werden. In solchem Harn, der keinen direkten Absorptionsstreifen giebt, lässt sich mitunter das Urobilin durch Schütteln mit Aether nachweisen. Man schüttelt ca. 50—100 Cbcm. mit ebensoviel vollkommen reinem Aether, der weder Alkohol noch Säure enthalten darf, sanft durch, verdunstet den ätherischen Auszug und nimmt den Rückstand in wenigen Cbcm. absolutem Alkohol auf. Die Lösung zeigt grüne Fluorescenz und den charakteristischen Absorptionsstreifen, ihre Farbe ist dabei auffallender Weise oft rein gelb [E. SALKOWSKI (128)]. Der Nachweis von Urobilin gelingt indessen durchaus nicht immer auf diesem Wege, wohl aber regelmässig durch ein etwas umständlicheres Verfahren von JAFFE.

200 Cbcm. Harn oder mehr werden mit basischem Bleiacetat gefällt, der Niederschlag einmal mit Wasser gewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet, dann in der Reibschale mit starkem Alkohol unter Zusatz von etwas Oxalsäure oder Schwefelsäure verrieben, nach 24 Stunden filtrirt. Das Filtrat zeigt den Absorptionsstreifen und Fluorescenz, wenn man es mit Ammoniak alkalisirt und Chlorzink hinzufügt. Mitunter ist es indessen noch mit anderen Farbstoffen so stark verunreinigt, dass diese Erscheinungen nicht deutlich sind, dann schüttelt man das alkoholische Filtrat mit Wasser und Chloroform und untersucht die Chloroformlösung auf Spectralabsorption.

Für die Bestimmung der Menge des Urobilins ist man bisher lediglich auf Schätzung angewiesen, doch könnte man mit Zuhilfenahme von Hydrobilirubin die Mengenverhältnisse auf dem Wege der quantitativen Spectralanalyse leicht genauer feststellen.

Die Quelle des Urobilins ist in dem Harn ohne Zweifel der Gallenfarbstoff, welcher im Darmkanal zu Hydrobilirubin reducirt wird, doch kann es wahrscheinlich auch aus dem Blutfarbstoff direkt durch Reduction an anderen Stellen des Körpers entstehen.

21. Thierisches Gummi, $C_{12}H_{20}O_{10}$.

Thierisches Gummi fand LANDWEHR (129) als regelmässigen Bestandtheil des menschlichen Harns in wechselnder Menge.

Der Nachweis ist verschieden, je nachdem der Gehalt daran grösser oder geringer ist. Im ersteren Falle braucht man den Harn nur mit Kupfersulfat in nicht zu geringer Menge und dann mit Natronlauge im Ueberschuss zu versetzen; es fällt dann die Kupferverbindung in blauen Flocken aus. Die abfiltrirten Flocken werden gewaschen, getrocknet, dann in möglichst wenig concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung mit dem 3fachen Volumen absoluten Alkohol versetzt und im Kolben auf dem Wasserbad erwärmt; bei 60° tritt eine feinflockige Fällung ein, die abfiltrirt und durch Waschen mit Alkohol vom anhängenden Kupfer befreit wird. Nochmals in Wasser gelöst, mit Alkohol gefüllt und im Vacuum getrocknet, stellt der Niederschlag ein stickstoffreies weisses Pulver dar, das sich in nichts von anderem thierischen Gummi (aus Speichel drüsen etc.) unterscheidet. Harn, der weniger thierisches Gummi enthält, wird mit dem mehrfachen Volumen Alkohol gefällt, die entstehenden Flocken abfiltrirt, in Wasser gelöst, die Lösung mit Kupfersulfat und Natronlauge behandelt.

THUDICHUM's (130) Kryptophansäure besteht nach LANDWEHR aus unreinem thierischen Gummi und ebenso die Nephrozymase von BECHAMP.

Gelöstes thierisches Gummi zersetzt sich sehr leicht; zuerst bildet sich ein nicht gährungsfähiger reducirender Körper, später Buttersäure, Essigsäure etc. Als die reducirende Substanz des Harns betrachtet LANDWEHR mit Bestimmtheit die fetten Säuren, mit Wahrscheinlichkeit auf thierisches Gummi zurückführbar.

22. Pepsin.

Das verdauende Ferment des Magensaftes (s. Fermente) fand E. v. BRÜCKE (131) in normalem menschlichen Harn; seine Befunde wurden von GRÜTZNER (132), SAHLI (133), LEO (134), GEHRIG (135) bestätigt und dahin erweitert, dass das Pepsin ein constanter Bestandtheil ist.

Der Nachweis desselben ist am besten so zu führen, dass man in den Harn einige Flocken Fibrin bringt und etwa 24 Stunden kalt stehen lässt; alsdann wird die Fibrinflocke, die sich mit dem vorhandenen Pepsin beladen hat, herausgenommen und in mit Salzsäure angesäuertes Wasser (etwa 0.3% HCl) gebracht, bei 40° digerirt. Sie löst sich leicht unter Bildung von Pepton; in gekochtem Harn fällt der Versuch negativ aus.

23. Schwefelhaltige organische Substanz.

Ausser der Schwefelsäure, die theils in Form von schwefelsauren, theils in Form von ätherschwefelsauren Salzen im Harn vorhanden ist, enthält jeder Harn constant schwefelhaltige organische Substanz [VOIT (136)], deren Charakterisirung resp. Reindarstellung bisher nicht gelungen ist; ausgezeichnet ist dieselbe durch die Leichtigkeit mit der sie an nascirenden Wasser-

stoff Schwefel abgibt. Die Quantität des in dieser Form ausgeschiedenen Schwefels beträgt beim Menschen in 24 Stunden etwa 0·15 bis 0·16 Grm. das Verhältniss zwischen demselben und dem als Schwefelsäure entleerten 1:5 bis 6. [E. SALKOWSKI (137)]. Sehr viel grösser ist seine Menge im Hundeharn, bis 1:2 [C. VOIT (136).] Die quantitative Bestimmung desselben geschieht durch Schmelzen des eingedampften Harns mit Salpeter und Ermittlung der Schwefelsäure in der Schmelze. Zieht man von dem so ermittelten Werth den Schwefel der Schwefelsäure des Harns ab, so erhält man den in organischer Form vorhandenen Schwefel.

B. Die anorganischen Bestandtheile.*)

Alle anorganischen Bestandtheile der Nahrung verlassen den Körper durch den Harn, bis auf unbedeutende Quantitäten, welche in den Darmentleerungen erscheinen, meistens schwer lösliche Verbindungen. Der Harn enthält dem entsprechend die gewöhnlichen Aschenbestandtheile: Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia. Daneben noch Ammonsalze, kleine Mengen von Salpetersäure, Eisen, Spuren von Wasserstoffsperoxyd und Gasen und bei manchen Thieren unterschweflige Säure. Wie diese Säuren und Basen zu Salzen gruppirt sind, lässt sich natürlich im Allgemeinen nicht sagen, sicher ist nur der Gehalt an Chlornatrium und zwar aus dem Grunde, weil alle anderen Metalle zusammen genommen ausser Natrium für das vorhandene Chlor bei Weitem nicht ausreichen. Kohlensäure fehlt unter den Aschenbestandtheilen des Harns, abgesehen von Spuren, da der Harn sauer reagirt, sie kann aber unter Umständen, wenn der Harn alkalisch reagirt, in beträchtlicher Menge vorhanden sein, so im Harn der Pflanzenfresser.

Sehr bemerkenswerth ist das gleichzeitige Vorkommen von Phosphorsäure

*) 1) NEUBAUER, Anleitung zur Harnanalyse, 6. Aufl., pag. 168. 2) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, pag. 386. 3) E. SALKOWSKI, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1880, pag. 177; Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, pag. 285. 4) C. ARNOLD, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, pag. 81. 5) F. A. FALCK, Ber. d. d. chem. Ges. 8, pag. 12. 6) M. GRUBER, Zeitschr. f. Biol. 19, pag. 569. 7) v. MERING, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, pag. 229. 8) E. BAUMANN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 71. 9) E. SALKOWSKI, VIRCHOW'S Arch. 79, pag. 551. 10) SCHÖNBEIN, Journ. f. pr. Chem. 92, pag. 152. 11) F. RÖHMANN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, pag. 94 u. 231. 12) TH. WEYL, VIRCHOW'S Arch. 96, pag. 462. 13) TH. WEYL u. CITRON, VIRCHOW'S Arch. 101, pag. 175. 14) TH. WEYL u. A. MEYER, PFLÜGER'S Arch. 36, pag. 456. 15) MEISSNER, Zeitschr. f. rat. Med., 3. Reihe, Bd. 31, pag. 322. 16) SCHMIEDEBERG, Arch. d. Heilkunde 8, pag. 425. 17) STRÜPFELL, Arch. d. Heilk. 17, pag. 390. 18) E. SALKOWSKI, PFLÜGER'S Arch. 39, pag. 209. 19) E. SALKOWSKI, VIRCHOW'S Arch. 58, pag. 460. 20) E. SALKOWSKI, VIRCHOW'S Arch. 53, pag. 209. 21) L. HIRSCHBERG, Ueber Kalkausscheidung und Verkalkung, Dissert., Breslau 1877. 22) SEEMANN, VIRCHOW'S Arch. 77, pag. 299. 23) E. HAMBURGER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, pag. 191; 4, pag. 248. 24) MAGNIN, Ber. d. d. chem. Ges. 7, pag. 1796. 25) E. SALKOWSKI, VIRCHOW'S Arch. 53, pag. 1; 58, pag. 486. 26) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 53. 27) J. MUNK u. E. SALKOWSKI, VIRCHOW'S Arch. 71, pag. 500. 28) CORANDA, Arch. f. exp. Path. 12, pag. 76. 29) NEUBAUER, Journ. f. pr. Chem. 64, pag. 177. 30) SCHMIEDEBERG, Arch. f. exp. Path. 7, pag. 166. 31) WALTER, Arch. f. exp. Path. 7, pag. 148. 32) HALLERVORDEN, Arch. f. exp. Pathol. 12, pag. 237. 33) J. POHL, Arch. f. exp. Path. 20, pag. 426. 34) ABEL'S, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1879, pag. 387. 35) SCHILDER, Wien. med. Blätter 1886, No. 13. 36) E. FISCHER, Ber. d. d. chem. Ges. 17, pag. 581. 37) F. BAUMSTARK, PFLÜGER'S Arch. 9, pag. 508. 38) F. BAUMSTARK, Ber. d. d. chem. Ges. 6, pag. 883; Ann. d. Chem. u. Pharm. 173, pag. 342. 39) M. JAFFE, Ber. d. d. chem. Ges. 7, pag. 1669; 8, pag. 811. 40) TOLLENS u. C. STEIN, Ann. d. Chem. u. Pharm. 187, pag. 79. 41) FÜRBRINGER, Deutsch. Arch. f. klin. Med. 20, pag. 521. 42) FRERICHS u. STÄDKLER, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1856, pag. 47. 43) SCHULTZEN u. RIESS, Ann. des Charité-Krankenhauses, Bd. 15. 44) Vergl. SALKOWSKI u. LEUBE, Die Lehre vom Harn, Berlin 1882, pag. 267.

und Calcium in solchen Mengen, dass der daraus abzuleitende phosphorsaure Kalk bei Weitem nicht im Harnwasser löslich ist. Die Lösung wird durch die Salze des Harns vermittelt.

I. Salzsäure.

1. Vorkommen. Die Quantität der an Basen gebundenen Salzsäure ist normal meist grösser, wie die aller anderen Säuren zusammengenommen, nur in hohem Fieber constant geringer. Berechnet als Chlornatrium beträgt die 24 stündige Ausscheidung etwa 10—15 Grm.

2. Der Nachweis der Chloride geschieht in der üblichen Weise.

3. Für die quantitative Bestimmung sind eine grosse Reihe von Modificationen der üblichen Methoden angeben.

a) Die direkte Titrirung nach MOHR mit Kaliumchromat als Indicator liefert etwas zu hohe Resultate, wegen der Ausfällung von Harnsäure, Xanthinkörpern etc.; sie wird daher zweckmässig in der Harnasche ausgeführt. NEUBAUER (1) hat hierzu empfohlen etwa 10 Cbcm. Harn mit Salpeter zu schmelzen; die genau neutralisirte wässrige Lösung der Schmelze wird filtrirt. Dabei ist eine nicht zu kleine Menge Salpeter — 3 bis 5 Grm. — und der Zusatz von 1 Grm. chlorfreiem, trockenem Natriumcarbonat erforderlich, da man sonst durch Verflüchtigung von Chlorammonium Verluste erleidet [E. SALKOWSKI (2)]. Diese Methode ist die genaueste, indessen etwas umständlich.

b) Die VOLHARD'sche Methode: Fällung mit überschüssiger Silberlösung und Rücktitriren mit Rhodanammonium [E. SALKOWSKI (3)]. ARNOLD (4) empfiehlt dabei auf 10 Cbcm. Harn, der mit 10—15 Tropfen Salpetersäure (1, 2 spec. Gew.) angesäuert ist, 3—4 Tropfen einer Kaliumpermanganatlösung (1:30) hinzuzusetzen, um mitunter auftretende Rothfärbung zu vermeiden. FALCK (5) schlägt vor, auch bei Ausführung des VOLHARD'schen Verfahrens vorher zu veraschen. Für Hundeharn ist die direkte VOLHARD'sche Methode nicht anwendbar wegen der Bildung von Schwefelsilber. Um diesen Fehler zu vermeiden rath E. SALKOWSKI (3), den Harn stark mit Salpetersäure zu versetzen und nach dem Silberzusatz zum Sieden zu erhitzen, GRUBER (6), die schwefelhaltige Substanz durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen mit Zink und Schwefelsäure auf 40—50° (10 Cbcm. Harn, 10—30 Cbcm. Wasser, 5 Cbcm. verdünnte Schwefelsäure, einige Stückchen Zink) zu zersetzen, v. MERING (7) dasselbe Verfahren unter Anwendung von Zinkstaub.

c) HABEL und FERNHOLZ (7 a) empfehlen ein Verfahren, das auf der Auffindung des neutralen Punktes MULDER's basirt ist.

2. Schwefelsäure.

Vorkommen. Die Schwefelsäure kommt im Harn zum grösseren Theil in Form schwefelsaurer Salze vor, zum kleineren in Form ätherschwefelsaurer Salze (Indoxylschwefelsäure, Phenolschwefelsäure etc.); bei Krankheiten, die zu einer vermehrten Bildung von Indol, Phenol etc. führen, kann die Aetherschwefelsäure erheblich ansteigen; normal ist das Verhältniss der abspaltbaren zur präformirten Schwefelsäure, beim Menschen etwa 1:20 bis 1:10, in Krankheiten bis 1:3; unter Anwendung von Phenol und diesem nahestehenden Substanzen, mehr noch bei Vergiftungen damit, kann die präformirte Schwefelsäure bis auf Spuren schwinden unter entsprechender Steigerung der Aetherschwefelsäure. Die 24 stündige Menge beträgt etwa 2—2.5 Grm., mehr bei animalischer, weniger bei vegetabilischer Nahrung.

Nachweis. a) der präformirten Schwefelsäure; direkt im Harn zu führen

nach Ansäuern mit wenig Salzsäure oder viel Essigsäure. Erwärmen zu vermeiden. b) Der Aetherschwefelsäure. Man fällt mit einem Gemisch 1 Vol. Chlorbariumlösung und 2 Vol. Barytwasser, filtrirt, kocht das Filtrat mit $\frac{1}{2}$ Vol. Salzsäure. Quantitative Bestimmung: a) der Gesamtschwefelsäure: 100 Cbcm. des genuinen oder vorher entsprechend verdünnten Harns werden mit 10 Cbcm. Salzsäure (1:12) etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt, dann mit Chlorbarium gefällt. b) Der präformirten nach E. BAUMANN (8). Der Harn wird mit Essigsäure angesäuert, mit Chlorbarium gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, dann zur Entfernung von mitgefälltem Bariumphosphat auf dem Filter mit Salzsäure behandelt, aufs Neue gewaschen. c) Der absaltbaren nach E. BAUMANN. Filtrat und Waschwasser von b) werden mit Salzsäure erwärmt. —

Statt dessen empfiehlt E. SALKOWSKI (9) die Gesamtschwefelsäure und andererseits die abgespaltene Schwefelsäure zu bestimmen und zwar letztere nach dem beim Nachweis angegebenen Verfahren, die Differenz ergibt die präformirte Schwefelsäure. Man vermeidet so die direkte Bestimmung derselben nach BAUMANN, welche oft Schwierigkeiten macht.

Abstammung. Die Schwefelsäure stammt nur zum kleinsten Theil aus dem Calciumsulfat des Trinkwassers — die Nahrung enthält keine Sulfate, zum grössten Theil entsteht sie erst im Körper durch Oxydation aus dem Schwefel des Eiweiss. Die Absättigung derselben erfolgt im Körper theils durch die mit der Nahrung eingeführten sogen. pflanzensauren Salze, welche zu kohlensauren verbrennen, theils durch aus dem Stickstoff des Eiweiss hervorgehendes Ammoniak.

3. Phosphorsäure.

Vorkommen. Nur die Orthophosphorsäure kommt im Harn vor und zwar nach der gewöhnlichen Angabe zum Theil an Alkalimetalle gebunden, zum Theil an Calcium und Magnesium: Macht man den Harn alkalisch, so fällt nur ein Theil der Phosphorsäure als Calcium und Magnesiumphosphat aus, ein anderer bleibt in Lösung. Nach LIEBIG's Vorgang nimmt man an, dass dieser die Form von NaH_2PO_4 und KH_2PO_4 hat, MALY und DONATH haben indessen gezeigt, dass diese Anschauung nur z. Thl. richtig ist, die Art der Bindung nicht stabil, sondern labil ist (vergl. pag. 575 oben). Die 24stündige Menge der Phosphorsäure beträgt in der Regel zwischen $2\frac{1}{2}$ und 3 Grm., doch kann sie auch weniger betragen, da mitunter eine beträchtliche Quantität durch die Darmentleerungen ausgeschieden wird.

Der Nachweis der Phosphorsäure geschieht am einfachsten durch Urannitrat oder -acetat nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zum Harn.

Zur quantitativen Bestimmung dient fast ausschliesslich die Titrirung mit Uranlösung nach NEUBAUER. Man giebt derselben zweckmässig eine solche Concentration, dass 20 Cbcm. 0.1 P_2O_5 entsprechen, nimmt 50 Cbcm. Harn zur Bestimmung und setzt demselben 5 Cbcm. der von NEUBAUER angegebenen Essigsäuremischung hinzu, welche in 1 Liter ungefähr 100 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron und 100 Grm. *Acid. acet. dilutum* PH. G. enthält. Will man die Phosphorsäure der sogen. Erdphosphate gesondert bestimmen, so fällt man sie aus einem gemessenen Harnvolumen aus, filtrirt ab, wäscht aus, löst in Essigsäure und titirt mit Uranlösung.

Abstammung. Die Phosphorsäure stammt nur zum grösseren Theil direkt aus den Phosphaten der Nahrung resp. den Phosphaten der Körpergewebe; ein — kleinerer — Theil stammt von der Zersetzung phosphorhaltiger Körperbestandtheile, vor Allem des Lecithins und Nucleins her.

4. Salpetersäure.

Nach SCHÖNBEIN's (10) Angaben, die von RÖHMANN (11) und TH. WEYL (12) erweitert sind, enthält der menschliche Harn constant salpetersaure Salze, da-

gegen fehlen dieselben nach WEYL im Hundeharn. Die tägliche Ausscheidung beträgt etwa 0.05—0.06 N_2O_5 .

Zum Nachweis destillirt man 200 Cbcm. Harn mit 30—40 Cbcm. concentrirter, reiner Schwefelsäure. Das Destillat enthält die im Harn vorhandene Salpetersäure grösstentheils als salpetrige Säure, einen kleinen Theil oft auch als Salpetersäure und giebt die bekannten Reactionen der salpetrigen Säure, wenigstens die empfindlicheren derselben (m-Phenylendiamin, Pyrogallol und verdünnte Schwefelsäure etc.). Auch die Entwicklung von Stickoxyd beim Kochen des Harns mit Salzsäure und Eisenchlorür ist als Reaction auf Salpetersäure zu verwenden. Wenn der Harn einige Zeit gestanden hat, giebt er direkt Reaction auf salpetrige Säure, jedoch rührt der Gehalt an Nitriten ohne Zweifel nur von dem an Nitraten her, die durch Reduction in Nitrite übergehen, denn frischer Harn enthält nur Nitrat.

Zur quantitativen Bestimmung wird der Harn mit Alkohol extrahirt und verdunstet, der Rückstand mit Eisenchlorür und Salzsäure gekocht, das Stickoxyd gemessen [RÖHMANN (11), TH. WEYL und CITRON (13)], oder auch der Harn vorher mit Bleiessig gefällt [TH. WEYL und A. MEYER (14)].

Als Quelle der Salpetersäure betrachten SCHÖNBEIN und RÖHMANN den Gehalt des Wassers und mancher Nahrungsmittel an Nitraten, indessen lassen sich manche Thatsachen damit schwer vereinigen.

5. Unterschweiflige Säure.

Vorkommen. MEISSNER (15) und SCHMIEDEBERG (16) fanden im Harn von Katzen und Hunden sehr häufig, vielleicht constant, unterschweifligsaures Salz, jedoch in sehr wechselnden Mengen, in menschlichen Harn fehlt es (nur in einem Krankheitsfalle von STRÜMPPELL (17) beobachtet).

Nachweis. Der Harn wird mit Salzsäure destillirt: der Schwefel setzt sich als Anflug im Kühlrohr an, das Destillat enthält schweflige Säure [E. SALKOWSKI (18)]. Ist der Harn reich an unterschweifligsaurem Salz, so trübt er sich bei gelindem Erwärmen unter Ausscheidung von Schwefel und schwärzt sich beim Erwärmen mit Silbernitrat.

Abstammung. Taurinfütterung verursacht beim Kaninchen, nicht beim Menschen, Isäthionsäurefütterung auch beim Hunde Auftreten unterschweifliger Säure, [E. SALKOWSKI (19)], ob diese Quellen in der Norm in Betracht kommen, steht indessen dahin.

6. Schwefelwasserstoff.

Nur selten beim Menschen beobachtet, jedenfalls von Fäulnisszersetzung des Eiweiss im Körper abhängig. Erkennung durch Bleipapier.

7. Kalium.

Vorkommen. In der Norm 3—4 Grm. als Kaliumoxyd berechnet, erheblich weniger im Hungerzustand und im Fieber, jedoch auch hier nicht unter 0.4 Grm. [E. SALKOWSKI (20)].

Nachweis und quantitative Bestimmung nach den üblichen Methoden der Aschenanalyse.

8. Natrium.

Vorkommen. In der Norm 5—7.5 Grm. Natriumoxyd, im Hunger und Fieber stark sinkend bis 0.15 Grm. pro Tag [E. SALKOWSKI (21)]. Nachweis und quantitative Bestimmung nach den üblichen Methoden der Aschenanalyse.

9. Calcium.

Vorkommen. Tägliche Ausscheidung beim Erwachsenen 0.3—0.4 Grm., oft sehr vermindert bei Greisen, HIRSCHBERG (21), fast fehlend bei Kindern, die an Rhachitis leiden [SEEMANN (22)], vermehrt bei manchen Knochenkrankheiten.

Nachweis direkt durch Zusatz von Ammoniumoxalat zu dem mit Essigsäure angesäuerten Harn zu führen.

Quantitative Bestimmung gleichfalls direkt im Harn ausführbar.

10. Magnesium.

Vorkommen. Tägliche Ausscheidung 0·4—0·5 Grm.

Nachweis im Filtrat von dem Nachweise des Kalks: macht man dasselbe ammoniakalisch, so fällt Ammoniummagnesiumphosphat aus.

Quantitative Bestimmung in derselben Weise ohne Veraschung ausführbar.

11. Eisen.

Vorkommen. Eisen kommt im Harn nicht in Form eines Salzes vor, sondern in Form eines organischen, eisenhaltigen Körpers, es ist daher nicht direkt nachweisbar, sondern nur nach dem Veraschen. Selbst nach dem Einnehmen von Eisensalzen ist das Eisen nicht immer direkt nachweisbar [HAMBURGER (28)], constant nur nach sehr grossen Dosen. Der eisenhaltige, organische Körper ist nicht näher bekannt, nach MAGNIER DE SOURCE (24) wird derselbe durch basisches Bleiacetat fast vollständig ausgefällt. Die Angaben über die Quantität der Eisenausscheidung sind äusserst spärlich: nach MAGNIER schwankt die Ausscheidung zwischen 3 und 11 Milligrm. im Liter.

Nachweis und quantitative Bestimmung im veraschten Harn nach den Regeln der Mineralanalyse.

Die Quelle des Eisens im Harn ist theils der Eisengehalt der Nahrung, theils der Eisengehalt der im Organismus zu Grunde gehenden, rothen Blutkörperchen.

12. Ammoniak.

Vorkommen. Das Vorkommen von Ammonsalzen im Harn ist lange bestritten, von HEINTZ jedoch überzeugend dargethan. Die Quantität des Ammoniak ist abhängig von der Ernährung und der Thierspecies. Pflanzenfresser scheiden nur Spuren von Ammonsalzen aus [E. SALKOWSKI (25)], Hunde bei Ernährung mit Fleisch etwa $\frac{1}{5}$ des Gesamtstickstoffs in Form von NH_3 [E. SALKOWSKI (20), J. MUNK und E. SALKOWSKI (27)], (ein Hund mittlerer Grösse 0·8—0·9 Grm.), bei Menschen fand CORANDA (28) bei pflanzlicher Kost 0·4 Grm., bei gemischter 0·64, bei Fleischkost 0·88 Grm., NEUBAUER (29) im Durchschnitt 0·7 Grm.

Nachweis. Man versetzt 100 Cbcm. Harn mit Platinchlorid und 200 Cbcm. Alkohol absol., filtrirt den Niederschlag nach 24 Stunden ab, wäscht mit Alkohol gut nach, trocknet und erhitzt ihn dann in einem trocknen etwas engen Reagensglas; an den kälteren Theilen des Glases bilden sich ein Anflug von Chlorammonium, das leicht als solches zu erkennen ist.

Quantitative Bestimmung: 1. nach SCHLÖSING, NEUBAUER durch Austreibung des Ammoniaks in der Kälte mit Kalkmilch, Auffangen in titrirter Säure unter einer Glocke; 20 Cbcm. Harn sind ausreichend, die Austreibung dauert etwa 4 Tage. 2. Nach SCHMIEDEBERG (30): 20 Cbcm. Harn mit Platinchlorid und 120 Cbcm. einer Mischung von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether versetzt, der Niederschlag nach 24 Stunden gesammelt, gewaschen, dann mit Zink und verdünnter Salzsäure digerirt, bis er vollständig zersetzt ist, aus der Lösung des Ammoniak in der gewöhnlichen Weise durch Destilliren mit Magnesia ausgetrieben und in titrirter Säure aufgefangen.

Abstammung. Die Nahrung enthält keine Ammonsalze, das Ammoniak stammt also aus dem Stickstoff des Eiweiss; es wird z. Thl. schon im Darmkanal gebildet. Je nachdem im

Organismus mehr oder weniger freies Alkali existirt, erscheint mehr oder weniger in Form von Ammonsalz im Harn: je mehr Alkali disponibel ist für die im Körper entstehende Säure, desto weniger Ammonsalz enthält der Harn. Dementsprechend steigert das Einnehmen von Säuren die Ausscheidung von Ammonsalzen [WALTER (31), HALLERVORDEN (32)], die Einführung von Alkalien setzt sie herab [J. MUNK und E. SALKOWSKI (27)].

13. Wasserstoffsuperoxyd

findet SCHÖNBEIN in menschlichem Harn. Zum Nachweis empfiehlt derselbe 2 Wege: 1. Zu 200 Cbcm. Harn setzt man soviel Indigolösung, dass die Farbe der Mischung deutlich grün ist, theilt dann in zwei gleiche Hälften. Die eine versetzt man mit einigen Tropfen Ferrosulfatlösung, die andere nicht. Die mit Ferrosulfat versetzte Probe wird dann schnell heller, die Controlprobe nicht. 2. Man versetzt 30 bis 40 Cbcm. Harn mit 8 bis 12 Tropfen einer durch Salzsäure und möglichst geringem Zusatz von Mehrfachschwefelkalium entfärbten Indigolösung, dann mit einigen Tropfen Ferrosulfat: das Gemisch bläut sich bald.

14. Gase des Harns.

Durch Erwärmen des Harns erhält man kleine Mengen von Gasen, in denen die Kohlensäure erheblich über die anderen Gase — Stickstoff und Sauerstoff — überwiegt. Der Gehalt des Harns an Kohlensäure wird zu 4·4—14·3 Vol.-% angegeben. Der Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff unter 1 Vol.-%.

C. Abnorme Bestandtheile.

Die Zahl der abnormer Weise im Harn auftretenden Verbindungen ist eine ausserordentlich grosse; es handelt sich dabei theils um Körperbestandtheile, die an sich nicht abnorm sind, im Harn aber normaler Weise nicht vorkommen, theils um Produkte des Stoffwechsels, welche sich nur bei einer abnormen Richtung des Stoffwechsels bilden. In beiden Fällen ist ihr Auftreten für die Erkennung von Krankheiten von grösster Wichtigkeit; aus eben diesem Grunde gehört aber auch die Erörterung der Bedingungen ihres Auftretens, ihrer Bedeutung etc. zu sehr in das Gebiet der Medicin, als dass sie an dieser Stelle Platz finden könnte. Wir müssen uns mit einer Aufzählung der abnormen Substanzen begnügen und werden nur bei einzelnen derselben einige Details anführen, einerseits bei solchen von hervorragender Wichtigkeit, andererseits bei solchen, denen nicht eine bestimmte Beziehung zu Krankheiten zukommt, die vielmehr nur darum in diesen Abschnitt aufgenommen sind, weil sie nur selten vorkommende Bestandtheile darstellen. Folgende Verbindungen sind bisher im Harn beobachtet, ohne dass andere Substanzen, als die in der Nahrung enthaltenen, eingeführt wurden.

Verschiedene Eiweisskörper, namentlich Serumalbumin und Serumglobulin — Hemialbumose — Pepton — Mucin — Dextrose — Milchsücker — Inosit — Dextrin — Milchsäure — Gallensäuren — Gallenfarbstoffe — Blutfarbstoff und Derivate desselben. — Melanin — Uro rubrohaematin — Urofuscobämatin — Leucin — Tyrosin — Cystin — Oxymandelsäure — Allantoin — Fett, Lecithin und Cholesterin — Aceton — Acetessigsäure — Oxybuttersäure — BAUMSTARK'S Körper, $C_3H_8N_2O$ — Urocaninsäure. Hierzu sei folgendes bemerkt.

1. Der Nachweis des Eiweiss im Harn geschieht am einfachsten durch einfaches Kochen unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction; versäumt man anzusäuern, so kann ein Irrthum herbeigeführt werden durch flockige Ausscheidung von Calciumphosphat ($Ca_3P_2O_8$); auch durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ Vol. Salpetersäure (1·2) in der Kälte, die Trübung muss beim Erwärmen persistiren (harnsaure Salze, Harnsäuren). Zur Trennung des Serumglobulins und

-albumins macht man den Harn mit Ammon alkalisch und setzt das gleiche Volumen gesättigter Ammoniumsulfatlösung hinzu; Globulin fällt aus, Albumin bleibt in Lösung [J. POHL (33)].

2. Traubenzucker, Dextrose ist, nach den Versuchen von ABELES (34) und SCHILDER (35) zu schliessen, in Spuren ein normaler, wenigstens ein öfters bei Gesunden vorkommender Bestandtheil. Bei Kranken beträgt der Zuckergehalt mehrere, ja selbst bis 7 oder 8%, aber auch schon ein Gehalt von $\frac{1}{10}$ % ist nicht mehr normal. Die Erkennung dieser kleinen Zuckermengen, durch die gewöhnlich angewendeten Reductionsproben stösst im Harn auf grosse Schwierigkeiten, weil derselbe stets, auch beim Gesunden, reducirende Substanzen enthält. Zur richtigen Deutung des Effectes dieser Reactionen gehört daher viel Erfahrung. Von diesen Fehlern frei ist die Gährungsprobe und die Probe mit Phenylhydräzin von E. FISCHER (36). Die Gährungsprobe wird zweckmässig in einem sogen. Gährungsröhrchen angestellt, der Harn vor Anstellung des Versuches etwa 5 Minuten gekocht, dann wieder abgekühlt, der Verschluss des Gährungsröhrchens nach aussen durch Quecksilber bewirkt. Stets werden gleichzeitig zwei Controllproben aufgestellt, die eine um die Abwesenheit von Zucker in der Hefe, die andere, um die Wirksamkeit der Hefe darzutun. — Die quantitativen Bestimmungsmethoden, die auf Reduktion fussen, sind stets mit einem durch die reducirenden Substanzen des Harns bedingten Fehler behaftet, der bei niedrigem Zuckergehalt relativ sehr bedeutend sein kann. Die optische Methode — Bestimmung durch Circularpolarisation — hat an Sicherheit verloren, seitdem es feststeht, dass mitunter linksdrehende Körper — Oxybuttersäure — gerade in diesen Fällen im Harn vorkommen. Die Fehler sind nur durch eine umständliche Versuchsanordnung zu vermeiden.

3. Urorubrohämatin, $C_{68}H_{94}N_4Fe_2O_{26}$, von BAUMSTARK aus dem dunkelrothen resp. braunrothen Harn eines Kranken dargestellt. Der Harn wurde der Dialyse unterworfen, wobei ein brauner Schleim im Dialysator blieb. Derselbe löst sich leicht in Natronlauge. Auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung fiel ein brauner Farbstoff in Flocken aus, während ein anderer mit rother Farbe in Lösung blieb. Der Zusammensetzung nach wäre das Urorubrohämatin ein Hämatin, in dem 8H durch 4O ersetzt sind + 16H₂O.

4. Urofuscöhämatin, $C_{68}H_{106}N_4O_{26}$, aus der bei der obigen Darstellung resultirenden Lösung durch nochmaliges Dialysiren erhalten, wobei der rothe Farbstoff sich abschied; gleichfalls ein amorphes, getrocknet dunkelbraunes Pulver.

5. Im Harn eines mit Benzoesäure gefütterten Hundes, dann in icterischem, endlich in normalem menschlichen Harn fand BAUMSTARK (38) einen äusserlich der Hippursäure ähnlichen Körper von der Zusammensetzung $C_9H_8N_2O$. Zur Darstellung wurde das Alkoholextrakt des Harns verdunstet, mit Salzsäure angesäuert, durch Schütteln mit Aether von Hippursäure befreit, der Rückstand mit Ammoniak übersättigt, mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit, filtrirt und zum Syrup verdunstet. Aus demselben krystallisirt die Verbindung neben Harnstoff aus, von dem sie durch Waschen mit Alkohol zu reinigen ist. Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Der Schmp. liegt über 250°. Mit salpetriger Säure giebt die Verbindung Fleischmilchsäure, die Formel der Verbindung ist nach BAUMSTARK wahrscheinlich $NH_2-CO-C_2H_4NH_2$.

6. Urocaninsäure, $C_{12}H_{12}N_4O_4 + 4H_2O$, fand JAFFE (39) im Harn eines Hundes. Zur Darstellung wurde der alkoholische Auszug des Harns eingedampft, stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt; dabei schied sich in der wässrigen Flüssigkeit eine Verbindung der Urocaninsäure mit Schwefelsäure krystallinisch aus. Die Substanz war in dem Harn des betreffenden Hundes constant und in grossen Mengen vorhanden unter augenscheinlicher Verminderung des Harnstoffs, sie wurde dagegen in dem Harn anderer Hunde und im menschlichen Harn vergeblich gesucht. Die Säure selbst, durch genaue Zersetzung der schwefelsauren Verbindung mit Baryt erhalten, bildet farblose, dünne Prismen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem

Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich sind, bei 212° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Säure spaltet sich dabei in Kohlensäure und eine neue Base, das Urocanin, $C_{11}H_{10}N_4O$, von stark alkalischer Reaction, die mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz bildet von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_4O \cdot 2HCl + PtCl_4$.

D. Ungelöste im Harn nur suspendirte Bestandtheile, Sedimente.

Einige im Harn der Regel nach gelöst enthaltenen Substanzen können unter Umständen in fester Form suspendirt vorkommen, man bezeichnet diese allmählich am Boden des Gefässes sich absetzende Ausscheidungen als »Harnsedimente«. Folgende Verbindungen können dabei in fester Form auftreten.

1. Harnsaure Salze und zwar von der allgemeinen Zusammensetzung $C_5H_8MN_4O_3$ treten im Harn in Form eines äusserst feinen, mitunter auch flockigen Pulvers auf, welches den Harn gleichmässig trübt und sich beim Stehen allmählich absetzt. Es ist nur selten ungefärbt, in der Regel gelbroth. Die Ausscheidung tritt ein, wenn der Harn mehr harnsaure Salze enthält, als er bei Abkühlung auf Zimmertemperatur zu lösen vermag und ist fast bei allen Urinen durch Abkühlen auf 0° herbeizuführen. Man betrachtet die Ausscheidung in der Regel als aus saurem harnsaurem Natron bestehend, doch ist dieses nicht für alle Fälle richtig. — Erkennung dieses Sedimentes: bei gelinder Erwärmung wird ein durch saure harnsaure Salze getrübt Harn wieder klar.

2. Harnsäure erscheint in Form eines sandigen, nur sehr selten ungefärbten fast stets röthlichgelben, am Boden liegenden Pulvers. Mikroskopisch ist dieses Pulver stets krystallinisch, zeigt jedoch die mannigfaltigsten, aus rhombischen Tafeln hervorgehenden Formen. Die Bedingungen für die Ausscheidung sind nicht immer festzustellen.

3. Harnsaurer Ammon, $C_3H_2(NH_4)_2N_4O_3$, kommt nur in ammoniakalisch gährenden Harnen vor, in mikroskopischen Stachelkugeln (sog. Stechapfelformen), oder in unregelmässigen keulenartigen Gebilden stets begleitet von Ammoniummagnesiumphosphat.

4. Oxalsaurer Kalk, $C_2CaO_4 + 2H_2O$, in schwachsauren, neutralen oder schwach alkalischen Harnen; äusserst selten in so grosser Menge, dass es ein makroskopisch sichtbares weisses Sediment sich bildet, in der Regel nur durch mikroskopische Untersuchungen zu finden. — Das Calciumoxalat erscheint im menschlichen Harn ausnahmslos in regelmässigen Quadratocaedern, die sich in Salzsäure, nicht aber in Essigsäure lösen.

5. Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$ findet sich in neutralen und alkalischen Harnen, meistens in Form einer grünlich und röthlich schillernden, irisirenden Haut an der Oberfläche, die mikroskopisch ganz amorph erscheint. Sehr selten ist die Verbindung $CaHPO_4$ in keilförmig gestalteten, meistens um die Axe gedrehten, mikroskopischen Krystallen.

6. Ammoniummagnesiumphosphat, $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$, ausschliesslich in alkalischen Harnen, sowohl in durch fixes Alkali alkalischen als auch in ammoniakalisch gährenden, bildet grosse, glänzende, prismatische Krystalle des rhombischen Systems, mitunter auch eigenthümliche abortive Formen.

7. Phosphorsaure Magnesia, vermuthlich $Mg_3P_2O_8 + 22H_2O$, beobachteten TOLLENS und C. STEIN (40) in dem alkalischen Harn eines Kranken mit Magenerweiterung in Form mikroskopischer, länglicher Tafeln mit schief aufgesetzten Endkanten. Von dem vorigen Sediment unterscheidet sich dieses durch sein Verhalten zu einer Lösung von Ammoniumcarbonat (1:5) es wird dann angegriffen und bald matt.

8. Kohlensaurer Kalk, CaCO_3 , sehr selten im Harn des Menschen, häufiger in dem der Pflanzenfresser als undurchsichtige Kugeln und Doppelkugeln, leicht kenntlich an der Lösung in Säure unter Kohlensäureentwicklung.

9. Schwefelsaurer Kalk, CaSO_4 , als voluminöses, weisses Sediment mikroskopischer Nadeln in einem sauren, concentrirten Harn von FÜRBRINGER (41) gefunden.

10. Tyrosin in Form eines grünlich-gelben Sedimentes von FRERICHS und STÄDELER (42) in dem Harn bei acuter *Leberatrophie* gefunden, von SCHULTZEN und RIESS (43) bestätigt.

11. Cystin, sehr seltenes Sediment in Form eines farblosen, aus mikroskopischen sechsseitigen Tafeln bestehenden Pulvers, vergl. dieses Handwörterbuch, Bd. II, pag. 161.

E. Uebergang heterogener Verbindungen in den Harn (44).

Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Form, in welcher in den Körper eingeführte Verbindungen im Harn wiedererscheinen. Dieselbe macht auf Vollständigkeit keinen Anspruch, auch war es in der tabellarischen Form selbstredend nur möglich, die Hauptumwandlungen anzugeben; Reactionen von untergeordneter Bedeutung sind nicht berücksichtigt.

Eingeführt	Anorganische Körper.	Im Harn gefunden
Salze der Alkalimetalle		Im Allgemeinen unverändert.
Kaliumnitrit		Kaliumnitrat.
Kaliumchlorat		Kaliumchlorid und -chlorat.
Ammoniumcarbonat		Harnstoff.
Chlorammonium		Chlorammonium, nur bei Pflanzenfressern Harnstoff.
Magnesiumsalze		Unverändert ausgeschieden.
Calcium-, Strontium-, Bariumsalze		Nur in geringer Menge im Harn, Hauptmenge durch den Darm.
Salze der schweren Metalle		Nur in Spuren wiedergefunden.
Anorganische Säuren		Bei Menschen und Carnivoren grösstentheils als Ammonsalz, bei Herbivoren als Alkalisalz.
Schwefelkalium		Kaliumsulfat.
Kaliumhyposulfit		Unverändert und Kaliumsulfat.
Schwefel		Schwefelsaures Salz.
Organische Verbindungen.		
Chloroform		Spuren unverändert.
Aethylalkohol		Spuren unverändert.
Tertiärer Butylalkohol		Trimethylcarbinolglycuronsäure.
Tertiärer Amylalkohol		Dimethyläthylcarbinolglycuronsäure.
Aethylschwefelsäure		Unverändert.
Amylschwefelsäure		Unverändert.
Methylamin		Harnstoff (Spuren von Methylharnstoff?).
Aethylamin		Harnstoff (Spuren von Aethylharnstoff?).
Chloral		Urochloralsäure = Trichloräthylglycuronsäure.
Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$		Spuren unverändert, um so mehr, je kleiner n.

Eingeführt	Im Harn gefunden
Acetamid	Unverändert.
Kaliumcyanat	Kaliumcarbonat.
Taurin	Beim Menschen Uramidoisäthionsäure, beim Kaninchen Harnstoff, unter- schweflige Säure, Schwefelsäure.
Isäthionsäure	Unterschweflige Säure, Schwefelsäure, Isäthionsäure.
Milchsäure	Nichts.
Glycocoll, Alanin, Leucin	Harnstoff.
Oxalsäure	Kleine Mengen von Oxalsäure.
Bernsteinsäure	Nichts.
Harnsäure	Harnstoff, Allantoin (Oxalsäure?).
Kreatin	Unverändert, Spuren von Methylamin resp. Methylharnstoff.
Aepfelsäure } Weinsäure } Citronensäure }	Nichts resp. Alkalicarbonat, wenn die Alkalisalze eingeführt waren.
Benzol	Kleine Mengen von Phenolschwefelsäure.
Toluol	Hippursäure resp. Benzoesäure.
Xylol	Tolursäure resp. Toluylsäure.
Mesitylen	Mesitylenursäure.
Camphercymol	Cuminursäure.
Chlorbenzol	Chlorphenylmercaptursäure.
Brombenzol	Bromphenylmercaptursäure.
Benzolsulfosäure	Unverändert.
Phenol	Phenolschwefelsäure und Phenylglycu- ronsäure.
p-Nitrotoluol	Uronitrotoluolsäure (Glycuronsäure).
Phenolsulfosäuren	Unverändert.
Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin	Als Aetherschwefelsäure.
Pyrogallol	Pyrogallolschwefelsäure.
Benzylalkohol	Hippursäure.
Saligenin	Salicylsäure resp. Salicylursäure.
Benzaldehyd	Hippursäure.
Acetophenon	Hippursäure.
Benzoesäure	Hippursäure, bei Vögeln Ornithursäure.
m-Amidobenzoesäure	Uramidobenzoesäure und Amidohippur- säure.
Hydrozimmtsäure	Hippursäure.
Phenyllessigsäure	Phenacetursäure.
Salicylsäure	Salicylursäure.
m-Oxybenzoesäure	Unverändert.
Anissäure	Anisursäure.
p-Oxyphenyllessigsäure	Unverändert resp. Oxyphenacetursäure.
p-Oxyphenylpropionsäure	p-Oxybenzoesäure.
Indol	Indoxylschwefelsäure.
Naphtol	Naphtolglycuronsäure.
Campher	Camphoglycuronsäure. E. SALKOWSKI.

Register für Band IV.

Fäulniss	1	Bitronaphtol	24	m-Dimethylamidobenzoesäure-m-Azobenzoesäure	37
Farbstoffe, organische	8	Tetranitrodiphenyl	24	Azo-β-Diamidobenzoesäure-p-Benzolsulfosäure	37
Chromophore Gruppen	8	Hexanitrodiphenylamin	24	Azobenzosalicylsäure	37
Natürlich vorkommende Farbstoffe	11	Isoপুরpurssäure	24	Salicyldiazobenzolsulfosäure	37
Brasilin	12	II. Azofarbstoffe	25	Azonaphtalinsalicylsäure	37
Brasilein	13	I. Amidoazoverbindungen	27	Tetraazofarbstoffe u. Diazo-	
Hämatoxylin	13	Amidoazobenzolmonosulfosäuren	27	verbindungen	37
Hämatoxin	13	Dimethylamidoazobenzol	27	Phenoldisazobenzol	38
Morin	14	Phenylamidoazobenzol	28	Phenoldisazobenzoltoluol	38
Quercitrin	14	Amidoazotoluolbenzol	28	Resorcindisazobenzol	38
Curcumin	14	Amidoazotoluol	28	Resorcindisazotoluolbenzol	38
Xanthorhamnin u. Rhamnetin	15	Amidoazoxylol	29	Resorcindisazobenzoltoluol	38
Leuteolin	15	Diamidoazobenzole	29	Resorcindisazotoluol	38
Euxanthinsäure	15	A. Chrysoidin	29	Resorcindisazotoluol	38
Euxanthon	16	B. Symmetr. Diamidoazobenzol	30	Benzoldisazophenol	38
Chrysin	16	Triamidoazobenzol	30	Toluoldisazophenol	39
Bixin	16	Diamidoazotoluol	30	Azo-Benzol-Phenylendiaminbenzol	39
Orseillefarbstoffe	17	Benzol-α-Amidoazonaphtalin	31	Azo-Benzol-Phenylendiamin-p-Toluol	39
Orcin	17	Sulfo-Benzol-β-Amidonaphtalin	31	Azo-p-Toluol-l'-phenylendiamin-Benzol	39
Orcein	17	Toluol-Amidoazonaphtalin	31	Azo-p-Sulfoxybenzol-Phenylendiaminbenzol	39
Lakmus	17	Amidoazonaphtalin	31	Azo-m-Benzoesäure-Phenylendiaminbenzol	39
Carthamin	18	Oxyazobenzolsulfosäuren	31	Azofarbstoffe aus Amidoazobenzol u. seinen Homologen	39
Alkannin	18	Dioxyazobenzol	32	Benzoldisazobenzol-Phenol	40
Santalin	18	Phenolazotoluol	32	Benzoldiazobenzol-β-Naphthol	40
Carotin	19	Phenol-Azo-Amidobenzol	32	Azo-Dibenzol-l'-Phenylendiamin	41
Safran	19	Phenylazokresole	32	Azo-Dibenzol-Toluylendiamin	41
Crocin	19	Azobenzol-α-Naphthol	33	Azobenzol-Azoparakresol	41
Xylindrin	19	Azobenzol-β-Naphthol	33	Technik der Azofarbstoffe	42
Boberlin	19	Amidoazodisulfo-β-Naphthol	33	III. Triphenylmethanfarbstoffe	43
Cochenillefarbstoffe	19	Sulfo-o-Azotoluol-β-Naphthol	34	I. Diamidotriphenylmethanfarbstoffe	45
Carminsäure	20	Azonaphtalin-Resorcin	35	Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol	45
Carminroth	20	α-Azonaphtalin-β-Naphthol	35	Teträthyldiamidotriphenylcarbinol	47
Coccinin	20	Azofarbstoffe aus Diazo-carbonsäuren u. Phenolen	35		
Ruficoccin	20	Azobenzoesäuredimethylamidobenzol	35		
Ruficarmin	20	Meta-Azobenzoesäurephenol	35		
Carmin	20	m-Azobenzoesäure-Resorcin	36		
Cochenille	21	m-Azobenzoesäure-β-Naphthol	36		
Florentiner Lack	21	Farbstoffe aus Diazo-körpern u. Carbonsäuren	37		
Lak-Lak und Lak Dye	21	Azobenzoldimethylamidobenzoesäure	37		
Kermes	21				
Künstlich dargestellte Farbstoffe	21				
I. Nitrokörper	24				
Trinitrophenol	24				
Binitrokresol	24				

II. Triamidotriphenylmethanfarbstoffe	47	Tolusafranin	77	Labzymogen	121
Triamidotriphenylcarbinol-Pararosanilin	47	Toluylenroth	77	Fibrinferment	121
Methylviolett	48	Naphtalinrosa	78	VI. Fettspaltendes Enzym	122
Tetraethylpararosanilin	48	Mauveïn	78	VII. Ammoniak bildendes Enzym	124
Pentamethylpararosanilin	49	Pseudomauveïn	79	Zur Theorie der Fermentwirkung der Enzyme	124
Hexamethylpararosanilin	49	Farbstoffe aus Nitrosodimethylanilin u. Phenolen	80	Fette	126
Methylgrün	49	Galloyanine	80	Glyceride	128
Triamidodiphenyltoluylcarbinol, Rosanilin, Fuchsin	50	LIEBERMANN'sche Phenol-farbstoffe	81	Stearin	129
Rosanilinbase	51	Diazoresorcin, Diazo-resorfin	81	Palmitin	129
Trimethylrosanilin	52	VI. Anilinschwarz	82	Margarin	129
Tetramethylrosanilin	52	Technisches Anilinschwarz	85	Distearin	132
Pentamethylrosanilin	52	VII. Induline und Nigrosine	86	Tristearin	132
Hexamethylrosanilin	52	VIII. Chinolin- u. Acridin-farbstoffe	88	Tripalmitin	132
Triäthylrosanilin	53	Cyanin	88	Triolein	132
Tetraäthylrosanilin	53	Chinolinroth	88	Verseifung	133
Tribenzylrosanilinjod-methylat	53	Chinolingelb	88	Fettkörper	140
Anilinblau	53	Flavanilin	89	Fettsäuren	141
Monophenylrosanilin	54	Chrysanilin	89	Isomeren der Fettsäuren	143
Diphenylrosanilin	54	Chrysofenol	90	Vorkommen d. Fettsäuren	144
Triphenylrosanilin, Anilinblau	54	IX. Anthrachinonfarbstoffe	91	Wichtigste Bildungsweisen der Fettsäuren	144
Diphnylamminblau	56	Alizarin	92	Eigenschaften der Fettsäuren	145
Aldehydgrün	56	Nitroalizarin	94	Verwandlungen der Fettsäuren	146
Geschichte der Rosanilin-farbstoffe	56	Purpurin	94	Schwefelderivate d. Fettsäuren	147
Viktoriablau	57	Isopurpurin	94	Amide der Fettsäuren	148
Auramin	58	Flavopurpurin	94	Halogenfettsäuren	148
Rosolsäurefarbstoffe	58	Alizarinblau	94	Nitrofettsäuren	149
Aurin, Parasolsäure	58	Anhang zu den organischen Farbstoffen	95	Amidofettsäuren	149
Rosolsäure	59	Fermente (Enzyme)	95	Valeriansäure	150
Pittakall	59	Organische Fermente	100	Isovaleriansäure	151
Eupittonsäure	60	Fermentartig wirkende Körper	100	Imidodimethyllessigdimethylpropionsäure	153
Hexaoxymethyl-Pararosanilin	60	Beschreibung der Enzyme	100	Methyläthyllessigsäure	154
Farbstoffe aus Benzotrichlorid und Phenolen	60	I. Invertirende Enzyme	102	Trimethyllessigsäure	155
Phtalsäurefarbstoffe	61	Invertin	102	Hexylsäure, Capronsäure	155
Fluorescëin	62	II. Saccharificirende Enzyme	103	Normalcapronsäure	156
Eosin	62	Diastase	103	Leucin	157
Aether der Eosine	63	Ptyalin	105	Isobutyllessigsäure	158
Jodderivate des Fluorescëins	63	Pncreasdiastase	107	Triäthyllessigsäure	159
Dinitrodibromfluorescëin	63	Anderweitige diastatische Enzyme	108	Methylpropyllessigsäure	160
Gallëin	64	Leberferment	109	Methylisopropyllessigsäure	161
Coeruleïn	64	III. Glykosidspaltende Enzyme	110	Dimethyläthyllessigsäure	161
Glycerëine	65	Emulsin	110	Normalheptylsäure, Oenanthsäure	162
IV. Indamine und Indophenole	65	Myrosin	111	Isoheptylsäure	163
Indamin	66	Myrosinsäure	111	Isönanthylsäure	163
Phenylenblau	67	IV. Peptonbildende Enzyme	111	Isoamyllessigsäure	164
Tetramethylphenylengrün	67	Pepsin	111	Methyldiäthyllessigsäure	164
Toluylenblau	68	Isopepsin	112	Methylisopropylpropion-säure	164
Indophenole	68	Process der Pepsinwirkung	113	Amthensäure	164
Schwefelhaltige Indamine und Indophenole	69	Pepsinogen	114	Caprylsäure	164
Methylenblau	70	Papain, Papagotin	115	Dipropyllessigsäure	166
Thionolin	72	Trypsin	116	Isooctylsäure	166
Methylviolett	72	Pankreas-Zymogen	118	Octylsäure	166
Oxythiodiphenylimid	73	V. Eiweiss coagulirende Enzyme	119	Pentamethylpropionsäure	166
Dioxythiodiphenylimid	73	Lab	119	Hexyllessigsäure	166
Methylenroth	73			Pelargonsäure	166
V. Safranine und verwandte Farbstoffe	73			Isononylsäure	167
Phenosafranin	75			Heptylessigsäure	167

Caprinsäure	167	Furoïn	215	Methylphenylallylpyrrol .	244
Methyldibutylelessigsäure .	168	Furil	216	Methyldiphenylpyrrol .	245
Undecylsäure	168	Furilsäure	216	Methylphenyltolylpyrrole	245
Umbellulssäure	169	Benzfuroïn	217	Methylphenylnaphthyl-	
Laurinsäure	169	Benzfural	217	pyrrole	245
Hordeinsäure	169	Benzfurilsäure	217	Pyrrrolcarbonsäuren	245
Tridecylsäure	169	Condensationsprodukte		α -Carbopyrrolsäure	246
Myristinsäure	170	aus Furfuro und anderen		Pyrocoll	248
Heptylamylelessigsäure . . .	170	Aldehyden oder Ketonen	218	β -Carbopyrrolsäure	250
Pentadecylsäure	170	Furfuracroleïn	218	Pyrrylcarbonsäure	250
Palmitinsäure	171	Furfurcrotonaldehyd	218	Homologe der Carbo-	
Diheptylessigsäure	172	Furfuralaceton	218	pyrrolsäuren	250
Margarinsäure	172	Aus Furfuro und Fett-		Pyrroldicarbonsäuren	252
Stearinsäure, Cetylessig-		säuren entstehende Säuren	219	Symm. Dimethylpyrrol-	
säure	173	Furfuracrylsäure	219	dicarbonsäure	252
Neurostearinsäure	174	Furfurpropionsäure	219	Dimethylpyrrolcarbonesig-	
Diocetyllessigsäure	174	Furonsäure	219	säure	253
Nondecylsäure	175	Furfurcrotonsäure	220	Unsymm. Dimethylpyrrol-	
Arachinsäure	175	Furfurangelikasäure	220	dicarbonsäure	254
Medullinsäure	176	Furfurvaleriansäure	220	Aethylpyrroldicarbonsäure	254
Behensäure	176	Butyrfuronsäure	220	Wasserstoffadditionspro-	
Lignocerinssäure	176	Verbindungen des Furfuro		dukte der Pyrrole	254
Gingkosäure	176	mit aromatischen		Pyrrolin	254
Paraffinsäure	176	Amidverbindungen	221	Pyrrolidin	255
Hyäninsäure	176	Furfuranilin	222	Pyrazolverbindungen	256
Cerotinsäure	176	Furfurtoluidin	222	Methyldiphenylpyrazol . .	257
Melissinsäure	177	Furfurdiphenylamin	222	Methyldiphenylpyrazol-	
Dicetylsäure	177	Difurfurbenzozidin	222	carbonsäure	257
Theobrominsäure	177	Difurfur-m-Tolylendiamin	222	Methylphenylbenzylpyra-	
Flamme	177	Phenylfurfuraldehydin	222	zol	258
Fleisch	182	Oxyfurfuranilin	223	Iso-Methyldiphenylpyrazol	259
Eiweiss	183	Furfurenylamidothepen-		Iso-Methyldiphenylpyrazol-	
Myosin	183	throl	223	carbonsäure	259
Kreatin	184	Furfuramidobenzoesäure	223	Thiophen u. Derivate	259
Hypoxanthin	184	Phenylfurfurazid	223	Thiophen	260
Xanthin	185	Metafurfuro	224	Monochlorthiophen	262
Carmin	185	Fucosol	224	Dichlorthiophen	262
Inosinsäure	185	Fucosamid	224	Tetrachlorthiophen	262
Taurin	185	Thiofucosol	224	β -Monobromthiophen	262
Glycogen	186	Pyroschleimsäure	224	Dibromthiophen	262
Inosit	186	Mucobromsäure	225	Tribromthiophen	263
Fluor	188	Mucochlorsäure	225	Tetrabromthiophen	263
Fluorwasserstoff	192	Isopyroschleimsäure	229	β -Monojodthiophen	263
Fluoride des Arsens	193	Phenylmethylfurfurancar-		Dijodthiophen	263
Fluoranthen, Idryl	194	bonsäure	230	Mononitrothiophen	263
Diphenylenketoncarbon-		Dehydroschleimsäure	230	Dinitrothiophen	263
säure	196	Carbopyrroltrarsäure	232	Amidothiophen (Thiophe-	
Idrialin	197	Methronsäure	233	nin)	264
Stupp	197	Diphenylfurfurandicarbon-		β -Thiophensulfonsäure	264
Fluoren, Diphenylen-		säure	233	γ -Thiophensulfonsäure	265
methan	198	Pyrrol	234	β -Thiophensulfonsäure	266
Diphenylenketon	200	Pyrrolroth	236	$\beta\beta$ -Thiophendisulfonsäure	266
Diphenylenmethan	202	Substitutionsprodukte des		$\gamma\gamma$ -Thiophendisulfonsäure	266
Furfurangruppe	203	Pyrrols	236	Thiophencarbonsäuren	267
Furfuran	207	Tetrolcyanamid	238	β -Thiophensäure	267
Methylfurfuran	209	Tetrolharnstoff	238	Dibrom- β -Thiophensäure	268
Phenylmethylfurfuran	209	Pyrrylmethylketon	238	Nitro- β -Thiophensäure	268
Furfurnitroäthylen	209	Pyrrylphenylketon	240	β -Thiophenaldehyd	268
Furfuralkohol	210	Dipyrlylketon	241	α -Thiophensäure	268
Furfuro	210	Pyrrylpyrrol	241	γ -Thiophensäure	269
Thiofurfuro	212	Alkylderivate des Pyrrols	241	Thiophendicarbonsäure	269
Furfurylamin	212	Homologe des Pyrrols	242	Methylthiophensäure	270
Furfuraldoxim	212	Homopyrrole	242	Aethylthiophensäure	270
Furfuramid	213	Dimethylpyrrole	243	Condensationsprodukte	
Furfurin	213	Trimethylpyrrol	243	des Thiophens	270
		Phenylmethylpyrrol	244	Dithiényl	270
		Paratolyldimethylpyrrol	244	Dithiénylmethan	270

- Thiënone [270](#)
 Phenylthiënylmethan [271](#)
 Dithiënyltrichloräthan [271](#)
 Dithiënyldichloräthylen [271](#)
 Phenylthiënylketon [271](#)
 β-Acetothiënon [271](#)
 β-Thiënylgyoxylsäure [272](#)
 Homologe des Thiophens [272](#)
 β-Thiotolen [272](#)
 γ-Thiotolen [273](#)
 Theerthiotolen [273](#)
 Dimethylthiophen (Thioxen) [273](#)
 β-Aethylthiophen [274](#)
 Phenylmethylthiophen [275](#)
 Selenophenverbindungen [275](#)
 Selenophen [275](#)
 Selenoxen [275](#)
- Gährung** [276](#)
 Alkohol- oder Weingährung [279](#)
 Hefe [279](#)
 Milchsäure-Gährung [287](#)
 Buttersäure-Gährung [289](#)
 Verschiedene sonstige reduzierende Gährungen [291](#)
 Schleimige Gährung [292](#)
 Zellulose Gährung [292](#)
 Oxydationsgährung, Essigsäuregährung [293](#)
Mycoderma aceti [293](#)
Sacheromyces Mycoderma [294](#)
- Galle** [296](#)
 Aeusere Eigenschaften u. chemisches Verhalten [297](#)
 Gallensäuren [298](#)
 Glycocholsäure [298](#)
 Taurocholsäure [299](#)
 Cholsäure [300](#)
 Erkennung der Gallensäuren [301](#)
 Zersetzungsprodukte der Cholsäure [301](#)
 Cholansäure [303](#)
 Gallenfarbstoffe [304](#)
 Bilirubin [304](#)
 Biliverdin [305](#)
 Erkennung d. Gallenfarbstoffe [305](#)
 Choletelin [306](#)
 Hydrobilirubin [306](#)
 Urobilin [307](#)
 Abstammung der Gallenfarbstoffe [307](#)
 Cholesterin [307](#)
 Isocholesterin [309](#)
 Phytosterin [310](#)
 Paracholesterin [310](#)
 Caulosterin [310](#)
 Quantitative Zusammensetzung der Galle [310](#)
 Physiologische Bedeutung der Galle [312](#)
- Gallium** [313](#)
 Galliumoxydul [316](#)
 Galliumoxyd [316](#)
 Galliumchlorür [317](#)
 Galliumchlorid [317](#)
 Galliumoxychlorid [318](#)
 Galliumbromür u. -bromid [318](#)
 Ferrocyangallium [318](#)
 Sauerstoffsalze d. Galliums [318](#)
 Reactionen der Galliumsalze [319](#)
 Bestimmung u. Trennung des Galliums [319](#)
- Gehirn** [323](#)
 Lecithin [324](#)
 Cerebrin [324](#)
 Protagon [324](#)
 Neurin [325](#)
 Oxyneurin [325](#)
 Nuclein [325](#)
 Neuro-Keratin [326](#)
 Xanthinkörper [326](#)
 Myeline [326](#)
- Gerberei** [326](#)
 Coriin [328](#)
 Gerbmaterialein [329](#)
 Loh- oder Rothgerberei [334](#)
 Alaun- oder Weissgerberei [338](#)
 Sämischgerberei [340](#)
 Eigentliche Mineralgerberei [341](#)
- Gerbsäuren oder Gerbstoffe** [343](#)
 Sulfogallolsäure [346](#)
 Gallusgerbsäure, Tannin [349](#)
 Eichenrindengerbsäure [349](#)
 Phlobaphen [349](#)
 Ellagsäure [350](#)
 Caffeoggerbsäure [351](#)
 Viridinsäure [351](#)
 Moringerbsäure [352](#)
 Rufimorinsäure [352](#)
 Chinagerbsäure [352](#)
 Gerbsäuren aus *Pinus sylvestris* [352](#)
 Katechuggerbsäure [353](#)
 Bestimmung d. Gerbsäuren [354](#)
- Germanium** [358](#)
- Glas** [359](#)
 Diaphanometer [367](#)
 Rohmaterialien der Glasfabrikation [370](#)
 SIEMENS Regenerativ-Gasofen [376](#)
 Fabrikation des Tafelglases [380](#)
 Spiegelglas [383](#)
 Hohlglas [386](#)
 Optische Gläser [390](#)
 Glasröhren, Glasperlen, Glaswolle [392](#)
 Gefärbte Gläser [392](#)
 Milchglas [393](#)
 Künstliche Edelsteine [394](#)
 Emaille [394](#)
 Mousseinglas [394](#)
 Aventurin [394](#)
 Hartglas [395](#)
 Wasserglas [395](#)
- Glycerin** [396](#)
 Ester des Glycerins [402](#)
 Glycerinmononitrat [402](#)
 Glycerintrinitrat [402](#)
 Nitroglycerin [402](#)
 Salpétrigsaures Glycerin [405](#)
 Arsenigsaures Glycerin [405](#)
 Borsaures Glycerin [405](#)
 Monoformin [405](#)
 Mono-, Di-, Triacetin [405](#)
 Chlorhydrine [406](#)
 Bromhydrine [406](#)
 Glycerinschwefelsäuren [407](#)
 Glycerinsulfosäuren [407](#)
 Glycerinphosphorsäuren [407](#)
 Lecithine [407](#)
 Glycerinborsäure [408](#)
 Metallverbindungen des Glycerins [408](#)
 Glycerinäther [408](#)
 Amidoderivate d. Glycerins [409](#)
 Thioglycerine [409](#)
 Glycid [409](#)
 Epichlorhydrin [409](#)
 Glycerinaldehyd [410](#)
 Polyglycerine [410](#)
- Glycidssäuren** [411](#)
 Glycidssäure [411](#)
 α-Methylglycidssäure [412](#)
 β-Methylglycidssäure [412](#)
 Epiphydrincarbonsäure [413](#)
 Oxytricarbonsäure [413](#)
 Phenylglycidssäure [414](#)
- Glycocoll** [415](#)
 Glycocollimidanhydrid [417](#)
 Glycocollamid [417](#)
 Sarkosin [418](#)
 Betaïn, Oxyneurin [418](#)
 Aethylglycocoll [419](#)
 Diäthylglycocoll [420](#)
 Triäthylglycocoll [420](#)
 Triäthylphosphidoessigsäure [420](#)
 Acetylglycocoll [420](#)
 Aceturamid [420](#)
 Diglycolamidsäure [421](#)
 Diglycolsäurediamid [422](#)
 Nitrosodiglycolamidsäure [422](#)
 Aethylglycolamidsäure [422](#)
 Triglycolamidsäure [423](#)
 Triglycolamidsäuretriamid [423](#)
 Diazoessigsäureäthyläther [423](#)
 Diazocetamid [424](#)
 Pseudodiazoacetamid [425](#)
- Glycoside** [425](#)
 Achilleïn [435](#)
 Acorin [435](#)
 Adonidin [436](#)
 Aescinsäure [435](#)
 Aesculin [436](#)
 Aesculetin [438](#)
 Aescorcin [439](#)
 Aescorceïn [439](#)
 Agoniadin [439](#)
 Amygdalin [439](#)
 Antiarin [442](#)
 Aphrodäscin [442](#)
 Apiin [443](#)
 Apigenin [443](#)
 Apocynin [443](#)

Araliin	443	Helleborein	473	Quercetin	491
Arbutin	444	Helleborin	474	Tribromquercetin	492
Argyräscin	445	Hesperidin	474	Octactylquercetin	492
Atractylin	446	Hyoscypikrin	476	Hexamethylquercetin	492
Aurantiamarin	446	Jalapin	476	Paradatscetin	493
Avornin	446	Indican	477	Rhamnin	493
Boldo-Glycosid	446	Inula-Glycosid	478	Rhinantin	493
Bornesit	446	Karakin	478	Robinin	493
Bryonin	446	Kellin	478	Ruberythrin säure	493
Caïncin	447	Limonin	478	Rutin	494
Calycanthin	447	Loganin	478	Salicin	495
Camellin	447	Lokaonsäure	478	Chlorsalicin	497
Carminsäure	447	Lokansäure	479	Bromsalicin	497
Carminroth	448	Delokansäure	480	Teträthylsalicin	497
Coccinin	450	Lupinin	480	Tetractylsalicin	497
Rufiococin	450	Lycopodiенbitter	480	Populin	497
Cathartinsäure	451	Matezit	480	Dibenzoylpopulin	498
Chamälinin	451	Megarrhizin	480	Tetrabenzoylpopulin	498
Chinovin	451	Melanthin	480	Helicin	498
Novasäure	454	Menyanthin	480	Isobelicin	499
Chinochromin	454	Morindin	481	Helicin-Natriumdisulfit	499
Chiratin	454	Murrayin	481	Helicin-Leucindisulfit	499
Chitin	454	Murrayetin	481	Chlorhelicin	499
Glycosamin	456	Myronsäure	482	Tetractylhelicin	499
Chrysophan	456	Naringin	483	Benzoylhelicin	499
Cichorium-Glycosid	456	Naringenin	483	Helicinanilid	499
Colocythin	457	Naringensäure	484	Helicintoluid	499
Condurango-Glycosid	457	Oleander-Glycoside	484	m-Amidobenzoesäure-Hel-	
Coniferin	457	Oleandrin	484	licin	500
Glucovanillinsäure	458	Neriin	484	m-Amidobenzamid-Helicin	500
Glucovanillin	459	Nerianthin	484	Helicinarnstoff	500
Glucovanillylalkohol	459	Neriodorin	484	Helicinaldoxim	500
Glucoferulaaldehyd	459	Ononin	484	Gluco-o-Cumaraldehyd	500
Convallamarin	460	Onospin	484	Gluco-o-Cumaraldoxim	500
Convallarin	460	Formonetin	485	Gluco-o-Cumaralkohol	500
Convolvulin	460	Ononetin	485	Gluco-o-Cumarsäureme-	
Coriamyrtin	461	Ononid	485	thylketon	500
Crocin	462	Paridin	485	Digluc-o-Cumarketon	501
Crocetin	462	Parillin	485	Glucosalicylsäure	501
Cyclamin	462	Paristyphnin	485	Saponin	501
Dambonit	463	Parigenin	486	Sapogenin	502
Daphnin	463	Pfeilgift-Glycosid	486	Scillain	503
Datiscin	464	Phenol-Glycosid	486	Scopolin	503
Digitalis-Glycoside	464	Phyllirin	486	Sennacrol, Sennapikrin	503
Digitonin	466	Phillygenin	486	Sinalbin	503
Digitalin	466	Phloridzin	487	Sinalbinsenfol	504
Digitallein	467	Acetylphloridzin	488	Skimmin	504
Digitoxin	467	Tribenzoylphloridzin	488	Smilacin	504
Dulcamarin	468	Phloridzinanilid	488	Solanin	504
Ericolin	468	Rufin	488	Sophorin	504
Eugenol-Glycosid	468	Phloridzein	488	Syringin	505
Eupatorin	468	Phloretin	488	Syringenin	505
Evonymin	468	Tetrabromphloretin	489	Tampicin	505
Frangulin	468	Nitrophloretin	489	Tampicinsäure	505
Fraxin	469	Diacetylphloretin	489	Tampicolsäure	505
Gastrolobin	470	Phloretinanilid	489	Telaescin	505
Gentiopikrin	470	Pikrococin	489	Aescigenin	506
Globularin	470	Pinipikrin	489	Teucin	506
Glycobernsteinsäure	470	Podophyllin	489	Thevetin	506
Glycolignose	471	Polychroit	489	Theveresin	506
Glycodrupose	471	Populin	489	Thujin	506
Glycyrrhizinsäure u. Gly-		Primulin	489	Thujetin	507
cyrrhizin	471	Propaescinsäure	489	Thujingenin	507
Gratiolin	472	Propetin	489	Thurpetin	507
Gratiolin	473	Queraescitrin	490	Thurpetinsäure	507
Guajacolglycosid	473	Quercitrin	490	Thurpetolsäure	507
Hederaglycosid	473	Tetrabromquercitrin	491	Urechitin	507

- Urechitoxin 507
 Vaccinin 507
 Valdivin 507
 Vincetoxin 508
 Violaquecitrin 508
 Xanthorhamnin 508
 Acetyl-xanthorhamnin 509
 Khamnetin 509
 Dibromhamnetin 510
 Dimethyl 510
 Diacethyl 510
 Dibenzoyl 510
 Xanthostrumarin 510
 Xylostein 510
- Glyoxaline** 511
 Constitution d. Glyoxaline 512
 Nomenclatur d. Glyoxaline 513
 Glyoxalin 514
 Glyoxalinsilber 516
 Tribromglyoxalin 516
 Alkylderivate d. Glyoxalins 516
 Methylglyoxalin 516
 Dimethylglyoxalinjodid 517
 Chlor-Methylglyoxalin 517
 Chlor-Dimethylglyoxalin-
 jodid 517
 Tribrom-Methylglyoxalin 518
 Aethylglyoxalin 518
 Methyläthylglyoxalinjodid 518
 Diäthylglyoxalinbromid 518
 Tribrom-Aethylglyoxalin 518
 Propylglyoxalin 518
 Amylglyoxalin 518
 Benzylglyoxalin 518
 Homologe des Glyoxalins 519
 Glyoxaläthylin 519
 Tribromglyoxaläthylin 519
 Methylglyoxaläthylin 519
 Aethylglyoxaläthylin 520
 Glyoxaläthylinäthylmethyl-
 jodid 520
 Chlor-Aethylglyoxaläthylin 520
 Bromchlor-Aethylglyoxal-
 äthylin-Dibromid 521
 Brom-Aethylglyoxaläthylin 521
 Diäthylidiglyoxaläthylin 522
 Propylglyoxaläthylin 522
 Glyoxalpropylin 522
 Methylglyoxalpropylin 522
 Aethylglyoxalpropylin 522
 Propylglyoxalpropylin 522
 Glyoxalisobutylin 522
 Glyoxalisoamylin 523
 Dibromglyoxalisoamylin 523
 Methylglyoxalisoamylin 523
 Aethylglyoxalisoamylin 523
 Propylglyoxalisoamylin 523
 Isobutylglyoxalisoamylin 523
 Isoamylyglyoxalisoamylin 523
 Glyoxalönanthylin 524
 Glycosin 524
- Gold** 525
 Vorkommen 526
 Gewinnung des Goldes 529
 Waschprocess 529
 Amalgamation 530
- Schmelzprocess 532
 Gewinnung auf nassem
 Wege 532
 Goldscheideung 532
 Eigenschaften 534
 Vergoldung 535
 Goldlegirungen 536
 Goldoxydul 537
 Goldoxyd 537
 Goldhydroxyd 538
 Kaliumaurat 538
 Goldoxydammoniak 538
 Golddisulfid 539
 Natriumaurorsulfid 539
 Selengold 539
 Phosphorgold 539
 Goldchlorür 540
 Golddichlorid 540
 Goldchlorid 540
 Chlorwasserstoffgoldchlor-
 rid 540
 Kaliumaurichlorid 540
 Natriumaurichlorid 541
 Ammoniumaurichlorid 541
 Goldbromür 541
 Golddibromid 541
 Goldbromid 541
 Bromwasserstoff-Goldbrom-
 mid 542
 Goldjodür 542
 Goldjodid 542
 Natriumaurorsulfit 542
 Ammoniumaurammonium-
 sulfit 543
 Natriumaurthiosulfat 543
 Erkennung der Goldver-
 bindungen 543
 Bestimmung u. Trennung
 des Goldes 544
 Probirmethoden 545
- Guanidin** 547
 Chlor-Guanidin 551
 Brom-Guanidin 551
 Cyan-Guanidin 551
 Nitroso-Guanidin 551
 Oxy-Guanidin 551
 Methyl-Guanidin 551
 Dimethyl-Guanidin 551
 Triäthyl-Guanidin 552
 Phenyl-Guanidin 552
 Aethylallyl-Guanidin 552
 Diphenyl-Guanidin 552
 Melanoimid 553
 Dichloridiphenylguanidin 553
 Dibromdiphenylguanidin 554
 Dijoddiphenylguanidin 554
 Nitroso diphenylguanidin 554
 m-Dinitrodiphenylguanidin 554
 Aethylidiphenylguanidin 554
 α -Triphenylguanidin 554
 Tri-p-Chlortriphenylguani-
 din 555
 α -Tri-p-Jodtriphenylguani-
 din 555
 α -Triphenylguanidincyanid 555
 Nitrotriphenylguanidin 555
 α -Diacetyltriphenylguanidin 556
- α -Dibenzoyltriphenylguani-
 din 556
 α -Oxalyltriphenylguanidin 556
 β -Triphenylguanidin 556
 β -Triphenylguanidincyanid 556
 Isotriphenylguanidin 557
 Tribromisotriphenylguani-
 din 557
 Tetraphenylguanidin 557
 o-Ditolyguanidin 557
 o-Dicyanditolyguanidin 557
 β -Phenyl-di-o-Tolyguanidin-
 cyanid 557
 o-Ditolyloxalylguanidin 558
 Tri-o-tolyguanidin 558
 α -o-Tritolyguanidincyanid 558
 o-Tritolyloxalylguanidin 558
 p-Ditolyguanidin 558
 p-Ditolyguanidincyanid 558
 p-Dinitroditolyguanidin 558
 p-Oxalyliditolyguanidin 559
 β -Phenyl- β -p-ditolyguani-
 dincyanid 559
 Diphenyltolyguanidin 559
 Tritolyguanidin 559
 β -Dicyan-p-tritolyguanidin 559
 Dibenzylguanidin 559
 m-Dixylguanidin 560
 Dimesitylguanidin 560
 Trimesitylguanidin 560
 Guanamine 560
 Formoguanamin 561
 Acetoguanamin 561
 Acetoguanid 562
 Acetoguanamid 562
 Dichloracetoguanamidin 562
 Tribromacetoguanamidin 562
 Propylenguanamin 562
 Isopropylenguanamin 563
 Butylenguanamin 563
 Butylenguanamid 563
 Amylenguanamin 563
 Diguanid 563
 Guanidinmonokohlensäure-
 ester 563
 Guanidindikohlensäureester 563
 Guanidinessigsäure-Glyko-
 cyamin 564
 Glycocyamidin 564
 Methylguanidinessigsäure-
 Kreatin 564
 Kreatinin, Methylglycocya-
 midin 565
 Nitrosokreatinin 567
 α -Guanidinpropionsäure, Ala-
 kreatin 567
 α -Alakreatinin 567
 β -Guanidincarbonsäure 567
 Homokreatin, α -Methylgua-
 nidinpropionsäure 568
 Glycolylmethylguanidin 568
 Tauglycocyamin 568
 Benzglycocyamin, Guanidin-
 benzoesäure 568
 Benzglycocyamidin 569
 α -Benzkreatin 569
 α -Benzkreatinin 569

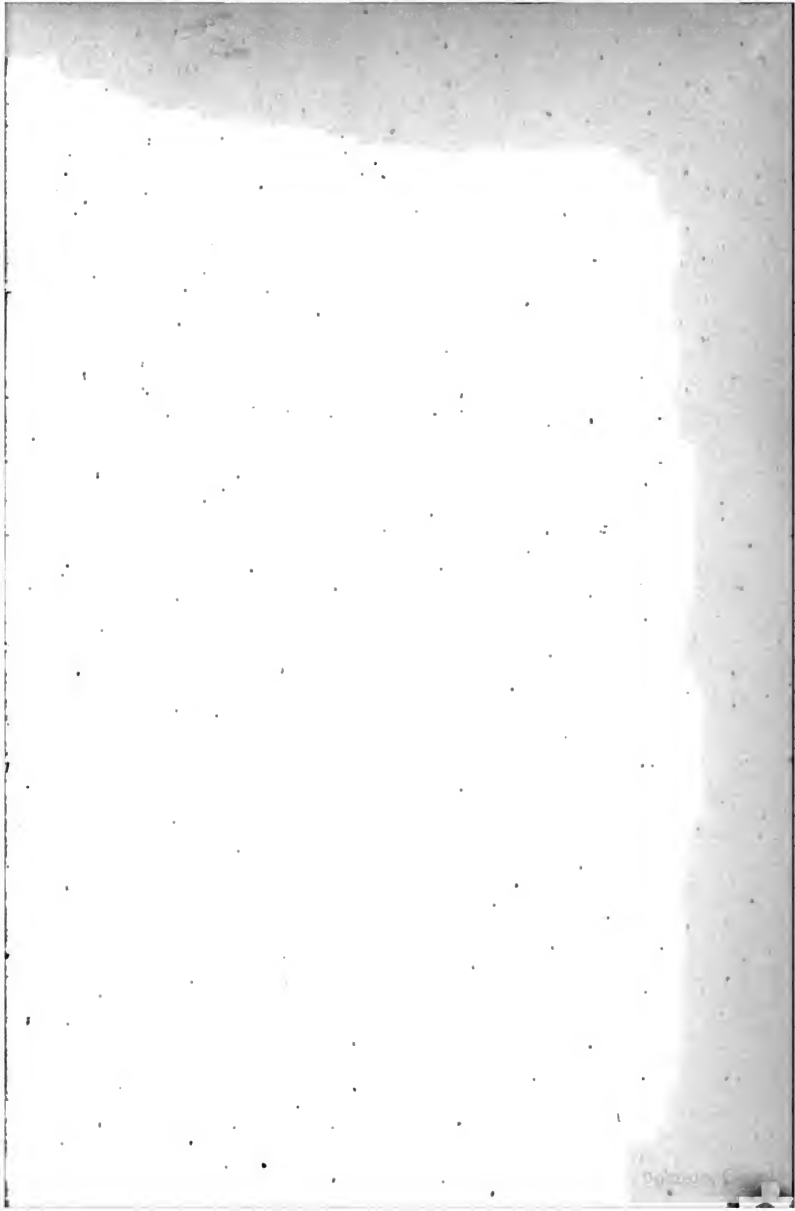
β -Benzkreatinin	569	Heteroxanthin	584	Brenzcatechinschwefelsäure	590
Phenylbenzglycoyamin	570	Kreatinin	584	Kynurensäure	590
Guanidindibenzoesäure	570	Oxalsäure	585	Urobilin	591
Harn	571	Oxalursäure	585	Thierisches Gummi	592
Physikalische Eigenschaften		Glycerinphosphorsäure	586	Pepsin	592
u. Verhalten zu Reagentien	573	Hippursäure	586	Anorganische Bestandtheile	593
Chemische Bestandtheile	575	Phenacetursäure	587	Abnorme Bestandtheile	598
Harnstoff	576	Indoxylschwefelsäure	588	Urorubrohämatin	599
Harnsäure	582	Skatoxylschwefelsäure	589	Urofuscöhämatin	599
Xanthinkörper	583	Phenolschwefelsäure	589	Urocansäure	599
Paraxanthin	583	Kresolschwefelsäure	590	Uebergang heterogener Ver-	
		Hydrochinonschwefelsäure	590	bindungen in den Harn	601

Druckfehlerverzeichnis.

- Bd. I. Seite 114 Zeile 18 v. u. statt »KOLBE, J. 20, pag. 49—113« lies »KOLBE, J. 19, pag. 69—114«.
- „ 352 „ 15 v. o. statt »120« liess »220«.
- Bd. II. „ 553 „ 24 v. o. statt » α -Oxychinolinsäure« lies » α Oxycinchoninsäure«.
- „ 566 „ 16 v. u. statt »Chinolin« lies »Chinaldin«.
- „ 588 „ 4 v. o. statt » $C_9H_5CH_2COOH$ « lies » $C_9H_5NCH_2COOH$ «.
- „ 651 Register 3: Reihe, Zeile 12 v. o. statt »Adipinsäure« lies »Adipinsäure-Benzylester«.
- „ 651 „ „ „ 13 v. o. statt »Oxaminsäure« lies »Oxaminsäure-Benzylester«.
- „ 651 „ „ „ 14 v. o. statt »Carbaminsäure« lies »Carbaminsäure-Benzylester«.
- „ 651 „ „ „ 15 v. o. statt »Orthoameisensäure« lies »Orthoameisensäure-Benzylester«.
- Bd. III. „ 39 Zeile 15 v. u. statt »Citronsäureanhydrid« lies »Citraconsäureanhydrid«.
- „ 396 „ 6 v. u. statt »Antimonchlorid, $SbCl_3$, zerfällt in $SbCl_3 + Cl_2$ « lies »Phosphorchlorid, PCl_3 , zerfällt in $PCl_3 + Cl_2$ «.
- „ 396 „ 5 v. u. statt »Bei niederen Drucken ρ « lies »Bei Partialdrucken ρ «.
- „ 561 „ 11 v. o. vor HERTH (96) einzuschalten: »E. SALKOWSKI, VIRCHOW'S Archiv 81, pag. 552«.
- „ 650 Register 3: Reihe, Zeile 3 v. u. statt »Durnylbenzoesäure« lies »Duruybenzoesäure«.
- „ 651 „ 2 „ „ 26 v. u. statt »Apatit« lies »Apatit«.
- Bd. IV. „ 76 Zeile 18 v. u. statt »Diäthylsafranin« lies »Diäthylphenosafranin«.
- „ 141 „ 4 v. o. statt »nun« lies »man«.
- „ 241 „ 8 v. u. statt »Aethylpyrrol« lies »Aethylpyrrol«.
- „ 414 „ 15 v. u. statt » α -Hydrozimmtsäure« lies » α -Hydroxyzimmtsäure«.
- „ 414 „ 18 v. u. statt » β -Hydrozimmtsäure« lies » β -Hydroxyzimmtsäure«.
- „ 558 „ 8 v. u. statt »Ditolyguanidincyanid« lies »Ditolyguanidincyanid«.
- „ 562 „ 14 v. u. statt »Tribromacetoguanamin« lies »Tribromacetoguanamidin«.

Durch Verschiebung des Satzes sind in Bd. IV auf Seite 315 4 Zeilen unendlich geworden und geben wir dieselben (Zeile 36 bis Zeile 39 v. o.) in richtiger Form an dieser Stelle nochmals: dieselbe in der Kälte mit galliumfreiem Zink. Man filtrirt, während die Wasserstoff-Entwicklung noch stark im Gange ist. Die Lösung wird dann mit Zink gekocht, bis die weisse Trübung eintritt. Dieser Niederschlag wird gewaschen und in Salzsäure gelöst. Die Lösung wird stark concentrirt und im Spectro-

BRESLAU,
Eduard Trewendt's Buchdruckerei (Setzerinnenschule.)



Physical
Sciences

QD5
.L2
Bd. 4



A0000004072447





A000004Q72447