



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

LANE MEDICAL LIBRARY STAMFORD
C31 .Q67 v.2 STOR
Lehrbuch der organischen Chemie für den



24503309068

LANE

MEDICAL



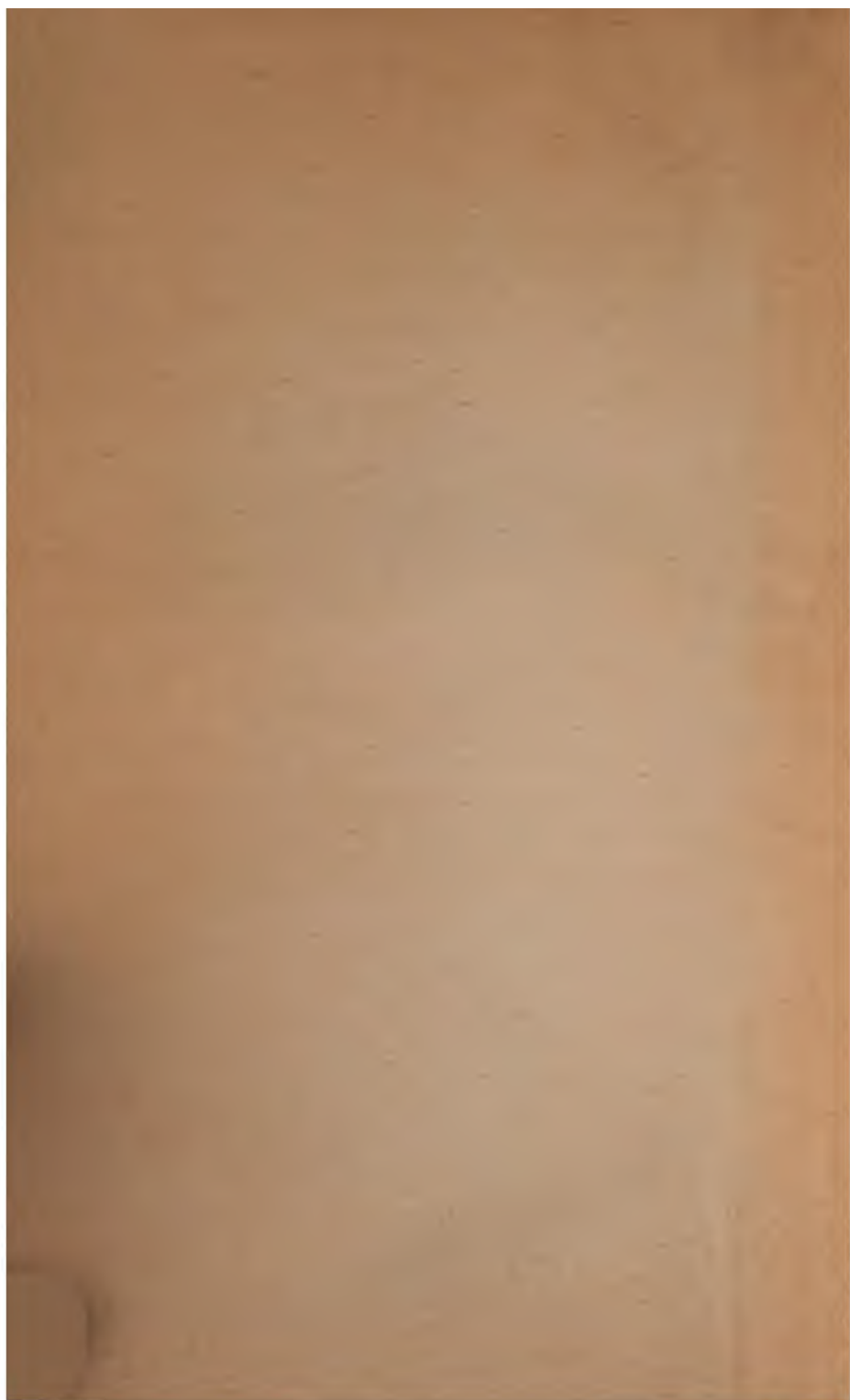
LIBRARY

Gift

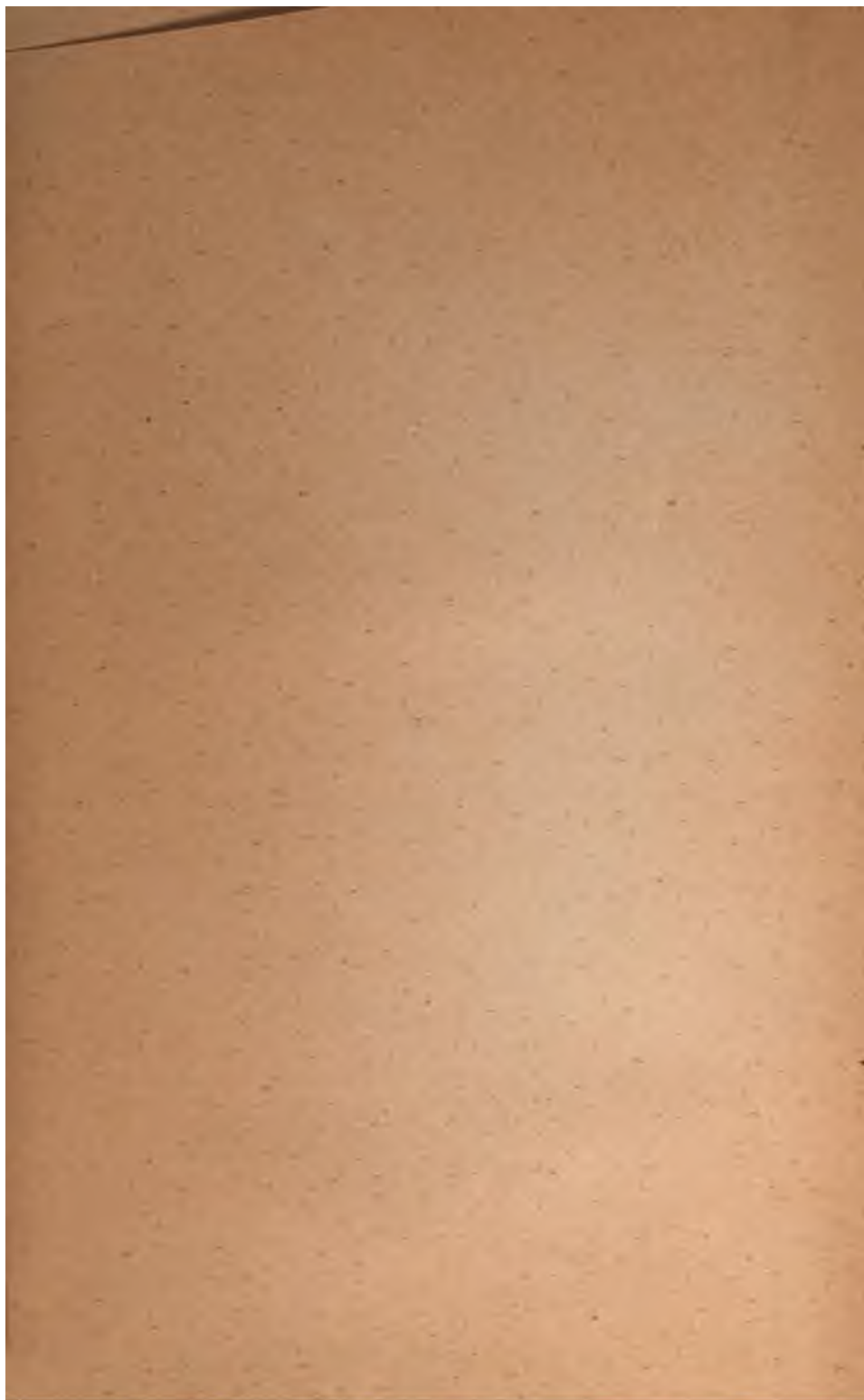
Dr. Oscar J. Mayer

AMERICAN BOOK COMPANY









GEHRENDT

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

LEHRBUCH
DER
C H E M I E

FÜR DEN UNTERRICHT

AUF

UNIVERSITÄTEN, TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN
UND FÜR DAS SELBSTSTUDIUM

BEARBEITET

VON

DR. E. F. V. GORUP-BESANEZ,
ordentlicher Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der
Universität zu Erlangen.

IN DREI BÄNDEN.

ZWEITER BAND:

ORGANISCHE CHEMIE.

FÜNFTE,

AUF GRUNDLAGE DER NEUEREN THEORIEN

VOLLSTÄNDIG

UMGEARBEITETE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1876.

14

LEHRBUCH
DER
ORGANISCHEN CHEMIE

FÜR DEN UNTERRICHT

AUF

UNIVERSITÄTEN, TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN
UND FÜR DAS SELBSTSTUDIUM

BEARBEITET

VON

DR. E. F. V. GORUP-BESANEZ,
ordentlicher Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der
Universität zu Erlangen.

— — —

F Ü N F T E,
AUF GRUNDLAGE DER NEUEREN THEORIEN
VOLLSTÄNDIG
UMGEARBEITETE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

—
MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1876.

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache,
sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

MAASGAL 1951

G67
V.2
1876

DEM NESTOR UND VORBILDE
DEUTSCHER CHEMIKER
FRIEDRICH WÖHLER

ALS ERNEUTES ZEICHEN

HOHER VEREHRUNG UND INNIGSTER DANKBARKEIT

ZUGEEIGNET

VOM VERFASSER.

74924



VORWORT ZUR VIERTEN AUFLAGE.

Wenn ein Gebäude dem Bedürfnisse nicht mehr genügt, so pflegt man zunächst durch Anbau zu helfen. Früher oder später kömmt man aber zur Ueberzeugung, dass gründliche Hebung der vorhandenen Mängel nur von einem Neubau zu erwarten ist. Nicht anders verhält es sich mit den Auflagen von Lehrbüchern solcher Doctrinen, welche in rascher Entwicklung begriffen sind. Für welche Doctrin gälte dies aber in höherem Grade, wie für die organische Chemie? Ich habe nicht gezögert, diesen Weg einzuschlagen, als ich ihn für an der Zeit hielt, und glaube ohne Widerspruch zu befürchten, die vorliegende vierte Auflage meiner organischen Chemie als ein völlig neues Buch bezeichnen zu dürfen. Dass der Neubearbeitung die atomistisch-moleculare Theorie und die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs zu Grunde gelegt wurde, wird wohl kaum einer Rechtfertigung bedürfen. Mag man der sogenannten modernen Chemie noch so wenig sympathisch gegenüber stehen, mag man ihre dogmatische Einseitigkeit beklagen, immer wird man zugeben dürfen, dass sie ein Entwicklungsstadium unserer Wissenschaft ist, welches durchgemacht werden, dass sie ein Factor ist, mit welchem man rechnen muss. Ist sie auch sicherlich nicht die volle Wahrheit, und thut sie hie und da Thatsachen Zwang an, so liegen ihr doch, dieses muss anerkannt werden, Ideen zu Grunde, die sich als fruchtbringend legitimirt haben. Je schwankender aber gewisse Grundlagen der neueren Theorien sind, um so nothwendiger erscheint es, neben ihren Lichtseiten auch ihre Schattenseiten und die mancherlei Bedenken, welche sie herausfordern, nicht zu verschweigen, sowie auf ihre Genesis zurückzugehen. Das biblische: „im Anfang war das Wort“ durch: „im Anfang war die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs“ zu parodiren, wie es hie und da geschieht, halte ich weder für geschmackvoll noch für zweckentsprechend. Ich betrachte es

als eine der Lichtseiten der modernen Chemie, dass sie aus dem Bestreben hervorgegangen ist, an das Vorhandene anknüpfend dieses tiefer zu begründen. Sie kann daher auch nur im Zusammenhange mit den älteren Entwicklungsstadien richtig verstanden und gewürdigt werden.

Diese Gesichtspunkte, die mich bei der Bearbeitung der vorliegenden Auflage leiteten, in Kürze darzulegen, war mir Bedürfniss. In der Auswahl des Gebotenen und in der Art der Darstellung folgte ich denselben Grundsätzen, die bei den früheren Auflagen mein Leitstern waren. Die sogenannten Structurformeln habe ich überall, wo es nöthig schien, vorangestellt, doch habe ich mich durch den Umstand, dass die typischen Formeln nicht mehr „modern“ sind, nicht abhalten lassen, sie da zu benutzen, wo sie sich, wie dieses bei Umsetzungsgleichungen häufig der Fall ist, durch gedrängtere Kürze und grössere Uebersichtlichkeit empfehlen.

Erlangen, im October 1872.

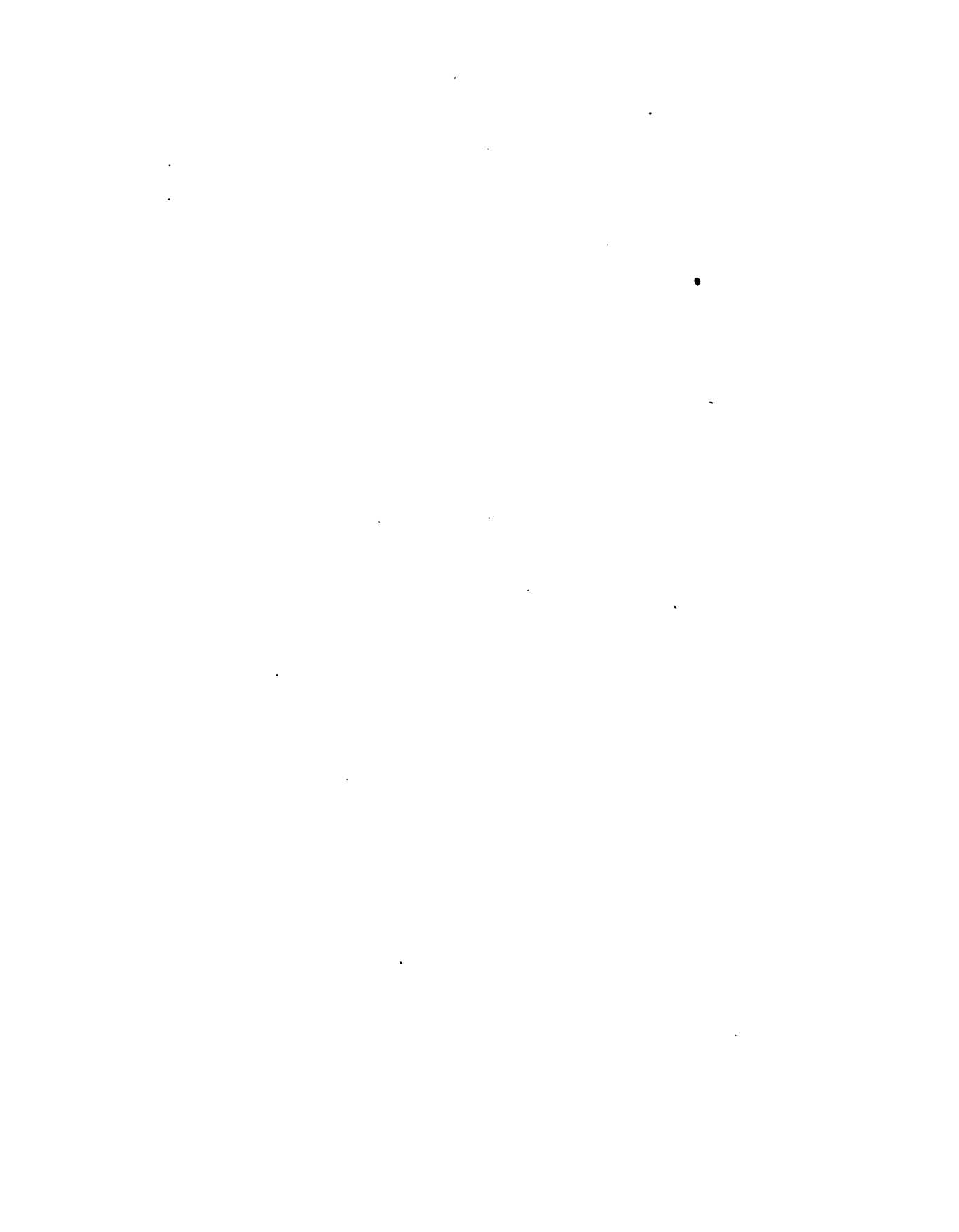
Der Verfasser.

VORWORT ZUR FÜNFTEN AUFLAGE.

Bei der Bearbeitung der nun vorliegenden neuen Auflage meines Lehrbuches der organischen Chemie habe ich mich von denselben Grundsätzen leiten lassen, wie bei den früheren. Die älteren Verbindungsgewichte habe ich diessmal auch in der Einleitung über Bord geworfen und die systematische Darstellung ausschliesslich auf der Grundlage der nun herrschenden Theorien aufgebaut. Dass ich in der aromatischen „Stellungsfrage“ in einem für Anfänger bestimmten Lehrbuche Stellung nicht genommen, werden mir wohl nüchterne Fachgenossen kaum übel nehmen. Die neuere Literatur habe ich überall da berücksichtigt, wo es mir der Wichtigkeit der neuermittelten Thatsachen und der gegebenen Begründung derselben halber gerathen schien. Die leider so üppig wuchernden „vorläufigen Mittheilungen“ dagegen habe ich unberücksichtigt gelassen. So sehr ich aber auch bemüht war, den ausserordentlichen wissenschaftlichen Zuwachs der letzten Jahre durch succincte Darstellung ohne übermässige Anschwellung des Volumens des Buches einzufügen, so war doch eine Vergrösserung seines Umfanges um einige Bogen nicht zu vermeiden.

Erlangen, im Mai 1875.

Der Verfasser.



Inhaltsverzeichniss.

	Seite		Seite
Einleitung	1	Einwirkung des Sauerstoffs	46
Bestandtheile der organischen Verbindungen und Gruppierung derselben	3	" des Chlors, Broms und Jods	47
Constitution der organischen Verbindungen	—	" der Salpetersäure	—
Theorie der organischen Radicale	6	" der salpetrigen Säure	48
Lehre von der Substitution	12	" der Schwefelsäure	—
Theorie der Typen von Williamson und Gerhardt	15	" der Phosphorsäure	49
Theorie der chemischen Structur oder Atomverkettung	25	" des Phosphorchlorides	—
Homologe und heterologe Reihen	37	" des Jodphosphoniums	—
Physikalische Verhältnisse organischer Verbindungen	39	" des Wasserstoffs <i>in statu nascendi</i>	—
1. Siedepunktregelrnessigkeiten homologer Verbindungen	—	" des Schwefelwasserstoffs	50
2. Volumenverhältnisse organischer Verbindungen	40	" des Jodwasserstoffs	—
a. Specifische Volumina organischer Gase und Dämpfe	—	" der unterchlorigen und chlorigen Säure	—
b. Specifisches Volumen flüssiger organischer Verbindungen	42	" der Alkalimetalle und des Zinks	—
3. Optisches Verhalten der organischen Verbindungen	43	" der kaustischen Alkalien	51
4. Sonstige physikalische Charaktere organischer Verbindungen	44	" des Ammoniaks	—
Gesetzmässigkeiten in der Einwirkung chemisch wirksamer Stoffe auf organische Verbindungen	45	" der Wärme	—
		" des Lichtes	52
		" des Stromes	—
		Spontane Zersetzung organischer Stoffe	—
		Synthese organischer Verbindungen	55
		Analyse organischer Verbindungen	56
		Qualitative Elementaranalyse	—
		Quantitative Elementaranalyse	59
		Ableitung der Formeln und der Moleculargewichte aus den Analysen	65

Specieller Theil.

Erster Abschnitt.		Seite
	Seite	
Einwerthige Alkohole und ihre Derivate	68	Melissinsäure 190
I. Einwerthige Alkohole der Formel $C_n H_{2n+1} OH$ u. ihre Derivate	70	b. Anhydride 191
Allgemeine Charakteristik der Alkoholderivate, welche das unversehrte Alkoholradical enthalten	74	c. Aldehyde 195
Methylreihe	81	d. Ketone 206
Aethylreihe	103	e. Säurechloride, Bromide und Jodide 213
Propylreihe	126	f. Amide 215
Butylreihe	132	g. Amidosäuren 219
Amylreihe	137	Anhang: Wachsarten 226
Hexylreihe	142	B. Einwerthige einbasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_2$.
Heptylreihe	143	Wasserstoffärmere fette Säuren
Octylreihe	145	Acrylsäure 230
Nonylreihe	146	Crotonsäuren 233
Höhere Kohlenwasserstoffe und ihre Alkohole	147	Angelicasäure 235
II. Den einwerthigen Alkoholen der Formel $C_n H_{2n+1} HO$ entsprechende einwerthige einbasische Säuren	149	Pyroterebinsäure —
A. Fette Säuren der Formel $C_n H_{2n} O_2$ und ihre Derivate	—	Brenzterebinsäure 236
a. Säuren	151	Hypogaeasäure 237
Ameisensäure	156	Oelsäure 238
Essigsäure	159	Erucasäure 239
Propionsäure	169	C. Einwerthige, einbasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-4} O_2$
Buttersäuren	173	Butyrolsäure 241
1. Normale Buttersäure	—	Sorbinsäure —
2. Isobuttersäure	177	Palmitolsäure —
Valeriansäuren	178	Stearolsäure 242
1. Normale Valeriansäure	179	Behenolsäure —
2. Gewöhnliche Valeriansäure	—	
3. Trimethylelessigsäure	181	Zweiter Abschnitt.
Capronsäuren	—	Zweiwerthige Alkohole der Formel $C_n H_{2n+2} O_2$ und ihre Derivate
1. Normale Capronsäure	—	Methylenreihe 243
2. Gewöhnliche Capronsäure	182	Aethylenreihe 249
3. Dimethyläthylelessigsäure	183	Propylenreihe 264
4. Isocapronsäure	—	Butylenreihe 267
Heptylsäuren	184	Amylenreihe 269
1. Normale Heptylsäure	—	Den zweiwerthigen Alkoholen der Formel $C_n H_{2n+2} O_2$ entsprechende Säuren.
2. Isoenanthylsäure	185	A. Zweiwerthige einbasische Säuren der Formel $C_n H_{2n} O_3$.
Octylsäuren	—	Milchsäurereihe 271
Pelargonsäure	186	Glycolsäure 276
Caprinsäure	—	Milchsäuren 279
Laurinsäure	187	1. Aethylidenmilchsäure —
Myristinsäure	—	2. Paramilchsäure 285
Palmitinsäure	188	3. Aethylenmilchsäure —
Stearinsäure	189	4. Hydracrylsäure 286
Cerotinsäure	190	

Inhaltsverzeichniss.

XIII

	Seite		Seite
Oxybuttersäuren	289	I. Triglyceride	354
Oxyvaleriansäuren	291	II. Mono- und Diglyceride	356
Oxycaprinsäuren	292	Natürlich vorkommende Triglyce-	
Oxyoctylsäuren	—	ride	357
		Seifen und Pflaster	359
B. Zweiwertlige einbasische Säuren		Aethersäuren des Glycerins	361
der Formel $C_n H_{2n-2} O_3$	293	Haloidäther des Glycerins	362
		Mercaptane des Glycerins	365
C. Zweiwertlige zweibasische Säuren		Glycerinsulfonsäuren	366
der Formel $C_n H_{2n-2} O_4$.		Dem Glycerin entsprechende	
		Säuren	367
Oxalsäurereihe	294	Glycerinsäure	368
Oxalsäure	297	Allylverbindungen	369
Malonsäure	304	Diallylverbindungen	371
Bernsteinsäuren	306		
1. Aethylenbernsteinsäure	307	Vierter Abschnitt.	
2. Aethylidenbernsteinsäure	314	Polyvalente Alkohole und ihre	
Brenzweinsäuren	—	Derivate.	
Adipinsäure	317	Vierwerthige Alkohole	373
Pimelinsäure, Suberinsäure,		Propargylverbindungen	375
Azelainsäure, Sebacinsäure,		Erythrit	377
Brassylsäure, Roccellsäure	318	Erythritsäure	378
		Sechswerthige Alkohole	—
D. Zweiwertlige Säuren der Formel		Mannit	—
$C_n H_{2n-4} O_4$.		Dulcit	380
Fumarsäure und Maleinsäure	321	Sorbit, Quercit, Pinit, Isodulcit,	
Itaconsäure, Citraconsäure,		Hesperidinzucker	381
Mesaconsäure, Paraconsäure	323	Kohlehydrate	—
Anhang	325	I. Traubenzuckergruppe	382
		II. Rohrzuckergruppe	389
E. Dreiwertlige zweibasische Säuren		III. Cellulosegruppe	394
der Formel $C_n H_{2n-2} O_5$.		Zu den polyvalenten Alkoholen in	
Oxysäuren der Oxalsäurereihe	326	näherer Beziehung stehende	
Oxymalonsäure	327	Säuren	404
Oxybernsteinsäure (Aepfel-		Erythroglucinsäure	—
säure)	328	Levulinsäure	—
Anhang	333	Aposorbinsäure	—
		Gluconsäure	405
F. Vierwerthige zweibasische Säuren		Dextronsäure	—
der Formel $C_n H_{2n-2} O_6$.		Mannitsäure	—
Weinsäure. Dioxybernstein-		Lactonsäure	—
säure	334	Zuckersäure	—
Weinsaure Doppelsalze	337	Schleimsäure	406
Anhang	342	Pyroschleimsäure	—
Citronensäure	343	Isodulcitsäure	407
Aconitsäure	344	Anhang	408
		Chelidonsäure, Mekonsäure	—
Dritter Abschnitt.			
Dreiwertlige Alkohole und ihre		Fünfter Abschnitt.	
Derivate	347	Cyanverbindungen	410
Glycerin	348	Cyanwasserstoffsäure	412
Glyceride	352	Cyanide der einwerthigen Alkohol-	
		radicale. Nitrile und Carbyl-	
		amine	419
		Cyanide mehrwerthiger Alkohol-	
		radicale, Cyanhydrine	423-

	Seite		Seite
Chloride, Bromide, Jodide und		Cystin	475
Cyanide des Cyans	423	Kynurensäure	—
Cyan säuren	424		
Polymere der Cyansäuren	427	Sechster Abschnitt.	
Sulfoderivate des Cyans	428	Aromatische Verbindungen	477
Sulfocyansäure	—	Benzol	478
Ester der Sulfocyansäure	429		
I. Eigentliche Sulfocyansäure-		Erste Gruppe.	
ester	430	Derivate des Benzols und der ihm	
II. Senföle	—	homologen Kohlenwasserstoffe	479
Selenderivate des Cyans	434	1. Benzolgruppe	485
Amidoderivate des Cyans	435	Benzol	—
Nitroderivate des Cyans	436	Chlor-, Brom-, Jod- und Fluor-	
Knallsäure	—	substitutionsderivate des	
Fulminursäure	437	Benzols	—
Carbonylderivate des Cyans	438	Additionsproducte	486
Polymere Cyankohlensäurederivate	439	Nitroderivate des Benzols	487
Metallo cyanverbindungen	440	Amidoderivate des Benzols	488
Ferrocyanverbindungen	—	Azo- und Diazoderivate des Ben-	
Ferridcyanverbindungen	442	zols	490
Platincy anverbindungen	444	Sulfonsäuren des Benzols	493
Nitroprussidverbindungen	445	Hydroxylderivate des Benzols	494
Zu den Cyanverbindungen in näherer		Oxybenzole	—
Beziehung stehende Carbonyl-		Monoxybenzol	496
und Sulfocarbonylverbindungen	446	Bioxybenzole	499
I. Carbonylverbindungen	—	Trioxybenzole	502
Carbonylchlorür	—	Chinone des Benzols	503
Harnstoff	447	Phenochinone	505
Zusammengesetzte Harnstoffe	450	Sulfoderivate des Benzols	—
Carbaminsäure	453	Phosphorderivate des Benzols	506
Allophansäure	454	Siliciumderivate des Benzols	508
II. Sulfocarbonylverbindungen	455	Cyan-, Carbonyl- und Sulfocarbonyl-	
Sulfocarbamid	—	derivate, Ureide des Benzols	—
Sulfocarbaminsäure	457	Metallerivate des Benzols	512
Xanthogensäure	458	2. Homologe des Benzols. Methylirte	
		Benzole und ihre	
		Derivate	—
Harnsäuregruppe.		Toluol	515
Harnsäure	—	Chlor-, Brom- etc. Substitutions-	
Ureide	466	producte des Toluols	—
Isuret	467	Nitrosubstitutionsderivate des To-	
Guanidin	—	luols	516
Methylguanidin	468	Amidoderivate des Toluols	—
Glycocyanin	—	Sulfonsäuren des Toluols	517
Kreatin	—	Hydroxylderivate des Toluols	518
Alakreatin	469	Monoxytoluole	—
Glycolylguanidin	—	Bioxytoluole	519
Kreatinin	—	Chinone des Toluols	522
Alakreatinin	470	Xylole	—
Methylhydantoin	—	Hydroxylderivate der Xylole	523
Methylhydantoin säure	471	Monoxyxylole	—
Taurocarbaminsäure	—	Bioxyxylole	—
Xanthin	—	Chinone der Xylole	524
Hypoxanthin	472	Trimethylbenzole	—
Guanin	473	Tetramethylbenzole	525
Carnin	—		
Theobromin	474		
Caffein	—		

Inhaltsverzeichnis.

XV

	Seite		Seite
Zweite Gruppe.			
Dem Benzol nicht homologe substituierte Benzolkohlenwasserstoffe und ihre Derivate	526	Dreiwertige Dicarbonsäure . . .	588
Anhang	531	c. Aromatische Tricarbonsäuren	—
Anilin- und Phenolfarbstoffe	—	Säuren der Formel $C_9H_6O_6$	—
Derivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche aus Veränderungen der Seitenketten hervorgehen	537	d. Aromatische Tetracarbonsäuren	589
Aromatische Alkohole und aromatische Säuren	—	Säuren der Formel $C_{10}H_6O_8$	—
1. Aromatische Alkohole	—	e. Benzolhexacarbonsäure	590
a. Einwertige Alkohole	538	Weitere nicht näher studierte aromatische Säuren	591
b. Zweiwertige Alkohole	541	3. Aromatische Aldehyde und Ketone	593
c. Dreiwertige, aromatische Alkohole	—	a. Aldehyde	—
2. Aromatische Säuren	543	b. Ketone	599
a. Aromatische Monocarbonsäuren	547	Dritte Gruppe.	
I. Einwertige Monocarbonsäuren	—	Aromatische Kohlenwasserstoffe, welche den Benzolkern zwei- oder mehrere Male enthalten	602
Benzoësäure und ihre Derivate	548	Diphenyl und seine Derivate	—
Derivate der Benzoësäure	548	Diphenyl	—
Säuren der Formel $C_8H_6O_3$	554	Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{14}H_{14}$	606
" " " $C_9H_{10}O_3$	556	Naphtalin und seine Derivate	612
" " " $C_{10}H_{12}O_3$	558	Naphtalin	—
" " " $C_{11}H_{14}O_3$	559	Chlor- etc. Substitutionsderivate	613
Wasserstoffärmere Säuren	—	Nitroderivate	614
Säuren der Formel $C_9H_8O_3$	—	Amidoderivate	—
" " " $C_{11}H_{12}O_3$	562	Naphtalinsulfonsäuren	615
II. Zweiwertige Monocarbonsäuren	563	Phenole des Naphtalins	616
Säuren der Formel $C_7H_6O_3$	—	Chinone des Naphtalins	618
" " " $C_8H_8O_3$	569	Sulfoderivate	619
" " " $C_9H_{10}O_3$	570	Substituierte Naphtalinkohlenwasserstoffe	—
" " " $C_{11}H_{14}O_3$	573	Säuren des Naphtalins	621
Wasserstoffärmere zweiwertige Monocarbonsäuren der Formel $C_9H_8O_3$	—	Naphtalinmonocarbonsäuren	—
III. Dreiwertige Monocarbonsäuren	575	Oxynaphtoësäuren	622
Säuren der Formel $C_7H_6O_4$	—	Naphtalindicarbonsäuren	—
" " " $C_8H_8O_4$	577	Aldehyde und Ketone des Naphtalins	—
" " " $C_9H_{10}O_4$	578	Anthracen, Phenanthren und ihre Derivate	624
Wasserstoffärmere Säure der allgem. Formel $C_nH_{2n-10}O_4$	579	a. Anthracen	625
IV. Vierwertige Monocarbonsäuren	580	Derivate des Anthracens	—
Gallussäure	—	Chinone des Anthracens	626
V. Fünfwertige Monocarbonsäure	584	Säuren des Anthracens	632
Chinasäure	—	b. Phenanthren	—
b. Aromatische Dicarbonsäuren	—	Derivate des Phenanthrens	633
Zweiwertige Dicarbonsäuren	—	Pyren und seine Derivate	634
Säuren der Formel $C_8H_6O_4$	—	Chrysen und seine Derivate	—
" " " $C_9H_8O_4$	586	Reten, Idrialen	635
" " " $C_{10}H_{10}O_4$	587	Indigblau und seine Derivate	636
		Vierte Gruppe.	
		Terpene und Camphorarten	642
		a. Terpene	—
		1. Terpentinöl	643
		2. Terben	645
		3. Camphen	646
		4. Citren	—

XVI

Inhaltsverzeichnis.

	Seite		Seite
b. Camphorarten	646	Anhang.	
Anhang	652	Gallenstoffe	685
		1. Gallensäuren	—
		2. Cholesterin	690
		3. Gallenpigmente	691
Siebenter Abschnitt.			
Glykoside	654	Zehnter Abschnitt.	
A. Stickstofffreie Glykoside	655	Alkaloide	694
B. Stickstoffhaltige Glykoside	662	I. Flüchtige Alkaloide	695
Achter Abschnitt.		II. Nichtflüchtige Alkaloide	697
Krystallisierbare Bitterstoffe, Pig- mente etc.	666	Pyridin- und Chinolinbasen	713
Neunter Abschnitt.		Elfter Abschnitt.	
Harze	675	Albuminstoffe. Eiweisskörper	716
I. Balsame und Weichharze	677	A. Thierische Eiweisskörper	719
II. Hartharze	679	B. Pflanzliche Eiweisskörper	722
III. Schleimharze	682	Hämoglobin	724
		Albuminoide	726

EINLEITUNG.

Die chemischen Verbindungen, die wir im ersten Bande dieses Werkes abhandelten, werden anorganische genannt, weil sie sich vorzugsweise in der anorganischen Natur als Bestandtheile der Gesteinsarten, Mineralien, der Luft, des Wassers u. s. w. finden, oder weil sie aus anorganischen Materialien dargestellt werden. Diese Verbindungen sind jedoch keineswegs auf die anorganische Natur ausschliesslich beschränkt, denn mehrere davon sind auch Bestandtheile der Pflanzen und Thiere. Werden pflanzliche oder thierische Stoffe, wie z. B. Holz, Blut u. dgl., verbrannt, so bleiben ihre anorganischen Bestandtheile, weil sie unverbrennlich sind, als Asche zurück. Diese Asche beträgt aber bei den meisten derartigen Stoffen nur wenige Procente, der bei Weitem grössere Antheil derselben ist verbrennlich; er besteht aus organischen Verbindungen.

Organische
Verbindun-
gen.

Wodurch kennzeichnen sich organische Verbindungen?

Wenn wir organische d. h. pflanzliche oder thierische Stoffe in den Kreis chemischer Untersuchung ziehen, so finden wir, dass sich daraus durch Operationen, nicht unähnlich denjenigen, deren wir uns zur Isolirung anorganischer chemischer Verbindungen aus Gemengen bedienen, zahlreiche Körper darstellen lassen, die alle Merkmale chemischer Individuen an sich tragen.

Mit den anorganischen Verbindungen stimmen sie darin überein, dass sie ihre Bestandtheile, den allgemeinen stöchiometrischen Gesetzen folgend, in unveränderlichen relativen Gewichtsmengen enthalten; dass sie ferner durch ihre gegenseitige Einwirkung auf einander ebensowohl, als auch durch die Einwirkung anorganischer Reagentien Veränderungen und Umsetzungen erleiden, die sich auf die Affinitätsgesetze zurückführen lassen. So wie die anorganischen Verbindungen sind sie endlich theils krystallisirt, theils amorph, zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig, — viele sind wohlcharakterisirte Säuren, andere dagegen Salzbasen, wieder andere indifferent.

Auch die Grundstoffe, aus welchen derartige Verbindungen bestehen, sind keineswegs der organischen Natur eigenthümliche, denn sie treten auch als Bestandtheile der anorganischen Körper auf. So enthalten sie Wasserstoff, Sauerstoff, viele auch Stickstoff, einige Schwefel und Phosphor. Alle organischen Verbindungen ohne Ausnahme enthalten aber Kohlenstoff, und es ist ihre Verbrennlichkeit durch ihren Kohlen- und Wasserstoffgehalt bedingt. Da die wenigen Kohlenstoffverbindungen, welche bei den anorganischen Verbindungen abgehandelt zu werden pflegen: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas, ölbildendes Gas, Kohlen- sulfid, ohne dass dadurch irgend einer Thatsache Gewalt angethan würde, ebenso gut bei den organischen Verbindungen beschrieben werden können, so kann man den Kohlenstoff als das organische Element bezeichnen und die organischen Verbindungen als Kohlenstoffverbindungen, die organische Chemie aber als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen definiren.

Alle organi-
schen Ver-
bindungen
ohne Aus-
nahme ent-
halten
Kohlenstoff.

Viele organische Verbindungen sind Bestandtheile pflanzlicher und thierischer Organismen und hier unzweifelhaft Producte des Lebensprocesses; dass aber die Kraft, welche sie hier erzeugt, keine Kraft *sui generis* ist, wie man früher fälschlich glaubte, ergibt sich einfach daraus, dass wir zahlreiche derartige Verbindungen auch künstlich, d. h. in unseren Laboratorien mit allen ihren Eigenschaften darstellen können. Zahlreichere aber sind noch niemals als Bestandtheile von Pflanzen und Thieren aufgefunden, sondern das Product synthetischer oder analytischer Reactionen. Wir vermögen organische, d. h. Kohlenstoffverbindungen aus ihren Elementen aufzubauen, wir vermögen aber auch complexere organische Verbindungen durch die Einwirkung geeigneter chemischer Agentien in einfacher zusammengesetzte zu spalten, andere Elemente in sie einzuführen etc.

Eintheilung
der organi-
schen
Chemie.

Der Zweck der organischen Chemie als theoretische Wissenschaft ist kein anderer, wie jener der anorganischen Chemie, wie denn überhaupt die Scheidung der Chemie in eine anorganische und eine organische Chemie principiell in keiner Weise, sondern nur durch Zweckmässigkeitsrücksichten gerechtfertigt ist. Der Zweck ist hier wie dort, die Ermittlung der Gesetze, nach welchen die Affinitätswirkungen erfolgen. Da aber viele organische Verbindungen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere sind, hier durch den Lebensprocess erzeugt werden, und im Organismus vielfach in einander übergehen; da eine der wichtigsten vitalen Functionen: der Stoffwechsel, sich vielfach auf chemische Umsetzungen organischer Verbindungen zurückführen lässt: Umsetzungen, die häufig identisch sind, oder ähnlich mit denjenigen, die wir in diesen organischen Verbindungen in unseren Laboratorien hervorrufen können, so hat das Studium der im pflanzlichen und thierischen Organismus vorkommenden organischen Verbindungen und ihrer Metamorphosen ein bestimmtes physiologisches Interesse. Hieraus ergibt sich eine Eintheilung der angewandten organischen Chemie in Phytochemie oder

Pflanzenchemie und Zoochemie oder Thierchemie. Sie beide: die Phytochemie und Zoochemie, sind nothwendige Prämissen der physiologischen Chemie, deren Aufgabe es ist, die chemischen Metamorphosen des Stoffes in den lebenden Organismen zu verfolgen und nachzuweisen.

Bestandtheile der organischen Verbindungen und Gruppierung derselben.

Bestandtheile organischer Verbindungen im weiteren Sinne können alle Elemente sein. Dagegen hat man als Bestandtheile jener organischen Verbindungen, die man bisher in pflanzlichen und thierischen Organismen nachgewiesen hat, nur sechs Grundstoffe: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor aufgefunden.

Einige dieser organischen Verbindungen enthalten nur zwei dieser Grundstoffe, andere drei, wieder andere vier, noch andere fünf.

Constitution der organischen Verbindungen.

Bevor wir die Theorien, welche über die Constitution der organischen Verbindungen aufgestellt und zur Geltung gelangt sind, näher ins Auge fassen, erscheint es zweckmässig, den Begriff der Constitution chemischer Verbindungen überhaupt zu erörtern.

Was versteht man unter chemischer Constitution?

Die Chemiker sind bekanntlich übereingekommen, die durch die Analyse chemischer Verbindungen erhaltenen Resultate, insoferne die Analyse das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile feststellte, sohin eine quantitative war, nicht in procentischen Gewichtszahlen, sondern in sogenannten Formeln darzustellen, einem einfacheren Ausdrucke der quantitativen Zusammensetzung. Dieser einfachere Ausdruck wird durch die Anwendung der chemischen Symbole im Sinne der Atomgewichte ermöglicht.

Die Formeln sind empirische oder rationelle. Empirische nennen wir sie dann, wenn sie einfacher Ausdruck der Analysen und mithin alles Hypothesischen entkleidet sind; rationelle aber, wenn durch sie nicht nur das Resultat der Analyse, sondern unsere Anschauung auch darüber ausgedrückt werden soll, in welcher Weise wir uns die Elemente chemischer Verbindungen zu näheren Bestandtheilen derselben gruppirt denken, wobei uns zunächst ihr chemisches Verhalten, ihre Bildungs- und Umsetzungsweisen als Anhaltspunkte dienen. In diesem Sinne sprechen wir von chemischer Constitution, oder von chemischer Structur.

Es muss dabei hervorgehoben werden, dass bei allen Untersuchungen über die Constitution chemischer Verbindungen das Gebiet der reinen Thatsachen bereits überschritten und jenes der Hypothesen betreten

ist, und zwar nicht nur, wenn man von der Lagerung oder Gruppierung: der näheren Bindungsweise „der Atome“ einer chemischen Verbindung spricht, demnach die atomistische Theorie hereinbezieht, sondern wenn man überhaupt die näheren Bestandtheile, oder die Bindungsweise der Elemente in einer chemischen Verbindung discutirt.

Obgleich eine rationelle Formel immer schon eine gewisse Hypothese in sich schliesst, so kann man doch sagen, dass eine Verbindung, für die eine rationelle Formel nicht aufgestellt wurde und nicht gegeben werden kann, noch nicht studirt ist. Denn eine solche, wenn sie Werth hat, ist nicht aus rein willkürlicher Speculation, sondern stets aus der Kenntniss der Umsetzungen, Spaltungen und der Bildungsweisen der betreffenden Verbindung abgeleitet und giebt sonach, ganz abgesehen von ihrer absoluten Wahrheit, einen einfachen Ausdruck für das chemische Verhalten derselben.

Was die Constitution organischer Verbindungen, in der soeben erläuterten Bedeutung anbelangt, so ist bei der complexen Zusammensetzung derselben, und bei der Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungen und Spaltungen, der Verschiedenheit der Anschauung über ihre rationellen Formeln ein noch weit grösserer Spielraum gegeben, wie bei den anorganischen Verbindungen; andererseits aber kann man hier wo möglich noch weniger wie in der anorganischen Chemie die Frage über die chemische Constitution bei Seite schieben, denn die Zusammensetzung gewisser organischer Verbindungen nöthigt uns, eine verschiedene Gruppierung ihrer Elemente anzunehmen, und einen Ausdruck dafür zu suchen.

Es giebt nämlich zahlreiche organische Verbindungen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, dieselben Grundstoffe in gleichem Gewichtsverhältnisse enthalten, und für welche daher die gleiche empirische Formel abgeleitet werden kann, die aber demungeachtet in ihren Eigenschaften vollkommen von einander abweichen, die mit einem Worte total verschiedene Körper sind.

Isomerie.

Solche Verbindungen nennt man im Allgemeinen isomere (von *ἰσομερής*, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Hat man Gründe anzunehmen, dass derartige Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung insoferne verschiedene empirische Formeln besitzen, als ihre Moleculargewichte verschiedene, d. h. Multipla von einander sind, so

Polymerie.

nennt man sie polymer.

So besitzen z. B. Aldehyd und Essigäther die gleiche procentische Zusammensetzung, beide enthalten in 100 Theilen: 54.6 Gewichtstheile Kohlenstoff, 9.1 Gewichtstheile Wasserstoff und 36.3 Gewichtstheile Sauerstoff; für beide liesse sich die empirische Formel C_2H_4O ableiten. Allein aus dem Studium der beiden Körper ergibt sich, dass das Moleculargewicht des einen doppelt so gross ist, wie das des anderen, dass in einem Molecül des einen noch einmal so viel Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, wie in jenem des anderen. In

der That giebt man dem Aldehyd die empirische Formel $C_2 H_4 O$, dem Essigäther die Formel $C_4 H_8 O_2$. Diese beiden Körper sind polymer.

In allen Fällen aber, wo Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Polymerie bei gleich zusammengesetzten Körpern fehlen, wo auch ihr Moleculargewicht gleich gross angenommen werden muss, bleibt uns, wenn wir der Zusammensetzung einen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Verbindung zugestehen wollen, was als ein unabweisbares Postulat erscheint, nichts übrig, als anzunehmen, dass die näheren Bestandtheile der beiden Verbindungen verschiedene seien, dass sie von einander abweichende rationale Formeln besitzen. In vielen Fällen lässt sich dies in der That durch gewichtige Gründe stützen, und wir werden hierauf bei zahlreichen Gelegenheiten näher eingehen.

So sind das Ameisensaure Aethyl und das essigsäure Methyl zwei Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung, gleichem Moleculargewichte und demnach gleicher empirischer Formel. Ihr Verhalten lehrt aber, dass sie beide verschiedene nähere Bestandtheile besitzen.

Die Formel für beide Verbindungen ist empirisch $C_3 H_6 O_2$. Ihre rationale Formel aber kann folgendermaassen ausgedrückt werden:



Ameisensaures Aethyl

Essigsäures Methyl

d. h. die erstere Verbindung enthält die näheren Bestandtheile CHO (Formyl) und $C_2 H_5$ (Aethyl), die letztere die näheren Bestandtheile $C_2 H_3 O$ (Acetyl) und CH_3 (Methyl) an ein At. Sauerstoff gebunden. Mit dieser Anschauung stehen die Bildungs- und Umsetzungsweisen beider Verbindungen in völligem Einklange. Solche isomere Körper nennt man auch wohl metamere.

In dem obigen Beispiele kann ein Zweifel darüber, dass die chemische Constitution der beiden Verbindungen eine verschiedene ist, nicht bestehen, welche Verschiedenheit der Anschauung sich auch über den richtigen Ausdruck derselben geltend machen mag; in anderen Fällen fehlen aber alle und jede Anhaltspunkte für die Aufstellung rationaler Formeln, und es bleibt nun hier die Isomerie so lange unerklärt, bis solche Anhaltspunkte gewonnen sind. Gerade solche Fälle machen es am klarsten, dass wir einen Körper erst dann kennen, wenn wir eine rationale Formel für ihn aufzustellen vermögen, d. h. wenn wir über seine chemische Constitution eine bestimmte Anschauung gewonnen haben.

Der Ausdruck, welchen wir unseren Anschauungen über die Constitution chemischer Verbindungen geben, ist stets Ausfluss einer bestimmten Theorie: eines Systems. So lag allen früher ausschliesslich üblichen Formeln der anorganischen Chemie das dualistische System zu Grunde. Man dachte sich nämlich die Entstehung der chemischen Verbindungen immer als eine Art Paarung oder Copulation, entweder einfacher chemischer Individuen: der Grundstoffe, oder je zweier vereinigt

Den rat
nellen :
mein de
anorgani-
schen C
mie lag
das dua
sche Sy
zu Gru

ist, und zwar nicht nur, wenn man von der Lagerung oder Gruppierung der näheren Bindungsweise „der Atome“ einer chemischen Verbindung spricht, demnach die atomistische Theorie hereinbezieht, sondern wenn man überhaupt die näheren Bestandtheile, oder die Bindungsweise der Elemente in einer chemischen Verbindung discutirt.

Obgleich eine rationelle Formel immer schon eine gewisse Hypothese in sich schliesst, so kann man doch sagen, dass eine Verbindung für die eine rationelle Formel nicht aufgestellt wurde und nicht gegeben werden kann, noch nicht studirt ist. Denn eine solche, wenn sie Wert hat, ist nicht aus rein willkürlicher Speculation, sondern stets aus dem Kenntniss der Umsetzungen, Spaltungen und der Bildungsweisen der betreffenden Verbindung abgeleitet und giebt sonach, ganz abgesehen von ihrer absoluten Wahrheit, einen einfachen Ausdruck für das chemische Verhalten derselben.

Was die Constitution organischer Verbindungen, in der soeben erläuterten Bedeutung anbelangt, so ist bei der complexen Zusammensetzung derselben, und bei der Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungen und Spaltungen, der Verschiedenheit der Anschauung über ihre rationelle Formeln ein noch weit grösserer Spielraum gegeben, wie bei den anorganischen Verbindungen; andererseits aber kann man hier wo möglich noch weniger wie in der anorganischen Chemie die Frage über die chemische Constitution bei Seite schieben, denn die Zusammensetzung gewisser organischer Verbindungen nöthigt uns, eine verschiedene Gruppierung ihrer Elemente anzunehmen, und einen Ausdruck dafür zu suchen.

Es giebt nämlich zahlreiche organische Verbindungen, welche die selbe procentische Zusammensetzung besitzen, dieselben Grundstoffe in gleichem Gewichtsverhältnisse enthalten, und für welche daher die gleiche empirische Formel abgeleitet werden kann, die aber demungeachtet in ihren Eigenschaften vollkommen von einander abweichen, die man in einem Worte total verschiedene Körper sind.

Isomerie.

Solche Verbindungen nennt man im Allgemeinen *isomere* (von *ἰσομερής*, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Hat man Grund anzunehmen, dass derartige Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung insoferne verschiedene empirische Formeln besitzen, als ihre Moleculargewichte verschiedene, d. h. Multipla von einander sind, so

Polymerie.

nennt man sie *polymer*.

So besitzen z. B. Aldehyd und Essigäther die gleiche procentische Zusammensetzung, beide enthalten in 100 Theilen: 54.6 Gewichtstheile Kohlenstoff, 9.1 Gewichtstheile Wasserstoff und 36.3 Gewichtstheile Sauerstoff; für beide liesse sich die empirische Formel C_2H_4O ableiten. Allein aus dem Studium der beiden Körper ergibt sich, dass das Moleculargewicht des einen doppelt so gross ist, wie das des anderen, dass also in einem Molecul des einen noch einmal so viel Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, wie in jenem des anderen. I

der That giebt man dem Aldehyd die empirische Formel $C_2 H_4 O$, dem Essigäther die Formel $C_4 H_8 O_2$. Diese beiden Körper sind polymer.

In allen Fällen aber, wo Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Polymerie bei gleich zusammengesetzten Körpern fehlen, wo auch ihr Moleculargewicht gleich gross angenommen werden muss, bleibt uns, wenn wir der Zusammensetzung einen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Verbindung zugestehen wollen, was als ein unabweisbares Postulat erscheint, nichts übrig, als anzunehmen, dass die näheren Bestandtheile der beiden Verbindungen verschiedene seien, dass sie von einander abweichende rationelle Formeln besitzen. In vielen Fällen lässt sich dies in der That durch gewichtige Gründe stützen, und wir werden hierauf bei zahlreichen Gelegenheiten näher eingehen.

So sind das Ameisensaure Aethyl und das essigsäure Methyl zwei Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung, gleichem Moleculargewichte und demnach gleicher empirischer Formel. Ihr Verhalten lehrt aber, dass sie beide verschiedene nähere Bestandtheile besitzen.

Die Formel für beide Verbindungen ist empirisch $C_3 H_6 O_2$. Ihre ^{Meta}rationelle Formel aber kann folgendermaassen ausgedrückt werden:



Ameisensaures Aethyl

Essigsäures Methyl

d. h. die erstere Verbindung enthält die näheren Bestandtheile CHO (Formyl) und $C_2 H_5$ (Aethyl), die letztere die näheren Bestandtheile $C_2 H_3 O$ (Acetyl) und CH_3 (Methyl) an ein At. Sauerstoff gebunden. Mit dieser Anschauung stehen die Bildungs- und Umsetzungsweisen beider Verbindungen in völligem Einklange. Solche isomere Körper nennt man auch wohl metamere.

In dem obigen Beispiele kann ein Zweifel darüber, dass die chemische Constitution der beiden Verbindungen eine verschiedene ist, nicht bestehen, welche Verschiedenheit der Anschauung sich auch über den richtigen Ausdruck derselben geltend machen mag; in anderen Fällen fehlen aber alle und jede Anhaltspunkte für die Aufstellung rationaler Formeln, und es bleibt nun hier die Isomerie so lange unerklärt, bis solche Anhaltspunkte gewonnen sind. Gerade solche Fälle machen es am klarsten, dass wir einen Körper erst dann kennen, wenn wir eine rationelle Formel für ihn aufzustellen vermögen, d. h. wenn wir über seine chemische Constitution eine bestimmte Anschauung gewonnen haben.

Der Ausdruck, welchen wir unseren Anschauungen über die Constitution chemischer Verbindungen geben, ist stets Ausfluss einer bestimmten Theorie eines Systems. So lag allen früher ausschliesslich üblichen Formeln der anorganischen Chemie das dualistische System zu Grunde. Man dachte sich nämlich die Entstehung der chemischen Verbindungen immer als eine Art Paarung oder Copulation, entweder einfacher chemischer Individuen: der Grundstoffe, oder je zweier vereinigt-

Den rs
nellen
meln d
anorga
schen
mie lag
das du
sche Sj
zu Gru

ist, und zwar nicht nur, wenn man von der Lagerung oder Gruppierung: der näheren Bindungsweise „der Atome“ einer chemischen Verbindung spricht, demnach die atomistische Theorie hereinbezieht, sondern wenn man überhaupt die näheren Bestandtheile, oder die Bindungsweise der Elemente in einer chemischen Verbindung discutirt.

Obgleich eine rationelle Formel immer schon eine gewisse Hypothese in sich schliesst, so kann man doch sagen, dass eine Verbindung, für die eine rationelle Formel nicht aufgestellt wurde und nicht gegeben werden kann, noch nicht studirt ist. Denn eine solche, wenn sie Werth hat, ist nicht aus rein willkürlicher Speculation, sondern stets aus der Kenntniss der Umsetzungen, Spaltungen und der Bildungsweisen der betreffenden Verbindung abgeleitet und giebt sonach, ganz abgesehen von ihrer absoluten Wahrheit, einen einfachen Ausdruck für das chemische Verhalten derselben.

Was die Constitution organischer Verbindungen, in der soeben erläuterten Bedeutung anbelangt, so ist bei der complexen Zusammensetzung derselben, und bei der Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungen und Spaltungen, der Verschiedenheit der Anschauung über ihre rationellen Formeln ein noch weit grösserer Spielraum gegeben, wie bei den anorganischen Verbindungen; andererseits aber kann man hier wo möglich noch weniger wie in der anorganischen Chemie die Frage über die chemische Constitution bei Seite schieben, denn die Zusammensetzung gewisser organischer Verbindungen nöthigt uns, eine verschiedene Gruppierung ihrer Elemente anzunehmen, und einen Ausdruck dafür zu suchen.

Es giebt nämlich zahlreiche organische Verbindungen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, dieselben Grundstoffe in gleichem Gewichtsverhältnisse enthalten, und für welche daher die gleiche empirische Formel abgeleitet werden kann, die aber demungeachtet in ihren Eigenschaften vollkommen von einander abweichen, die mit einem Worte total verschiedene Körper sind.

Solche Verbindungen nennt man im Allgemeinen *isomere* (von *ἰσομετρῆς*, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Hat man Gründe anzunehmen, dass derartige Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung insoferne verschiedene empirische Formeln besitzen, als ihre Moleculargewichte verschiedene, d. h. *Multipla* von einander sind, so nennt man sie *polymer*.

So besitzen z. B. Aldehyd und Essigäther die gleiche procentische Zusammensetzung, beide enthalten in 100 Theilen: 54·6 Gewichtstheile Kohlenstoff, 9·1 Gewichtstheile Wasserstoff und 36·3 Gewichtstheile Sauerstoff; für beide liesse sich die empirische Formel C_2H_4O ableiten. Allein aus dem Studium der beiden Körper ergibt sich, dass das Moleculargewicht des einen doppelt so gross ist, wie das des anderen, dass also in einem Molecül des einen noch einmal so viel Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, wie in jenem des anderen. In

der That giebt man dem Aldehyd die empirische Formel C_2H_4O , dem Essigäther die Formel $C_4H_8O_2$. Diese beiden Körper sind polymer.

In allen Fällen aber, wo Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Polymerie bei gleich zusammengesetzten Körpern fehlen, wo auch ihr Moleculargewicht gleich gross angenommen werden muss, bleibt uns, wenn wir der Zusammensetzung einen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Verbindung zugestehen wollen, was als ein unabweisbares Postulat erscheint, nichts übrig, als anzunehmen, dass die näheren Bestandtheile der beiden Verbindungen verschiedene seien, dass sie von einander abweichende rationelle Formeln besitzen. In vielen Fällen lässt sich dies in der That durch gewichtige Gründe stützen, und wir werden hierauf bei zahlreichen Gelegenheiten näher eingehen.

So sind das Ameisensaure Aethyl und das essigsäure Methyl zwei Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung, gleichem Moleculargewichte und demnach gleicher empirischer Formel. Ihr Verhalten lehrt aber, dass sie beide verschiedene nähere Bestandtheile besitzen.

Die Formel für beide Verbindungen ist empirisch $C_3H_6O_2$. Ihre ^{Meta}rationelle Formel aber kann folgendermaassen ausgedrückt werden:



Ameisensaures Aethyl

Essigsäures Methyl

d. h. die erstere Verbindung enthält die näheren Bestandtheile CHO (Formyl) und C_2H_5 (Aethyl), die letztere die näheren Bestandtheile C_2H_3O (Acetyl) und CH_3 (Methyl) an ein At. Sauerstoff gebunden. Mit dieser Anschauung stehen die Bildungs- und Umsetzungsweisen beider Verbindungen in völligem Einklange. Solche isomere Körper nennt man auch wohl metamere.

In dem obigen Beispiele kann ein Zweifel darüber, dass die chemische Constitution der beiden Verbindungen eine verschiedene ist, nicht bestehen, welche Verschiedenheit der Anschauung sich auch über den richtigen Ausdruck derselben geltend machen mag; in anderen Fällen fehlen aber alle und jede Anhaltspunkte für die Aufstellung rationaler Formeln, und es bleibt nun hier die Isomerie so lange unerklärt, bis solche Anhaltspunkte gewonnen sind. Gerade solche Fälle machen es am klarsten, dass wir einen Körper erst dann kennen, wenn wir eine rationelle Formel für ihn aufzustellen vermögen, d. h. wenn wir über seine chemische Constitution eine bestimmte Anschauung gewonnen haben.

Der Ausdruck, welchen wir unseren Anschauungen über die Constitution chemischer Verbindungen geben, ist stets Ausfluss einer bestimmten Theorie eines Systems. So lag allen früher ausschliesslich üblichen Formeln der anorganischen Chemie das dualistische System zu Grunde. Man dachte sich nämlich die Entstehung der chemischen Verbindungen immer als eine Art Paarung oder Copulation, entweder einfacher chemischer Individuen: der Grundstoffe, oder je zweier vereinigt-

Den rs
nellen c
anorga
schen
mie la
das du
sche S;
zu Gru

ist, und zwar nicht nur, wenn man von der Lagerung oder Gruppierung: der näheren Bindungsweise „der Atome“ einer chemischen Verbindung spricht, demnach die atomistische Theorie hereinbezieht, sondern wenn man überhaupt die näheren Bestandtheile, oder die Bindungsweise der Elemente in einer chemischen Verbindung discutirt.

Obgleich eine rationelle Formel immer schon eine gewisse Hypothese in sich schliesst, so kann man doch sagen, dass eine Verbindung, für die eine rationelle Formel nicht aufgestellt wurde und nicht gegeben werden kann, noch nicht studirt ist. Denn eine solche, wenn sie Werth hat, ist nicht aus rein willkürlicher Speculation, sondern stets aus der Kenntniss der Umsetzungen, Spaltungen und der Bildungsweisen der betreffenden Verbindung abgeleitet und giebt sonach, ganz abgesehen von ihrer absoluten Wahrheit, einen einfachen Ausdruck für das chemische Verhalten derselben.

Was die Constitution organischer Verbindungen, in der soeben erläuterten Bedeutung anbelangt, so ist bei der complexen Zusammensetzung derselben, und bei der Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungen und Spaltungen, der Verschiedenheit der Anschauung über ihre rationellen Formeln ein noch weit grösserer Spielraum gegeben, wie bei den anorganischen Verbindungen; andererseits aber kann man hier wo möglich noch weniger wie in der anorganischen Chemie die Frage über die chemische Constitution bei Seite schieben, denn die Zusammensetzung gewisser organischer Verbindungen nöthigt uns, eine verschiedene Gruppierung ihrer Elemente anzunehmen, und einen Ausdruck dafür zu suchen.

Es giebt nämlich zahlreiche organische Verbindungen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, dieselben Grundstoffe in gleichem Gewichtsverhältnisse enthalten, und für welche daher die gleiche empirische Formel abgeleitet werden kann, die aber demungeachtet in ihren Eigenschaften vollkommen von einander abweichen, die mit einem Worte total verschiedene Körper sind.

Isomerie.

Solche Verbindungen nennt man im Allgemeinen isomere (von *ἰσομερής*, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Hat man Gründe anzunehmen, dass derartige Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung insoferne verschiedene empirische Formeln besitzen, als ihre Moleculargewichte verschiedene, d. h. Multipla von einander sind, so nennt man sie polymer.

Polymerie.

So besitzen z. B. Aldehyd und Essigäther die gleiche procentische Zusammensetzung, beide enthalten in 100 Theilen: 54.6 Gewichtstheile Kohlenstoff, 9.1 Gewichtstheile Wasserstoff und 36.3 Gewichtstheile Sauerstoff; für beide liesse sich die empirische Formel C_2H_4O ableiten. Allein aus dem Studium der beiden Körper ergibt sich, dass das Moleculargewicht des einen doppelt so gross ist, wie das des anderen, dass also in einem Molecül des einen noch einmal so viel Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, wie in jenem des anderen. In

der That giebt man dem Aldehyd die empirische Formel $C_2 H_4 O$, dem Essigäther die Formel $C_4 H_8 O_2$. Diese beiden Körper sind polymer.

In allen Fällen aber, wo Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Polymerie bei gleich zusammengesetzten Körpern fehlen, wo auch ihr Moleculargewicht gleich gross angenommen werden muss, bleibt uns, wenn wir der Zusammensetzung einen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Verbindung zugestehen wollen, was als ein unabweisbares Postulat erscheint, nichts übrig, als anzunehmen, dass die näheren Bestandtheile der beiden Verbindungen verschiedene seien, dass sie von einander abweichende rationelle Formeln besitzen. In vielen Fällen lässt sich dies in der That durch gewichtige Gründe stützen, und wir werden hierauf bei zahlreichen Gelegenheiten näher eingehen.

So sind das Ameisensaure Aethyl und das essigsäure Methyl zwei Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung, gleichem Moleculargewichte und demnach gleicher empirischer Formel. Ihr Verhalten lehrt aber, dass sie beide verschiedene nähere Bestandtheile besitzen.

Die Formel für beide Verbindungen ist empirisch $C_3 H_6 O_2$. Ihre Metamer rationelle Formel aber kann folgendermaassen ausgedrückt werden:



Ameisensaures Aethyl

Essigsäures Methyl

d. h. die erstere Verbindung enthält die näheren Bestandtheile CHO (Formyl) und $C_2 H_5$ (Aethyl), die letztere die näheren Bestandtheile $C_2 H_3 O$ (Acetyl) und CH_3 (Methyl) an ein At. Sauerstoff gebunden. Mit dieser Anschauung stehen die Bildungs- und Umsetzungsweisen beider Verbindungen in völligem Einklange. Solche isomere Körper nennt man auch wohl metamere.

In dem obigen Beispiele kann ein Zweifel darüber, dass die chemische Constitution der beiden Verbindungen eine verschiedene ist, nicht bestehen, welche Verschiedenheit der Anschauung sich auch über den richtigen Ausdruck derselben geltend machen mag; in anderen Fällen fehlen aber alle und jede Anhaltspunkte für die Aufstellung rationaler Formeln, und es bleibt nun hier die Isomerie so lange unerklärt, bis solche Anhaltspunkte gewonnen sind. Gerade solche Fälle machen es am klarsten, dass wir einen Körper erst dann kennen, wenn wir eine rationelle Formel für ihn aufzustellen vermögen, d. h. wenn wir über seine chemische Constitution eine bestimmte Anschauung gewonnen haben.

Der Ausdruck, welchen wir unseren Anschauungen über die Constitution chemischer Verbindungen geben, ist stets Ausfluss einer bestimmten Theorie eines Systems. So lag allen früher ausschliesslich üblichen Formeln der anorganischen Chemie das dualistische System zu Grunde. Man dachte sich nämlich die Entstehung der chemischen Verbindungen immer als eine Art Paarung oder Copulation, entweder einfacher chemischer Individuen: der Grundstoffe, oder je zweier vereinigt-

Den rat
nellen I
mein de
anorgan
schen C
mie lag
das dual
sche Sv

ter Gruppen solcher Individuen; auf gleiche Weise deutete man auch alle Umsetzungen.

Das dualistische System hat in der anorganischen Chemie lange Zeit unbedingt geherrscht, und es unterliegt auch gar keinem Zweifel, dass es, consequent durchgeführt, zahlreiche Erscheinungen in befriedigendster Weise erklärte.

Wesentlich verschieden gestalteten sich aber die Verhältnisse in der organischen Chemie. Hier ist über die Constitution organischer Verbindungen niemals eine solche Uebereinstimmung der Ansichten erzielt, wie sie in dem dualistischen Systeme der anorganischen Chemie ihren Ausdruck gefunden. Der Grund dieser Erscheinung ist in der viel schwierigeren Deutung der hier ungleich mannigfaltigeren und verwickelteren Erscheinungen zu suchen, die nicht selten eine mehrfache Auslegung auf gleich befriedigende Weise gestatten.

stigere
rien
die
tution
ischer
indun-

Die bemerkenswertheften Theorien, welche über die Constitution organischer Verbindungen aufgestellt wurden, sind: 1) die Radicaltheorie, 2) die Typentheorie, und als jüngste Phase 3) die sogenannte Theorie der chemischen Structur, die aber wohl richtiger als Theorie der Atomverkettung bezeichnet würde. Alle diese Theorien hatten wichtige Entdeckungen zum Ausgangspunkte, welche der Verallgemeinerung fähig schienen. Sie ruhen daher theilweise wenigstens auf experimenteller Grundlage, und ihr Zweck ist die Interpretation von Thatsachen; allein die Gesichtspunkte sind verschiedene, weil bedingt durch die jeweilige Entwicklungsstufe der Doctrin. Durch Nichts gewinnen wir daher einen klareren Einblick in den Grad der Ausbildung der Chemie, wie durch diese Theorien, die gewissermaassen ihre Geschichte sind. Da sie sich bis zu einem gewissen Grade wenigstens eine aus der anderen entwickeln, so erscheinen sie auch nur im Zusammenhange völlig verständlich, und da endlich auch heute noch die Meinungen über ihre Berechtigung getheilt sind und man noch häufig, selbst wenn man auf dem Standpunkte der neuesten Theorien steht, Ausdrücke gebraucht, die älteren Theorien entlehnt sind, so wäre, selbst für ein Elementarlehrbuch wie das vorstehende, nichts verkehrter, wie die älteren Theorien zu ignoriren, und in dogmatischer Beschränktheit die Genesis der organischen Chemie von ihrer letzten Entwicklungsphase: den sogenannten modernen Theorien, zu datiren. Es erscheint daher unbedingt nothwendig, wenigstens die leitenden Ideen der wichtigeren älteren Theorien kennen zu lernen, und sie im Zusammenhange zu betrachten.

I. Theorie der organischen Radicale.

riff
anischer
licale.

Ein genaueres Studium der organischen Verbindungen: namentlich ihrer mannigfachen Umsetzungen ergab, dass in vielen derselben gewisse Atomgruppen, d. h. selbst schon zusammengesetzte Körper als nähere Bestandtheile fungiren, die bei verschiedenen Reactionen, welchen

man die betreffenden Verbindungen unterwirft, unangegriffen, d. h. vereinigt bleiben, während andere nähere Bestandtheile dabei mannigfache Veränderungen erleiden; dass ferner die bei solchen Reactionen intact bleibenden Atomgruppen sich insoferne wie Elemente verhalten, als sie sich nach Art der Elemente mit anderen Elementen vereinigen, und sich wie diese in die verschiedensten Verbindungen übertragen lassen, dass sie endlich Elemente in Verbindungen ersetzen oder vertreten können. Diese stets Kohlenstoff als einen Bestandtheil enthaltenden Atomgruppen nannte man organische, zusammengesetzte Radicale, da man unter der Bezeichnung Radicale schlechthin die Elemente oder Grundstoffe verstand.

Ein zusammengesetztes Radical haben wir übrigens bereits in der anorganischen Chemie kennen gelernt: das Ammonium. Obgleich aus NH_4 bestehend verhält es sich doch ganz so, wie ein Metall, wie ein Element. So wie das Kalium giebt es mit Quecksilber ein Amalgam, in seinen Verbindungen zeigt es die vollkommenste Analogie mit den Verbindungen der Alkalimetalle, seine Salze sind sogar mit denen des Kaliums isomorph; es verbindet sich mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod, ganz so wie Kalium oder Natrium, und es kann andere Metalle in Verbindungen vertreten. Wenn wir Ammonium kein organisches Radical nennen, so geschieht es nur deshalb, weil es keinen Kohlenstoff enthält.

Hinweis
auf das
Ammonium.

Die Bedeutung der Bezeichnung: organische Radicale ist nach dem Erörterten ohne Weiteres verständlich: organische Radicale sind kohlenstoffhaltige Atomgruppen, nähere Bestandtheile organischer Verbindungen, die in diesen dieselbe oder eine ähnliche Rolle spielen, wie die Elemente in den anorganischen Verbindungen. Diejenigen, denen der Gedanke, Atomgruppen sollten sich wie Elemente verhalten können, etwas Widerstrebendes hat, brauchen wir nur daran zu erinnern, dass ja der Begriff der Elemente oder einfachen Radicale nur ein relativer ist, und wir Elemente solche Stoffe nennen, die wir bisher nicht weiter zerlegen konnten. Was uns demnach heute ein einfaches Radical, d. h. ein Element ist, kann morgen ein zusammengesetztes sein.

Die Radicaltheorie fasste die organischen Verbindungen als Verbindungen organischer Radicale unter sich, oder als Verbindungen von organischen Radicalen mit Elementen auf, und ihre Aufgabe war die Ermittelung jener näheren Bestandtheile organischer Verbindungen, welche darin nach Art der Elemente fungiren. Sie definirte daher die organische Chemie als die Chemie der organischen Radicale.

Die Radicaltheorie fasste die organischen Verbindungen analog den anorganischen auf.

Nachstehende Beispiele werden dies versinnlichen. In einer ganzen Reihe organischer Verbindungen kann ein organisches Radical angenommen werden, dessen Zusammensetzung durch die Formel C_2H_5 ausgedrückt wird. Dieses Radical hat den Namen Aethyl erhalten. In seinen Verbindungen zeigt es die grösste Analogie mit jenen des Kaliums; es ist ein metallähnliches Radical. Nachstehendes Schema, in welchem wir der Kürze halber dem Aethyl das Symbol Ae geben, macht dies anschaulich:

Einleitung.

Kalium = K

K_2O	= Kaliumoxyd
KHO	= Kaliumhydroxyd
K_2SO_4	= Schwefelsaures Kalium
$KHSO_4$	= Saures schwefelsaures Kalium
KCl	= Chlorkalium
KBr	= Bromkalium
K_2S	= Schwefelkalium
KHS	= Kaliumhydrosulfid

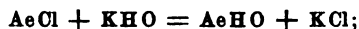
u. s. w.

Aethyl = Ae = C_2H_5

Ae_2O	= Aethyloxyd
$AeHO$	= Aethylhydroxyd
Ae_2SO_4	= Schwefelsaures Aethyl
$AeHSO_4$	= Saures schwefelsaures Aethyl
$AeCl$	= Chloräthyl
$AeBr$	= Bromäthyl
Ae_2S	= Schwefeläthyl
$AeHS$	= Aethylhydrosulfid

u. s. w.

Ae, d. h. C_2H_5 , spielt demnach dieselbe Rolle wie Kalium; nach der Radicaltheorie sind die Verbindungen des einen wie die des anderen vollkommen analog. Auch in der Darstellung der Umsetzungen zeigt sich die vollständige Uebereinstimmung. Wenn wir Chloräthyl unter geeigneten Bedingungen mit Kaliumhydroxyd zusammenbringen, so erhalten wir Chlorkalium und Aethylhydroxyd, was wir durch folgende Formelgleichung ausdrücken:



es kann also das Aethyl und das Kalium in Verbindungen sich gegenseitig ersetzen. Wie man sieht, ist die Analogie vollkommen.

Wo möglich noch prägnanter lässt sich der Begriff der organischen Radicale durch die Verbindungen des Cyans erläutern.

Das Aethyl ist ein metallähnliches Radical; das Cyan: CN aber verhält sich vollkommen wie die Salzbildner: Chlor, Brom, Jod und Fluor es ist factisch ein sogenannter Salzbildner. Es bildet mit Wasserstoff ein Wasserstoffsäure, mit Metallen Haloidsalze und kann in seinen Verbindungen durch andere Salzbildner vertreten werden. Der wesentlichste Unterschied des Cyans und der anderen Salzbildner besteht eben darin dass es ein zusammengesetzter, aus CN bestehender Körper ist, während Chlor, Brom und Jod für einfach gehalten werden. Die Analogie der Verbindungen macht nachstehendes Schema anschaulich:

Chlor = Cl

HCl	.. = Chlorwasserstoff
KCl	.. = Chlorkalium
$NaCl$.. = Chlornatrium
NH_4Cl	.. = Chlorammonium

Cyan = CN = Cy

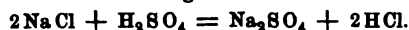
HCy	.. = Cyanwasserstoff
KCy	.. = Cyankalium
$NaCy$.. = Cyannatrium
NH_4Cy	.. = Cyanammonium

NiCl ₂ . . = Chlornickel	NiCy ₂ . . = Cyannickel
HgCl ₂ . . = Quecksilberchlorid	HgCy ₂ . . = Quecksilbercyanid
AuCl ₃ . . = Goldchlorid	AuCy ₃ . . = Goldeyanid

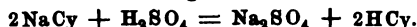
u. s. w.

Die Verbindungen des Cyans erleiden Umsetzungen, welche denen der Verbindungen der Salzbildner vollkommen analog sind:

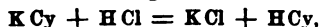
Chlornatrium mit Schwefelsäure geben Natriumsulfat und Chlorwasserstoff:



Cyannatrium und Schwefelsäure geben Natriumsulfat und Cyanwasserstoff:



Cyankalium und Chlorwasserstoff geben Chlorkalium und Cyanwasserstoff:



es können sich demnach Chlor und Cyan in Verbindungen ersetzen oder vertreten.

Diese Beispiele genügen, um den Begriff organischer Radicale zu erläutern; sie zeigen aber auch, dass die der Radicaltheorie zu Grunde liegende Anschauung mit der Formelschreibweise bei den anorganischen Verbindungen in vollkommene Uebereinstimmung gebracht werden konnte, mit dem einzigen Unterschiede, dass bei letzteren einfache, bei ersteren zusammengesetzte Radicale fungirten.

So wie das weiter oben als Beispiel benutzte Aethyl: C₂H₅, wurden zahlreiche andere aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Atomgruppen als Radicale aufgefasst. Andere Radicale enthielten, wie das oben ebenfalls erwähnte Cyan, Kohlenstoff und Stickstoff als Elementarbestandtheile; wieder andere enthielten Kohlenstoff und Schwefel. Aber auch ternär zusammengesetzte Atomgruppen, z. B. aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, oder aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel zusammengesetzte, wurden als Radicale auf Grund ihrer Functionen in den Verbindungen angenommen. Von ganz besonderem Interesse endlich war es, als man in gewissen Verbindungen Atomgruppen als Radicale fungiren sah, welche Metalle enthielten, und zwar in so eigenthümlicher, inniger Weise gebunden, dass diese Metalle durch Reagentien nicht nachzuweisen waren, oder richtiger erst dann nachzuweisen waren, wenn die solche Metalle enthaltenden organischen Verbindungen zerstört, d. h. verbrannt, oder sonst in tief greifender Weise zersetzt waren.

Zusammensetzung
organischer
Radicale.

Es liegt nahe, aus dem Begriffe der organischen Radicale zwei Attribute derselben zu folgern, nämlich ihre Unveränderlichkeit und ihre Isolirbarkeit. Was die erstere anbelangt, so genügt es, um das Irrthümliche einer solchen Auffassung zu erkennen, darauf hinzuweisen, dass sie ja als zusammengesetzt erkannt, sohin in ihre Elemente zerlegt sind, und dass man unter Radicalen von vornherein solche Atomgruppen chemischer Verbindungen verstand, welche bei gewissen chemischen Reactionen unangegriffen blieben, was nicht ausschloss, dass diese selben

Atomgruppen bei energischerer Einwirkung bestimmter Agentien Veränderungen erleiden konnten.

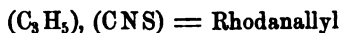
Was das zweite Attribut: die Isolirbarkeit, anbetrifft, so durfte man allerdings hoffen, die Radicale zu isoliren, denn wenn es uns gelingt, aus den Kaliumverbindungen das Kalium, aus den Chlorverbindungen das Chlor abzuscheiden, und wenn die organischen Radicale sich wirklich den Elementen gleich verhalten, so lag die Folgerung zur Hand, dass es auch gelingen müsse, die zusammengesetzten Radicale aus ihren Verbindungen abzuscheiden. Zahlreiche, nach dieser Richtung angestellte Versuche hatten aber nicht den gewünschten Erfolg. Zwar gelang es, aus mehreren organischen Verbindungen Atomgruppen von gleicher Zusammensetzung mit den darin angenommenen Radicalen abzuscheiden; aber die so dargestellten Körper zeigten durchaus nicht das Verhalten, das man von ihnen voraussetzen musste. Sie erwiesen sich als sehr indifferent, und liessen ausgesprochene Affinitäten völlig vermissen. Eine eingehendere Untersuchung dieser sogenannten freien Radicale ergab auch bald, dass sie den eigentlichen Radicalen nur polymer waren.

Praktische
und theo-
retische
Wichtigkeit
der Radical-
theorie.

Die Entwicklung der Theorie der organischen Radicale, deren Principien wir hier in den allgemeinsten Umrissen dargelegt haben, und als deren eigentliche Begründer Liebig und Wöhler anzusehen sind, ist in einem gewissen Sinne die Entwicklung der organischen Chemie selbst. Sie ist der erste und folgenreichste Versuch einer wissenschaftlichen Deutung der Affinitätserscheinungen auf dem Gebiete der organischen Natur. Wichtige, Epoche machende Entdeckungen in der organischen Chemie sind durch sie vermittelt; sie hat die überraschendsten Aufschlüsse über die Beziehungen und den Zusammenhang scheinbar sehr entfernter Stoffe gebracht, sie hat Verbindungen, die man bisher nur als Producte des Lebensprocesses kannte, künstlich darzustellen gelehrt. Sie hat mit einem Worte die organische Chemie, welche bis dahin wenig mehr war, wie ein Aggregat zusammenhangloser Thatsachen, zu dem Range einer werdenden Wissenschaft erhoben. Einige Beispiele werden die Bedeutung und den Nutzen der Radicaltheorie erläutern.

Durch Destillation der Samen des schwarzen Senfs (*Sinapis nigra*), mit Wasser erhält man ein durchdringend riechendes, blasenziehendes flüchtiges Oel: das ätherische Senföl. Seine empirische Formel ist C_4H_5NS .

Ein genaues Studium dieses Körpers im Lichte der Radicaltheorie ergab, dass man ihn als eine Verbindung zweier Radicale: des Allyls, C_3H_5 , und des Rhodans, CNS , betrachten könne, in welchem Falle seine rationelle Formel

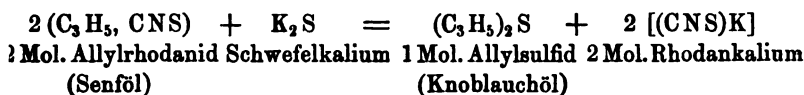


geschrieben werden musste.

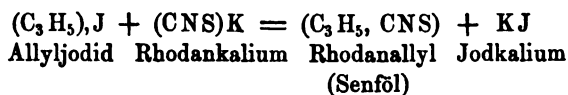
Aus den zerstoßenen Knoblauchzwiebeln (*Allium sativum*) erhält man durch Destillation mit Wasser ein anderes, intensiv nach Knoblauch

iechendes Oel: das Knoblauchöl, dessen Zusammensetzung der empirischen Formel $C_6H_{10}S$ entspricht. Ein Blick auf die Formel zeigt, dass darin die Atomgruppe C_3H_5 , die man im Senföl anzunehmen veranlasst war, zweimal enthalten ist ($2C_3H_5 = C_6H_{10}$). Im Knoblauchöl könnte demnach das Radical C_3H_5 an S gebunden sein; dieses Oel wäre daher Schwefelallyl oder Allylsulfid: $(C_3H_5)_2S$, das Senföl Rhodanallyl oder Allylrhodanid.

Da Rhodan: CNS, sich mit Kalium sehr leicht zu einem schön Ueberführung von Senföl in Knoblauchöl. krystallisirten Salze: zu Rhodankalium: $(CNS)K$, vereinigt, so konnte man hoffen, wenn obige Voraussetzungen richtig sind, das Senföl in Knoblauchöl künstlich überzuführen, indem man ersteres mit Schwefelkalium destillirte. Es konnte gelingen, durch doppelten Austausch der Bestandtheile das Rhodan durch Schwefel zu ersetzen, d. h. an das Allyl zu binden, unter gleichzeitiger Bildung von Rhodankalium. Der Erfolg bestätigte diese Voraussetzung. Durch Destillation des Senföls mit Schwefelkalium erhielt man in der That Rhodankalium und Allylsulfid oder Knoblauchöl:



Als man später die Jodverbindung des Allyls: Allyljodid: Künstliche Darstellung des Senföls. C_3H_5J , dargestellt hatte, war ein Weg vorgezeichnet für die künstliche Darstellung des Senföls selbst. Es war vor auszusehen, dass durch Einwirkung von Rhodankalium auf Jodallyl Senföl erhalten würde unter gleichzeitiger Bildung von Jodkalium. Auch hier erwies sich die Voraussetzung als richtig. Man erhält in der That auf diese Weise Senföl:



Indem man im Senföl die zwei Radicale vereinigt annahm, stellte man allerdings zunächst eine Hypothese auf, allein diese Hypothese stützte sich auf bestimmte Thatsachen, sie bestand die Probe. Indem es gelang, die beiden Radicale in andere Atomgruppen oder Verbindungen überzuführen, war nicht nur allein ein indirecter Beweis für ihre Existenz im Sinne der Radicaltheorie geliefert, sondern es waren dadurch auch die Mittel dargeboten, Verbindungen, deren Zusammenhang Niemand ahnte, künstlich in einander überzuführen, Körper künstlich zu erzeugen, die man vorher auf diesem Wege nicht erhalten konnte. Dass Senföl zufällig ein Körper ist, der eine beschränkte Anwendung findet und dessen künstliche Darstellung daher von keiner praktischen Wichtigkeit ist, erschien von keinem Belange für den principiellen Werth derselben, denn ebenso gut konnte es uns gelingen, durch Schlüsse und Erwägungen, analog den obigen, Methoden zur künstlichen Darstellung von orga-

nischen Körpern zu ersinnen, die, in der Natur sehr sparsam vorkommen, aber als Arzneimittel, oder sonst sehr wichtig, eben ihres sparsamen Vorkommens wegen sehr kostspielig sind, dann aber, wenn es gelingt, künstlich darzustellen, billiger und leichter zugänglich sein werden.

Als man im Alkohol oder Weingeist das Radical Aethyl: C_2H_5 erschlossen hatte, war damit der Weg zur Darstellung einer Menge neuer Verbindungen gebahnt. Man stellte die Schwefel-, die Cyan-, die Chlor- und die Jodverbindung des Aethyls dar, man erkannte im Aether das Oxid des Aethyls, in den Naphten der alten Chemie Verbindungen die Oxydes mit Säuren, man gewann endlich in dem Jodäthyl ein Mittel, durch Einwirkung desselben auf Ammoniak sehr merkwürdige organische Basen darzustellen.

Als man im Winter-green-oil oder Gaultheriaöl, dem ätherischen Oele einer auf New-Jersey wachsenden Pflanze: der *Gaultheria procumbens*, eine Verbindung der Salicylsäure mit dem Radical Methyl: CH_3 , erkannt hatte, bot seine künstliche Darstellung, insoferne praktisch nicht unwichtig ist, als dieses Oel seines Wohlgeruches halber in der Parfümerie angewandt wird, keine Schwierigkeiten mehr dar. Man erhält es durch Destillation von Holzgeist oder Methylalkohol, CH_4O , mit Salicylsäure und Schwefelsäure; umgekehrt hat man in der Destillation desselben mit Kali ein Mittel, reinen Holzgeist zu gewinnen.

Während die deutsche chemische Schule die Radicaltheorie mehr und mehr auszubilden bemüht war, wurden von französischen Chemikern bei dem Studium organischer Verbindungen Thatsachen ermittelt, welche auf ihr Verhalten gegen gewisse Agentien ein ganz neues Licht warfen und neue Gesichtspunkte eröffneten.

Lehre von der Substitution.

Indem man das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegen Chlor studirte, machte man die wichtige Beobachtung, dass dieselben bei der Einwirkung dieses Elements Wasserstoff verlieren, der an Chlor gebunden als Salzsäure fortgeht, während für jedes auf diese Weise austretende Atom Wasserstoff ein Atom Chlor in die organische Verbindung eintritt. Auf diese Weise entstehen chlorhaltige organische Verbindungen, die, obgleich chlorhaltig, im Allgemeinen noch den Charakter ihrer Muttersubstanz, aus der sie entstanden sind, besitzen. War die letztere eine Säure, so sind sie Säuren, war sie eine Base, so sind sie Basen. Der Charakter der Verbindung erscheint nicht verändert, obgleich, so kann man es sich denken, an die Stelle von Wasserstoff Chlor getreten ist, obgleich im Sinne der elektrochemischen Theorie gesprochen, die Stelle des eminent elektropositiven Wasserstoffs, das ebenso eminent elektronegative Chlor getreten ist. Nicht minder merkwürdig ist es, dass dieses, einen Bestandtheil organischer Verbindungen bildende Chlor

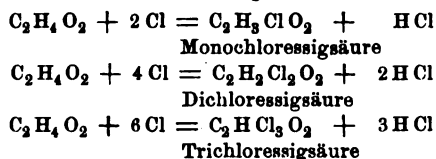
Entwicklung der Lehre von der Substitution.

durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar ist, woraus hervorgeht, dass es in der organischen Verbindung eine eigenthümliche Stellung einnehmen muss.

Ein weiteres Studium der organischen Verbindungen ergab ferner, dass ähnlich dem Chlor sich Brom und Jod verhalten, dass auch diese Elemente den Wasserstoff in organischen Verbindungen Atom für Atom substituiren, ja dass selbst zusammengesetzte Körper, wenn man will Radicale, wie Untersalpetersäure, NO_2 , schweflige Säure, SO_2 , Amid, NH_2 , den Wasserstoff in organischen Verbindungen ersetzen können.

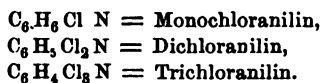
Durch diese sehr merkwürdigen Thatsachen war es ausser Zweifel gesetzt, dass der Wasserstoff in den organischen Verbindungen eine besondere Beweglichkeit besitzen müsse; zugleich aber wurde daraus gefolgert, dass die Stellung des Wasserstoffs darin eine eigenthümliche und für den Charakter der Verbindung maassgebende sein müsse.

Indem wir auf Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Chlor einwirken lassen, erhalten wir je nach der Dauer und Art der Einwirkung:

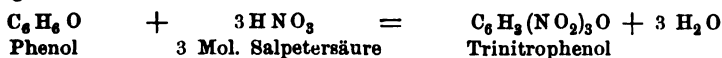


Alle diese Säuren zeigen noch den Charakter und die Basicität der Essigsäure. Sie liefern wohlcharakterisirte krystallisirbare Salze. Das Chlor ist aber in ihnen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Anilin, eine organische Base, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, erhält man



Lässt man auf Phenol: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, rauchende Salpetersäure einwirken, so erhält man Trinitrophenol: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}$, d. h. Phenol, in welchem 3 At. H. durch 3 NO_2 (Nitroyl) ersetzt oder substituirt sind, nach der Formelgleichung:



Aus diesen Thatsachen musste der Schluss gezogen werden, dass in den organischen Verbindungen der Wasserstoff sich als ein, loser wie die übrigen, gebundenes Element verhalte, indem er durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure, schweflige Säure, Amid und andere Atomencomplexe mehr oder weniger leicht vertreten werden kann. Zugleich aber konnte daraus gefolgert werden, dass der Charakter der organischen Verbindungen bis zu einem gewissen Grade weniger von der Natur ihrer Bestandtheile, als vielmehr von der Stellung, welche letztere einnehmen, abhängig ist. Damit war aber auch dargethan, dass die in organischen

Hauptsätze
der Substitutions-
theorie.

Verbindungen angenommenen organischen Radicale für ihren Charakter nicht allein maassgebend sein können, da eine Vertretung des Wasserstoffs im Radicale durch Chlor, Brom, Jod, durch Untersalpetersäure u. s. w. ihn nicht wesentlich beeinflusst; substituirte d. h. andere Elemente erhaltende Radicale mithin ähnlich fungiren wie die primären.

Später ermittelte man, dass so wie der Wasserstoff in organischen Verbindungen durch Cl, Br, J u. s. w. ersetzt werden kann, so umgekehrt Cl, Br, J u. s. w. wieder durch Wasserstoff substituiert werden können.

Typen-
theorie von
Dumas
und Kern-
theorie von
Laurent.

Die Lehre von der Substitution führte durch Verallgemeinerung der ihr zu Grunde liegenden Thatsachen in Frankreich zu zwei Theorien aufgestellt von jenen Chemikern: Dumas und Laurent, die uns an den der Substitutionstheorie zu Grunde liegenden Thatsachen vorzugsweise bekannt gemacht hatten: zur sogenannten älteren Typentheorie von Dumas, und zu Laurent's Kerntheorie. Keine von diesen beiden Theorien ist zu allgemeinerer Geltung gelangt; sie bilden aber mehr oder weniger die Brücke zu den neueren Anschauungen, und es lässt sich darin die Keime der letzteren unschwer erkennen.

Hier mag es daher genügen, den Grundgedanken dieser Theorien aufzuzeigen. Nach diesen Theorien erscheinen die organischen Verbindungen gewissermaassen als ein Bau, dessen Baumaterialien oder richtiger Bausteine die in bestimmter Weise aneinander gefügten Atome der Verbindung repräsentiren. Wird aus einem solchen Baue ein einziger Baustein herausgenommen, ohne ersetzt zu werden, so fällt er sich zusammen: der Charakter der Verbindung ist ein anderer geworden; tritt aber an die Stelle des herausgenommenen Bausteins ein anderer, wengleich von verschiedenem Material, aber der gleichen Function fähig, so bleibt der Bau und sein Charakter erhalten. Um ein Beispiel zu wählen: wenn man aus einer Dachconstruction einen wesentlichen Balken entfernt, so wird die Gleichgewichtslage derselben aufgehoben. Ersetzt man aber den Holzbalken durch einen eisernen, so bleibt sie intact. Verbindungen, welche eine gleich grosse Anzahl von Atomen auf dieselbe Weise vereinigt enthalten, gehören nach Dumas demselben chemischen Typus an: sie zeigen dieselben Fundamenteigenschaften.

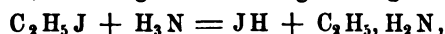
Laurent verglich die organischen Verbindungen mit einer geometrischen Figur, deren Kanten und Ecken durch aneinandergelagerte Atome gebildet werden. Es kann dem Gerüste kein Atom entzogen werden ohne dass es zusammenfällt; tritt dagegen an die Stelle des entzogenen Atoms ein anderes, so bleibt es erhalten (Kerne). Ausserhalb des Kerne können sich andere Atome anlagern, ja denselben sogar vollständig umhüllen. Solche zusammengesetztere Verbindungen sind dann ähnlich wie die Krystalle durch mechanische Mittel, durch chemische Einwirkung spaltbar. Die Theorie unterschied Haupt- und Nebenerne, abgeleitete (substituirte) Kerne u. s. w.

Eine grössere Geltung erlangte die

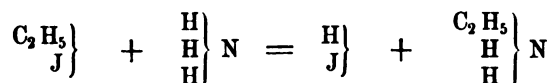
Theorie der Typen von Williamson und Gerhardt.

Diese Theorie ist im Wesentlichen eine Verschmelzung der Theorie der organischen Radicale, der dualistischen Anschauung entkleidet, mit der Substitutionstheorie.

Sehr wichtige Untersuchungen von A. W. Hofmann und A. Würtz Zusammen-
gesetzte
Ammoniak ergaben, dass durch Einwirkung gewisser Verbindungen organischer Radicale auf Ammoniak, eine bekanntlich anorganische Verbindung, der Wasserstoff in letzterem, ganz oder zum Theil durch diese organischen Radicale ersetzt werden könne, und dass auf diese Weise Verbindungen entstehen, die mit dem Ammoniak die grösste Analogie, noch ganz seinen Charakter zeigen. Wenn wir z. B. auf Ammoniak Jodäthyl, C_2H_5J , einwirken lassen, so erhalten wir Jodwasserstoffsäure und Aethylamin, nach folgender Formelgleichung:



was wir übersichtlicher auch so ausdrücken können:



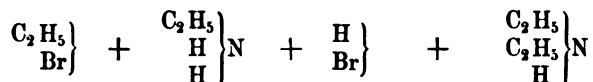
Jodäthyl Ammoniak Jodwasserstoff Aethylamin

indem es dadurch anschaulicher wird, dass im Ammoniak 1 At. H gegen die einwerthige Atomgruppe Aethyl ausgetauscht ist.

Das Aethylamin riecht scharf, dem Ammoniak sehr ähnlich, ist stark alkalisch, giebt mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel, bildet Salze ähnlich dem Ammoniak, kurz, ist dem Ammoniak so nahe verwandt, dass es gar nicht leicht ist, es davon zu unterscheiden.

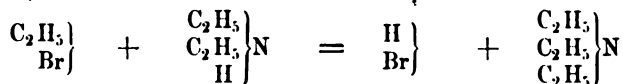
Aethylamin: C_2H_5, NH_2 oder $\left. \begin{array}{c} C_2H_5 \\ H \\ H \end{array} \right\} N$, mit Bromäthyl be-

handelt, giebt Bromwasserstoffsäure und Diäthylamin:



Bromäthyl Aethylamin Bromwasserstoff Diäthylamin

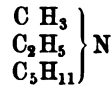
Diäthylamin endlich, mit Bromäthyl behandelt, giebt Bromwasserstoff und Triäthylamin:



Bromäthyl Diäthylamin Bromwasserstoff Triäthylamin

Ebenso können wir auch, und zwar auf ähnliche Weise, die 3 At. H im Ammoniak durch drei verschiedene Radicale substituieren. So ist Methyl-Aethyl-Amylamin Ammoniak, in welchem

1 At. H durch Methyl: CH_3 , 1 At. H durch Aethyl: C_2H_5 , und 1 At. H durch Amyl: C_5H_{11} , vertreten ist. Die empirische Formel dieser Verbindung, $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$, muss also, um den genetischen Zusammenhang mit dem Ammoniak hervortreten zu lassen, rationell geschrieben werden:



Derartiger „Ammoniake“, in welchen der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch organische Radicale substituirt ist, ist nun eine grosse Anzahl dargestellt, und wenn wir diese Verbindungen Ammoniake nennen, so giebt uns ihre Bildung und ihr Typus dazu sicherlich eine gewisse Berechtigung; ihr ganzes Verhalten ist das des Ammoniaks, ihre Muttersubstanz unzweifelhaft das letztere.

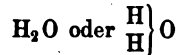
Das Ammoniak ist ein Typus im Sinne der neueren Typentheorie; von seinem Molecüle lässt sich eine grosse Anzahl organischer Verbindungen, durch Substitution des Wasserstoffs durch organische Radicale, ungezwungen ableiten.

Die Williamson'sche Typentheorie leitet alle organischen Verbindungen von gewissen als Typus dienenden einfachen anorganischen Verbindungen durch Eintreten von organischen Radicalen an die Stelle von Wasserstoff ab.

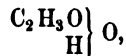
Typus Wasser.

Die Entdeckung dieser sogenannten Ammoniakbasen und ihre Deutung als substituirte Ammoniake, ist der eigentliche Ausgangspunkt für die Williamson-Gerhardt'sche Typentheorie. Nachdem nämlich die Anschauung, gewisse organische Verbindungen in dieser Weise von dem Ammoniak abzuleiten, als eine berechtigte anerkannt war, lag es nahe, einen Schritt weiter zu thun und zu versuchen, ob sich nicht andere Classen organischer Verbindungen auf die Molecüle anderer anorganischer Verbindungen als Typen in dem Sinne beziehen liessen, dass man sie sich durch Vertretung des Wasserstoffs dieser Typen durch organische Radicale entstanden dächte. Die neuere Typentheorie versuchte in der That von gewissen Muttersubstanzen: den Molecülen der sogenannten Typen, die Molecüle aller organischen Verbindungen durch Einführung von organischen Radicalen an die Stelle des Wasserstoffs abzuleiten.

So leitete die Theorie eine grosse Anzahl organischer Verbindungen von einem Molecül Wasser:



in ähnlicher Weise ab, wie die Ammoniakbasen von 1 Molecül Ammoniak abgeleitet werden. So schrieb man dieser Theorie gemäss die Formel der Essigsäure, ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):

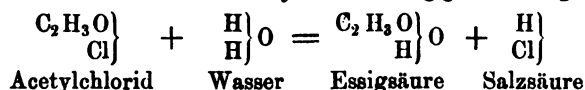


die Formel des Aethylalkohols ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$. Essigsäure erschien demgemäss als 1 Molecül Wasser, in welchem 1 At. H durch $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$:

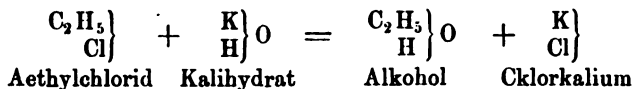
das Radical Acetyl, substituirt war; Alkohol als 1 Molecül Wasser, in welchem 1 At. H durch das Radical Aethyl: C_2H_5 , ersetzt war. So schrieb die Theorie Essigsäureanhydrid $\left. \begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array} \right\} O$, Aether $\left. \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right\} O$; in Essigsäureanhydrid erschienen demnach beide Atome H des Wassermolecüls durch C_2H_3O (Acetyl), im Aether durch C_2H_5 (Aethyl) substituirt u. s. w.

Wenn dem Typus Wasser die gleiche innere Berechtigung zugestanden werden soll, wie dem Typus Ammoniak, so müssen die von dem erstgenannten Typus abgeleiteten organischen Verbindungen in gleich inniger Beziehung zu ihrem Typus stehen, wie die substituirtten Ammoniake zum Ammoniak; d. h. sie müssen sich mehr oder weniger direct auch genetisch daraus ableiten lassen.

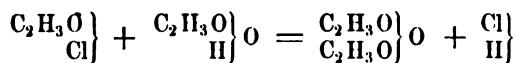
Wir müssen, um Beispiele zu wählen, die Essigsäure, wenn ihre typische Formel $\left. \begin{array}{l} C_2H_3O \\ H \end{array} \right\} O$ innere Berechtigung haben soll, ebenso direct und in analoger Weise unter Mitwirkung des Wassers gewinnen können, wie wir das Aethylamin unter Mitwirkung des Ammoniaks erhalten. In der That erhalten wir Essigsäure, wenn wir auf Acetylchlorid: C_2H_3OCl (die Chlorverbindung des Radicales der Essigsäure), Wasser einwirken lassen, und zwar nach einem der Aethylaminbildung ganz analogen Schema:



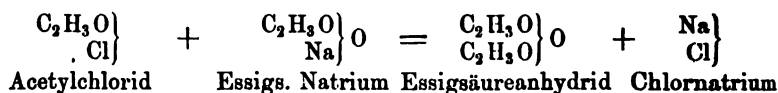
Aethylalkohol, $\left. \begin{array}{l} C_2H_5 \\ H \end{array} \right\} O$, erhalten wir zwar nicht durch Einwirkung von Chlor- oder Jodäthyl auf Wasser, allerdings aber durch Einwirkung von Chlor- oder Jodäthyl auf Kaliumhydroxyd; Kaliumhydroxyd kann aber selbst wieder als ein Molecül Wasser angesehen werden, in welchem 1 At. H durch 1 At. Kalium substituirt ist:



So erhalten wir endlich Essigsäureanhydrid, $\left. \begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array} \right\} O$, allerdings nicht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Essigsäure, etwa nach der Gleichung:



wohl aber, indem wir Acetylchlorid auf essigsäures Natrium, d. h. auf ein essigsäures Salz einwirken lassen, in welchem der nicht dem Radicale angehörige, der sogenannte „typische“, d. h. dem Wasserreste des Wassermolecüls angehörige Wasserstoff durch Natrium ersetzt ist:



Offenbar wird durch die ausgesprochenen Affinitäten der Metalle zum Chlor die Umsetzung in diesen und allen ähnlichen Fällen begünstigt.

Nach diesen Beispielen, die wir uns schwer um ein Bedeutendes vermehren könnten, kann dem Typus Wasser innere Berechtigung nicht abgesprochen werden, wobei freilich nicht verschwiegen werden darf dass, während die substituirten Ammoniake die grösste Aehnlichkeit mit dem Ammoniak selbst zeigen, dies für die vom Typus Wasser abgeleiteten Verbindungen nur in sehr beschränktem Maasse gilt.

pus
wasserstoff.

Eine grosse Anzahl organischer Verbindungen enthält nur Kohlenstoff und Wasserstoff (Kohlenwasserstoffe, Hydrocarbüre). Es ist klar, dass derartige Verbindungen weder auf den Typus Ammoniak, noch auf den Typus Wasser bezogen werden können. Für diese Hydrocarbüre zunächst, aber auch für gewisse andere organische Verbindungen stellte die Theorie

den Typus Wasserstoff, d. h. 1 Molecül Wasserstoff



auf, und leitete davon eine Anzahl organischer Verbindungen durch Vertretung eines oder beider Atome Wasserstoff durch organische Radicale ab. So betrachtete die Typentheorie das Grubengas (Methan):

CH_4 , als $\left. \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\}$, d. h. als 1 Molecül Wasserstoff, in welchem 1 At. H

durch das Radical Methyl, CH_3 , ersetzt erschien: als Methylhydrür;

den Kohlenwasserstoff: C_2H_6 (Aethan), als $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\}$, d. h. Aethylhydrür,

den Aldehyd: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, als $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\}$, d. h. Acetylhydrür, das Acce-

ton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, als $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}$, Acetylmethylür, d. h. als 1 Molecül Was-

serstoff, in welchem 1 At. H durch das Radical $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (Acetyl), das

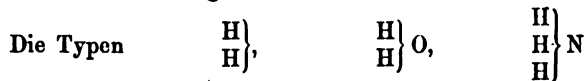
andere Atom H durch das Radical CH_3 (Methyl) substituirt erschien,

die Blausäure: CNH endlich als $\left. \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right\}$; d. h. sie leitete diese Verbin-

dung von 1 Mol. Wasserstoff durch Vertretung eines Atoms H durch das Radical Cyan: CN , ab. Der Wasserstofftyp ist jedoch ein rein schematischer, und giebt über die Bildungs- und Umsetzungsweisen der von ihm

abgeleiteten Verbindungen keinerlei Aufschluss.

imäre
er Grund-
pen.



bezeichnete die Theorie als primäre oder als Grundtypen.

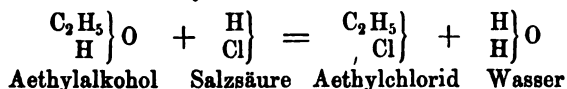
Denkt man sich 1 Atom Wasserstoff im Wasserstoffmolecüle durch

Chlor, Brom oder Jod, den Sauerstoff im Wassermolecüle durch Schwefel, Selen oder Tellur, den Stickstoff im Ammoniak durch Phosphor, Arsen oder Antimon ersetzt, so hat man die Molecüle des Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffs, des Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoffs, des Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoffs, welche in ihrer Structur und in ihren räumlichen Beziehungen mit den Molecülen der Grundtypen vollkommen übereinstimmen (vgl. Bd. I. 5. Aufl. S. 381 u. ff.).

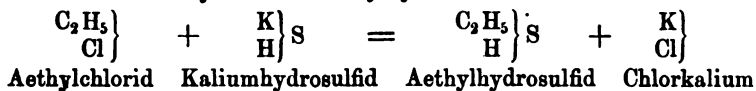
Es sind dies die abgeleiteten Typen der Theorie, von welchen dieselbe eine Anzahl chlor-, brom- und jod-, schwefel- und selen-, phosphor-, arsen- und antimonhaltiger organischer Verbindungen ableitete. Auch ist hier diese Ableitung, wie nachstehende Beispiele darthun, nicht ohne innere Berechtigung.

Abgeleitete
Typen.

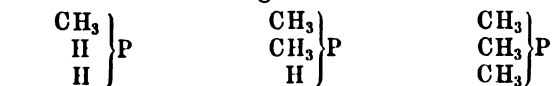
Lassen wir Chlorwasserstoff auf Aethylalkohol einwirken, so findet Substitution des Wasserstoffs im Chlorwasserstoff durch das Radical Aethyl statt, und man erhält Aethylchlorid und Wasser:



Dem Kaliumhydroxyd, KOH, entspricht bekanntlich ein Kaliumhydrosulfid, KSH; ebenso entspricht dem Aethylalkohol, C₂H₅OH (Aethylhydroxyd), ein Aethylhydrosulfid (Mercaptan), C₂H₅SH. So wie wir nun durch Einwirkung von Aethylchlorid auf Kaliumhydroxyd Aethylalkohol und Chlorkalium erhalten, so erhalten wir durch Einwirkung von Aethylchlorid auf Kaliumhydrosulfid Aethylhydrosulfid und Chlorkalium:



So wie unter den sogenannten Grundtypen das Ammoniak der prägnanteste und innerlich berechtigtste ist, so sind es von den abgeleiteten Typen die Wiederholungen des Ammoniaks, in welchen sich der typische Charakter am reinsten ausspricht. Auch hier waren es wieder bewunderungswürdige Untersuchungen von A. W. Hofmann, welche darthaten, dass, so wie im Ammoniak der Wasserstoff Atom für Atom durch organische Radicale ersetzt werden kann, so auch im Phosphorwasserstoff der Wasserstoff, und zwar ebenso direct durch Radicale vertretbar sich erweist. So sind die Verbindungen:



Methylphosphin Dimethylphosphin Trimethylphosphin

dargestellt, welche sich vom abgeleiteten Typus Phosphorwasserstoff ebenso ungezwungen ableiten, wie Methylamin, Dimethylamin und Tri-

methylamin vom Ammoniak. Auch von Arsen- und Antimonwasserstoff ableitbare Verbindungen sind dargestellt.

multiple u.
condensa-
tionstypen.

Von den primären und den abgeleiteten Typen vermochte die Theorie eine grosse Anzahl organischer Verbindungen mehr oder weniger ungezwungen abzuleiten. Allein sie erwiesen sich als unzureichend, um alle, ja selbst nur die besser studirten organischen Verbindungen vollständig in ihrem Rahmen zu fassen. Es trat die Nöthigung heran, weitere Typen aufzustellen, und zwar waren, wenn auch nicht die einzige, so doch die nächste Veranlassung dazu die mehrbasischen organischen Säuren. Einbasische Säuren sind bekanntlich solche, welche nur ein Atom basischen, d. h. durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs enthalten, mehrbasische Säuren dagegen solche, welche mehr wie 1 Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs enthalten, und daher mehr wie eine Reihe von Salzen bilden können. Nun leitet aber die Typentheorie die einbasischen Säuren von einem Wassermolecül durch Vertretung eines der beiden Wasserstoffatome des letzteren durch Säureradicale ab, und ist es der dem Wasserreste angehörige, der extraradicale, oder der sogenannte typische Wasserstoff, welcher durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung vertreten werden kann. Die Typenformel der Essigsäure, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, jene der Salpetersäure, $\left. \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, erklären daher den einbasischen Charakter dieser Säuren

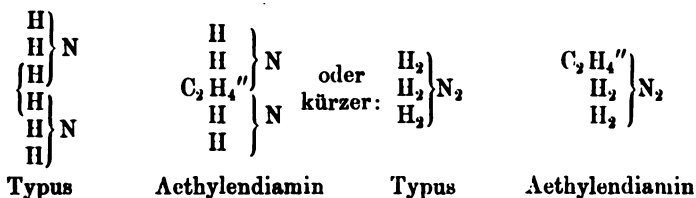
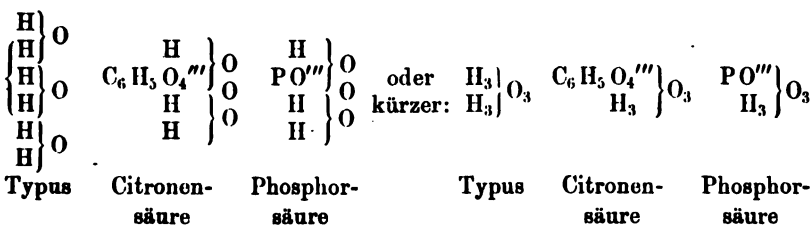
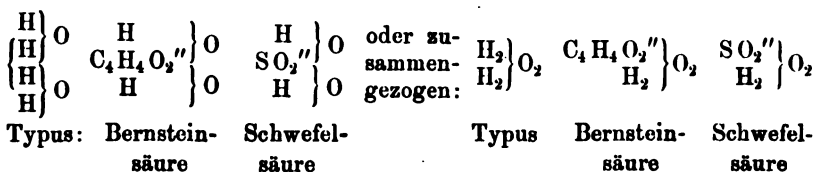
völlig. Aber nicht minder klar machen sie es, dass mehrbasische Säuren vom primären Wassertypus, d. h. von einem Molecül Wasser, nicht abgeleitet werden können, denn mehrbasische Säuren müssen nothwendig mehr wie einen Wasserrest (OH) enthalten. Diese Betrachtung führte zur Aufstellung der sogenannten multiplen oder Condensationstypen; zugleich aber und zwar zunächst vom Standpunkte der typischen Anschauung zur Aufstellung des Begriffs der ein- und mehrwerthigen Radicale.

ein- und
mehr-
werthige
radicale.

Ans den oben bezüglich der Ableitung organischer Verbindungen von den primären und den abgeleiteten Typen angeführten Beispielen erhellt zur Genüge, dass diese Ableitung in der Vertretung eines Wasserstoffatoms der Typen durch organische Radicale besteht; dass demnach diese Radicale einem Wasserstoffatome äquivalent und in diesem Sinne einwerthig erscheinen. Dass sie auch räumlich einem Atome Wasserstoff äquivalent sind, ergiebt sich einfach daraus, dass das Volumen der Verbindung mit dem Eintritte des Radicals keine Veränderung erfährt; so wie die Molecüle der Typen sind auch jene der davon abgeleiteten Verbindungen zweivolumig.

Als multiple Typen wurden zwei, drei und mehr Molecüle der Grund- und der abgeleiteten Typen angenommen, und auf sie eine Anzahl organischer Verbindungen in dem Sinne bezogen, dass man die letzteren von diesen Typen durch Substitution von zwei-, drei- und

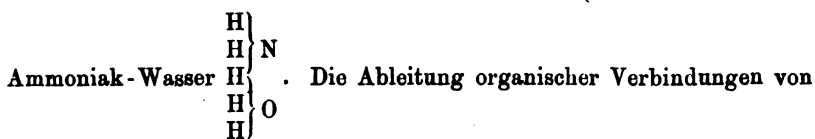
mehr Atomen Wasserstoff derselben durch zwei-, drei- und mehrwerthige Radicale ableitete. Die Schwierigkeit, welche in der Annahme freier verdoppelter und vervielfachter Molecüle lag, suchte die Theorie durch die Annahme zu umgehen, dass mehrwerthige Radicale, Wasserstoffatome von mehreren Molecülen ersetzend, die Reste der letzteren zusammenzuhalten, oder wie sie sich ausdrückte, zu „verankern“ im Stande seien. Da nun aber die so von mehreren Molecülen der Typen abgeleiteten Verbindungen ebenfalls nur 2 Vol. Dampf entsprechen, so war die weitere Voraussetzung nöthig, dass bei der Bildung derartiger Verbindungen eine Condensation auf 2 Volumina stattfinde, und die multiplen Typen erschienen demnach gleichzeitig als condensirte Typen. Nachstehend einige Beispiele für die Ableitung organischer Verbindungen von multiplen Typen:



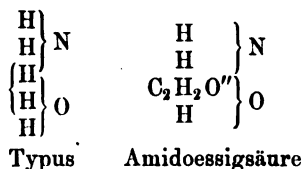
Man ersieht aus diesen Formeln, dass die Werthigkeit der Radicale, d. h. die Anzahl der durch sie vertretbaren Wasserstoffatome, durch Kommastriche angedeutet wurde, und dass diese Vertretung auf Wasserstoffatome verschiedener Molecüle bezogen wurde, da ja dies die Verankerung der letzteren bedingen sollte.

Schliesslich wurde die Typentheorie zur Aufstellung noch weiterer Typen: der gemischten oder Combinationstypen gedrängt, worunter Condensationstypen aus zwei chemisch-differenten Molecülen bestehend verstanden wurden. Der natürlichste dieser Typen war der Typus

Gemischte
oder Com-
binations-
typen.



diesen Typen geschah wie bei den multiplen Typen überhaupt, nämlich durch Vertretung von Wasserstoffatomen beider Molecüle durch mehrwerthige Radicale. Z. B.



irth der
pen-
orie.

Die Typentheorie, vom Anbeginne an von einigen hervorragenden Chemikern (Kolbe, Berthelot) auf das Lebhafteste bekämpft, gelangte gleichwohl bei der grossen Mehrzahl der Chemiker zur Geltung. Sie verdankte den Beifall, den sie fand, abgesehen von der inneren Berechtigung gewisser ihr zu Grunde liegenden Anschauungen, vorzugsweise der sehr übersichtlichen Classification, welche sie ermöglichte. Wenn gleich sie zuerst den Begriff der ein- und mehrwerthigen Radicale in die Wissenschaft einführte, so maass sie diese Werthigkeit zunächst nur durch die Anzahl der Wasserstoffatome, welche die Radicale in den Typen ersetzen sollten, später erst durch die Anzahl von Elementaratomen, welche die Radicale in ihren Verbindungen zu fixiren vermochten. Als sie aber dann versuchte, die Radicale selbst weiter aufzulösen, war ihre Uhr nahezu abgelaufen; andere Anschauungen und Bestrebungen traten in den Vordergrund. Man hat die Typentheorie eine Verirrung genannt und ihr, weil sie allmählich von ihren Anhängern verlassen wurde, allen Werth abgesprochen. Beide Vorwürfe scheinen zu weit gehend. Auch ihre Gegner werden nicht leugnen können, dass sie schöne Entdeckungen vermittelte; wenn sie anderen Anschauungen und Theorien weichen musste, so war dieses Loos ihren Vorgängerinnen ebenfalls nicht erspart geblieben, und wird ihren Erben gewisslich ebenso wenig erspart bleiben. In einer so rasch fortschreitenden, noch in jugendlichem Wachsthum begriffenen Doctrin, wie es die organische Chemie ist, dürfte dies noch auf lange hinaus das Schicksal aller Theorien sein. Sie sind Kinder ihrer Zeit. Ueber ihre Zeit hinaus werden sie zum Prokrustesbette.

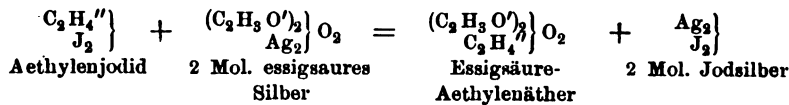
Die organische Chemie verdankt der Typentheorie eine rationellere Auffassung der Säureanhydride, die Entdeckung der gemischten Anhydride, der gemischten Aether, namentlich aber als werthvollste Frucht die Entdeckung der mehrwerthigen Alkohole. Wir erläutern die letztgenannten Entdeckungen durch ein Beispiel.

Der Aethylalkohol, dessen wir uns bereits wiederholt als Beispiel bedienten, ist nach der typischen Anschauungsweise

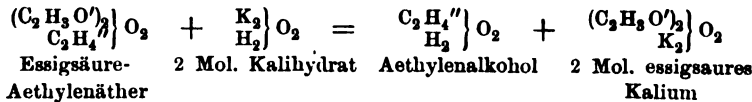


d. h. er leitet sich von einem Wassermolecül, durch Vertretung eines Atoms Wasserstoff durch das einwerthige Radical Aethyl, $\text{C}_2\text{H}_5'$, ab. Die Typentheorie musste von ihrem Standpunkte die Existenz mehrwerthiger Alkohole vorhersehen. So wie es mehrbasische Säuren giebt, die sich von 2 und mehr Molecülen Wasser ableiten, so konnte es auch Alkohole geben, die auf multiple Wassertypen bezogen werden müssen. Wenn es z. B. gelang, das zweierthige Radical Aethylen, $\text{C}_2\text{H}_4''$, in zwei Molecüle Wasser einzuführen, so hatte man einen Körper, welcher sich zum gewöhnlichen Alkohol so verhielt, wie eine zweibasische Säure zu einer einbasischen. Die Voraussetzung bestand unter den Händen von Würtz die Probe und zwar durch die folgenden Reactionen, welche den zweiseitigen (zweierthigen) Aethylenalkohol (Glycol) lieferten:

I.



II.



Später erkannte man in dem Glycerin, einem bei der Verseifung der Fette auftretenden, längst bekannten Körper einen dreierthigen Alkohol, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5''' \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_2$, und diese Erkenntniss führte zu einer richtigen Erkenntniss der Constitution der Fette, und zu einer künstlichen Darstellungsmethode des Glycerins selbst.

Während die typischen Anschauungen noch für die grosse Mehrzahl der Chemiker maassgebend waren, wies Kolbe, ihr entschiedenster Gegner, darauf hin, dass, wenn es einen natürlichen Typus, eine wahre Mutter-substanz für gewisse organische Verbindungen, und zwar zunächst für die organischen Säuren gebe, dies die Kohlensäure sei. Da Kohlensäure, Wasser und Ammoniak die einzigen Nahrungstoffe sind, aus welchen sich unter Mitwirkung der anorganischen Salze des Bodens die Pflanze ihren Leib mit seinen zahlreichen organischen Verbindungen aufbaut, so war es von vornherein wahrscheinlich, dass bei der Bildung der organischen Säuren die Kohlensäure eine besonders wichtige Rolle spielen werde. Durch die schönen Untersuchungen Kolbe's, aus welchen hervorging, dass eine Reihe organischer Säuren der Elektrolyse unterworfen, dabei in einen Kohlenwasserstoff und in Kohlensäure zerfalle, sowie durch den Nachweis, dass organische Säuren direct synthetisch aus Kohlensäure und gewissen Kohlenwasserstoffen, ja selbst durch die Mitwirkung des

Kolbe's
Lehre von
den organischen Säuren und il
Ableitung
von der Kohlen-
säure.

Radicals der Kohlensäure, CO (Kohlenoxyd, Carbonyl), künstlich aufgebaut werden können, wurde die Bedeutung der Kohlensäure für die primäre Bildung organischer Säuren in der Pflanze beinahe zur Gewissheit. Die sogenannten Säureradiale enthalten als einen Componenten das Radical der Kohlensäure: CO, als den anderen Componenten einen Kohlenwasserstoff. Schon früher machte man die Wahrnehmung, dass Säureradiale in der grossen Mehrzahl der Fälle sauerstoffhaltig sind, sowie dass solche, welche nur 1 Atom Sauerstoff enthalten, einbasische, solche mit 2 und mehr Atomen Sauerstoff häufig wenigstens zwei- und mehrbasische Säuren liefern, Kolbe wies nach, dass einbasische Säuren solche sind, welche als näheren Bestandtheil das Radical der Kohlensäure: Carbonyl: CO, einmal enthalten, zweibasische solche, welche es zweimal, dreibasische endlich solche, welche es dreimal enthalten (Mono-, Di- und Tricarbonensäuren).

Das Radical der Essigsäure, C_2H_3O (Acetyl), verwandelte sich jetzt in $CH_3.CO$; das Radical der Bernsteinsäure, $C_4H_4O_2$ (Succinyl) in $C_2H_4.(CO)_2$ oder $C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$; jenes der Citronensäure, $C_6H_5O_4$, in $C_3H_5O \begin{matrix} CO \\ CO \\ CO \end{matrix}$ u. s. w. Obgleich Kolbe für diese Verhältnisse eine andere

Art der Formulirung wählte, so wurde doch die Sache selbst als ein wahrer Fortschritt in der Auffassung der Radiale, und als eine rationelle weitere Auflösung derselben mit Freude von allen Chemikern begrüsst und adoptirt.

Uebergang
zur Lehre
von der
Werthigkeit
der Ele-
mente.

Die Typentheorie selbst war mittlerweile eine andere geworden. Man fing an, die Radiale und ihre Werthigkeit schärfer ins Auge zu fassen. Man maass ihre Werthigkeit nicht allein mehr durch die Anzahl der Wasserstoffatome, welche sie in den Typen ersetzen sollten, sondern auch durch die Anzahl von Chlor-, Brom- und Jodatomen, mit denen sie sich zu vereinigen fähig sind. Man machte auf ihre wechselnde Werthigkeit je nach ihrem Wasserstoffgehalte aufmerksam und zeigte, dass Radiale mit einer paaren Anzahl von Wasserstoffatomen in der Regel zweiwerthig, solche mit einer unpaaren Anzahl von Wasserstoffatomen dagegen ein- oder dreiwerthig erscheinen. Man wies darauf hin, dass einwerthige Radiale durch Verlust von 1 Atom H zweiwerthig, durch Verlust von 2 Atom H dreiwerthig werden können. So gelangte man allmählich dahin, den Begriff der Radiale und ihrer Werthigkeit aus der Natur der Elemente selbst zu entwickeln, und damit war der Uebergang zur neuesten theoretischen Phase der Chemie: zur Theorie der Werthigkeit oder Quantivalenz der Elementaratome, und zur Lehre von der chemischen Structur oder Atomverkettung vorbereitet. Wir verweisen bezüglich der Lehre von der Werthigkeit der Elemente auf Bd. I, 5te Aufl. S. 407 u. ff. dieses Werkes, woselbst diese Lehren eingehend entwickelt sind.

Theorie der chemischen Structur oder Atomverkettung.

Diese Theorie, die auch als Theorie der Bindung der Elementaratome im Molecül bezeichnet werden könnte, auf die organischen Verbindungen, mit welchen wir es hier zu thun haben angewendet, fusst auf einer ganzen Reihe hypothetischer Voraussetzungen, und steht und fällt mit diesen. Diese Voraussetzungen sind:

1) Die Werthigkeit der Elemente als eine invariable fundamentale Eigenschaft derselben, gemessen an dem sogenannten Normalatome: dem Wasserstoffe.

Theorie d
chemische
Structur.

Voraus-
setzungen,
auf welch
sie fusst.

2) Die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms in der soeben erörterten Bedeutung.

3) Die Annahme gesättigter und ungesättigter Molecüle.

4) Die Annahme, dass die Kohlenstoffatome in den organischen Verbindungen sich kettenförmig aneinanderreihen, und sich selbst untereinander mit je einer, oder auch wohl mit mehreren ihrer Valenzen wechselseitig binden (Kohlenstoffkerne).

5) Die weitere Annahme, dass die übrigen Elemente sich diesen Kohlenstoffkernen entweder direct oder indirect anlagern; indirect insoferne, als mehrwerthigen Elementen, wie Schwefel und Sauerstoff, ebenfalls die Fähigkeit zuerkannt wird, sich kettenförmig aneinander zu reihen, und sogenannte Seitenketten bilden zu können.

Von diesen Voraussetzungen musste die Theorie die erste fallen lassen, nachdem einer Reihe von Thatsachen gegenüber dieselbe als Gesetz nicht mehr festgehalten werden konnte. Sie gilt nur mehr als Regel.

Der Begriff der gesättigten und ungesättigten Molecüle ist ein sehr schwankender (vergl. dieses Lehrb. Bd. I, 5te Aufl. S. 412), und selbst unter den Anhängern der Theorie ist Uebereinstimmung darüber, ob ungesättigte Molecüle als solche existiren können, nicht erzielt.











Die unter 4) und 5) angeführten Voraussetzungen sind direct und thatsächlich vor der Hand nicht zu beweisen; es sind Hypothesen, aufgestellt, um die Haupthypothese zu stützen.

So schwankend aber auch die Fundamente sind, auf welchen die Theorie der Atomverkettung ruht, so beherrscht sie doch zur Zeit die jetzige chemische Generation so ziemlich vollständig. Die sogenannte „moderne Chemie“ fusst auf dieser Theorie.

Besser wie durch Definitionen wird es durch Beispiele gelingen, klar zu machen, wie diese Theorie die organischen Verbindungen sich constituirt denkt. Zum Verständniss der untenstehenden Betrachtungen geben wir die graphische Versinnlichung der Valenz der Elementaratome, sowie sie gewöhnlich dargestellt wird:

Graphisch
Darstellung
der Valenz
der Elemente
aratome.

Allgemeiner Theil.

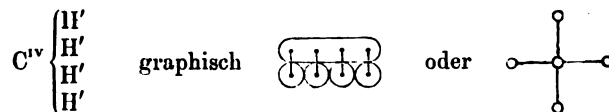
C^{IV}	graphisch		oder	
N^{III}	"		oder	
N^V	"		oder	
O^{II} und S^{II}	"		oder	
$H^I, Cl^I, Br^I, etc.$	"		oder	

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass diese Zeichen weder über die Form, noch über die relative Grösse der Atome, noch über ihre Stellung im Raume etwas aussagen sollen; sie sollen vielmehr nur durch die Anzahl der die Valenzen oder Verwandtschaftseinheiten bedeutenden Punkte, oder der von den Kreisen ausgehenden Striche die Quantivalenz der Elementaratome verdeutlichen. Kohlenstoff ist vierwerthig, Sauerstoff und Schwefel sind zweiwerthig, Wasserstoff, Chlor etc. einwerthig angenommen. Der Stickstoff dagegen als drei- und unter Umständen fünfwerthiges Element betrachtet.

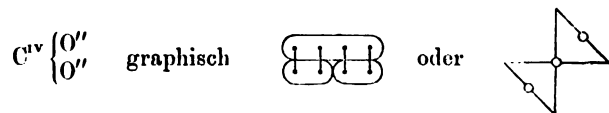
Betrachten wir nun vom Standpunkte der Theorie zunächst organische Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff.

Verbindungen mit
1 At. Kohlenstoff.

Aus der Lehre von der Werthigkeit der Elemente folgt von selbst, dass das Sumpf- oder Grubengas, CH_4 , ein gesättigtes Molecül darstellt, in welchem die vier Valenzen (Verwandtschaftseinheiten) der Kohlenstoffatome durch vier einwerthige Wasserstoffatome völlig gesättigt sind.



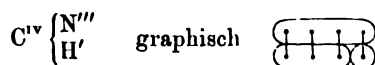
Ebenfalls gesättigte Molecüle sind:



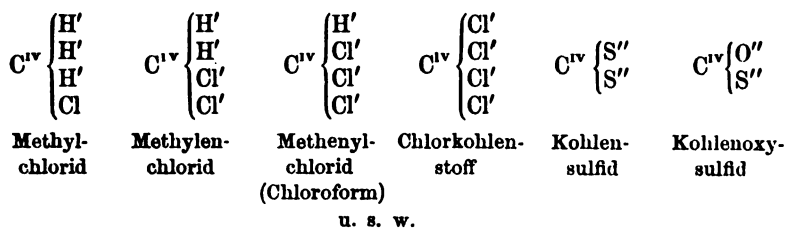
Kohlensäure.



Chlorkohlenoxyd.

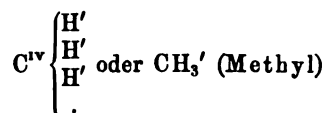


Blausäure.



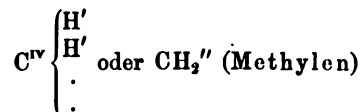
Alle die beispielweise aufgeführten Verbindungen stellen in sich geschlossene gesättigte Moleküle dar, in welchen die vier Valenzen der Kohlenstoffatome durch 4 einwerthige, durch 1 zweiwerthiges und 2 einwerthige, durch 2 zweiwerthige, oder endlich durch 1 dreiwerthiges und 1 einwerthiges befriedigt sind. Alle diese Verbindungen erscheinen demnach vom Standpunkte der Theorie aus unfähig, weitere Atome zu binden, sie verhalten sich nicht als Radicale.

Denkt man sich nun aber vom Sumpf- oder Grubengase eine Valenz des Kohlenstoffs nicht durch Wasserstoff ersetzt, und überhaupt unbefriedigt, so wird ein derartiges Molekül



ein einwerthiges Radical darstellen. In der That, ersetzt man im Grubengas 1 Atom H durch Cl, so hat man das Methylchlorid, in welchem die Atomgruppe CH_3 als einwerthiges Radical fungirt.

Denkt man sich im Grubengase 2 Wasserstoffatome durch 2 Chloratome ersetzt, so hat man das Methylenchlorid, und der Rest



in der Fiction frei gedacht, erscheint als zweiwerthiges Radical. So fungirt der in Chloroform $C^{iv} \begin{Bmatrix} H' \\ Cl' \\ Cl' \\ Cl' \end{Bmatrix}$ mit 3 Atomen Chlor verbundene Rest

des Grubengases $C^{iv} \begin{Bmatrix} H \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{Bmatrix}$ oder CH''' als dreiwerthiges Radical, und das Chloroform als die Chlorverbindung dieses Radicals; die Atomgruppe $C^{iv} \begin{Bmatrix} N''' \\ \cdot \end{Bmatrix}$ oder CN' (Cyan) als einwerthiges Radical u. s. w. Der Begriff der Radicale wird, wie man sieht, aus elementaren Bedingungen abge-

leitet und völlig erklärt, warum sich diese Reste bei chemischen Umsetzungen mit 1, 2 und 3 Valenzen beteiligen.

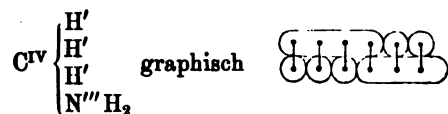
Haupt- und
seitenketten.

Denkt man sich nun aber an die Stelle von einem Atom Wasserstoff im Grubengase ein zweiwerthiges Sauerstoffatom tretend, so folgt aus seiner Zweiwerthigkeit ohne Weiteres, dass es nur mit einer seiner beiden Valenzen vom Kohlenstoffatome gebunden werden kann, daher eine freie Valenz mit in das Molecül einführt, die dann durch ein einwerthiges Atom gesättigt werden kann. Eine derartig aufzufassende Verbindung ist der Methylalkohol, CH_4O :



Man sieht, dass in dem Methylalkohol drei H-Atome direct an das Kohlenstoffatom gebunden gedacht werden (Hauptkette), während das vierte Wasserstoffatom nur indirect, mittelst des Sauerstoffatoms mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht.

Aehnliche Verbindungen sind CN_3NH_2 (Methylamin):



wo das dreiwertige Stickstoffatom nur mit einer seiner drei Valenzen direct an den Kohlenstoff gebunden, noch 2 H-Atome in die Verbindung einführt; ferner die

Methylsulfonsäure, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, in welcher eine freie Valenz des Kohlenstoffatoms den Schwefelsäurerest, SO_3H , in das Molecül einführt:



Das Schwefelatom führt demnach nicht weniger wie 3 zweiwerthige sich wechselseitig bindende Sauerstoffatome, und ausserdem noch ein Wasserstoffatom in das Molecül ein. Solche nur indirect mit dem Kohlenstoffkern verbundene Atomgruppen werden als Seitenketten bezeichnet.

in Verbindungen mit mehreren Atomen Kohlenstoff werden Valenzen der Kohlenstoff-Atome zur wechselseitigen Bindung haben.

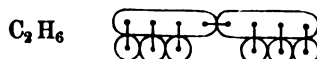
Die Annahme, dass sich die Elemente mit sich selbst zu verbinden fähig sein sollen, wird aus der Moleculartheorie gefolgert. Wenn 1 Molecül Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff = OO , HH , CC sind, d. h. aus zwei Atomen bestehen, so müssen diese Atome im Molecül nothwendig durch eine chemische Anziehung in der Gleichgewichtslage erhalten werden.

Berücksichtigt man nun, dass bei organischen Verbindungen der Kohlenstoff meist in Anhäufungen von Kohlenstoffatomen, in einigen Verbindungen bis zu 30 und mehr Atomen auftritt; dass gerade der

Kohlenstoff in den organischen Verbindungen eine grosse Beständigkeit zeigt und viel weniger leicht herausgenommen werden kann, wie die übrigen Elemente, so ist die Annahme, dass in den organischen Verbindungen die Kohlenstoffatome sich gegenseitig binden, und so einen zusammengesetzten Kohlenstoffkern darstellen, sehr wahrscheinlich, und es würden dann bei Verbindungen mit mehreren Atomen Kohlenstoff die Valenzen des letzteren zum Theil zur gegenseitigen Bindung verbraucht. Eine solche Verbindung wird daher niemals so viel freie Valenzen darbieten, als der Anzahl der Kohlenstoffatome entspräche.

Bei Verbindungen mit zwei Atomen Kohlenstoff ist es der einfachste Fall, anzunehmen, dass sich die beiden Kohlenstoffatome mit je einer Valenz binden; von den acht Valenzen beider Kohlenstoffatome bleiben demnach noch sechs durch andere Elemente zu sättigende übrig. Z. B.

Bindungs-
weise des
Kohlenstoff
bei 2 At.
Kohlenstoff

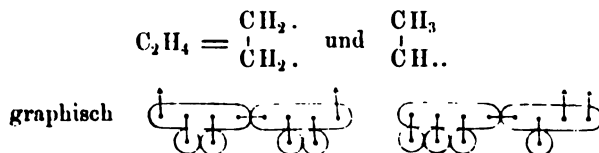


Die Verbindungen C_2H_6 (Aethan), $C_2H_4Cl_2$ (Aethylenchlorid), C_2H_5Cl (Chloräthyl) werden daher gesättigte Molecüle darstellen, womit die Erfahrung übereinstimmt. Denken wir uns nun von dem gesättigten Molecül C_2H_6 ein At. H durch Cl ersetzt, so ist der an das Chlor gebundene Rest: C_2H_5 , ungesättigt gedacht, ein einwerthiges Radical von der Form



Sind, wie dies vorausgesetzt wird, alle Valenzen der Kohlenstoffatome unter sich gleich, so ist nur ein solches Radical möglich, denn denkt man sich die freie Valenz an dem einen, oder an dem anderen Kohlenstoffatome, immer sind an jedem derselben zwei Valenzen durch Wasserstoff gesättigt. Ein Isomeres des Radicals Aethyl: C_2H_5 , ist in der That nicht bekannt.

Denkt man sich aber aus dem gesättigten Molecül C_2H_6 , zwei Atome H ausgetreten, und durch Chlor oder ein anderes Element ersetzt, so verhält sich der damit verbundene Rest: C_2H_4 wie ein zweiwerthiges Radical; aber hier sind dann nach der Theorie bereits zwei Fälle möglich: 1) an jedem der beiden Kohlenstoffatome ist ein Wasserstoffatom ausgetreten, 2) die beiden ausgetretenen Wasserstoffatome waren an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden:

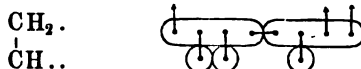


Man kennt auch wirklich zwei Chloride von der Formel $C_2H_4Cl_2$, das Aethylenchlorid und das damit isomere Aethylidenchlorid:



Aethylenchlorid Aethylidenchlorid

Werden endlich dem gesättigten Molecül C_2H_6 drei Atome H entzogen, so muss der Rest C_2H_3 als dreiwerthiges Radical fungiren. Wenn wir nicht annehmen wollen, das eine Kohlenstoffatom enthalte ausser der einen durch das andere Kohlenstoffatom gebundenen, keine weiteren gesättigten Valenzen, so ist nur ein solches Radical möglich; es sind dann nämlich 2 At. H an das eine, und 1 At. H an das andere Kohlenstoffatom gelagert:



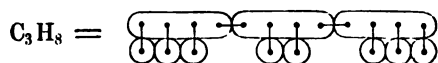
Bei Verbindungen mit drei und mehr Atomen Kohlenstoff ist wie bei Verbindungen mit drei und mehr Atomen Kohlenstoff.

Bei Verbindungen mit drei und mehr Atomen Kohlenstoff ist wieder die einfachste Annahme die, dass die Kohlenstoffatome sich mit je einer Valenz wechselseitig binden. In diesem Falle werden demnach bei Verbindungen mit 3 At. Kohlenstoff von den zwölf Valenzen derselben vier, bei solchen mit 4 At. Kohlenstoff von den sechzehn Valenzen sechs zur gegenseitigen Bindung verbraucht. Das gesättigte Molecül hat daher, wenn wir mit A gesättigte Valenzen bezeichnen, bei Verbindungen mit 3 At. Kohlenstoff die Formel C_3A_8 , bei solchen mit 4 At. Kohlenstoff die Formel C_4A_{10} . Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom wird daher die Zahl der Valenzen, die nicht in gegenseitiger Bindung stehen, um zwei Valenzen erhöht.

Die Anzahl der in einem gesättigten Molecüle von n Atomen Kohlenstoff enthaltenen Wasserstoffatome, oder anderer einwerthiger Atome wird demnach ausgedrückt durch die Gleichung:

$$2 + n(4 - 2) = 2 + 2n.$$

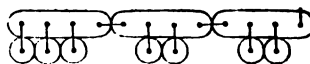
Das gesättigte Molecül von dem Kohlenstoffkern C_3 besitzt, wenn wir uns die acht Valenzen durch Wasserstoff oder andere einwerthige Elemente befriedigt denken, die Formel:



Nehmen wir nun in diesem Molecül ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor ersetzt an, so erscheint dasselbe als das Chlorid des einwerthigen Radicals C_3H_7 , allein solcher ungesättigter Molecüle sind zwei theoretisch möglich, nämlich:



graphisch



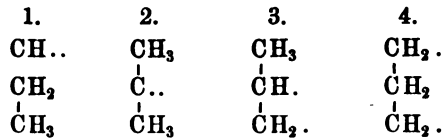
und



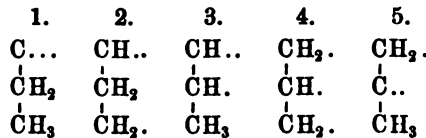
In der That kennt man zwei isomere Reihen von Verbindungen des Radicals $\text{C}_3\text{H}_7'$, so die Jodide, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$:



Denken wir uns endlich von dem gesättigten Molecül C_3H_8 , zwei Atome H weggenommen, so verhält sich der Rest C_3H_6 als ein zweiwerthiges Radical; allein hier sind dann noch zahlreichere Isomeriefälle denkbar, wie nachstehende Zusammenstellungen lehren, in welchen, wie bei den bereits gegebenen, die Punkte bei den Symbolen die frei gedachten Valenzen anzeigen:



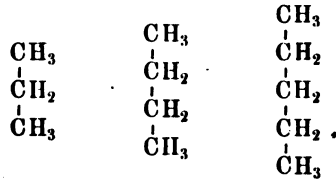
Entzieht man endlich dem gesättigten Molecül C_3H_8 drei Atome H, so verhält sich der Rest C_3H_5 wie ein dreiwerthiges Radical; die Anzahl der möglichen Isomeriefälle ist aber dann eine noch grössere, wie nachstehende Formeln erläutern:



Mit der Anzahl der Kohlenstoffatome steigt, wie dieses zur Genüge ersichtlich ist, die Anzahl der möglichen Isomerien; wir setzen aber diese Erläuterung nicht weiter fort, weil sich die Verhältnisse doch immer nur wiederholen, und durch die Regeln der Combinations-, Permutations- und Variationsrechnung festgestellt werden können.

Bemerkenswerth bleibt es, dass mit der Anzahl der Kohlenstoffatome der verschiedenen organischen Verbindungen auch die Anzahl der thatsächlich nachgewiesenen Isomerien im Allgemeinen wächst.

In den organischen Verbindungen mit mehreren Atomen Kohlenstoff bilden die letzteren eine Kohlenstoffkette, an welche die übrigen Elemente gebunden sind. Bei der Annahme einfacher Bindung der Kohlenstoffatome unter sich, enthalten die gesättigten Wasserstoffverbindungen solcher Ketten an die Endkohlenstoffatome drei Atome H, an die in Mitte liegenden zwei Atome H gebunden:

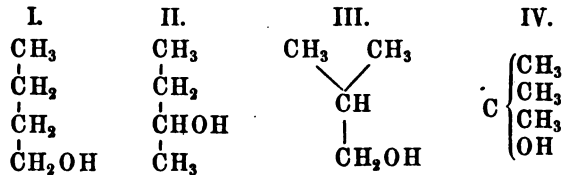


u. s. w.

Ableitung
organischer
Verbindun-
gen von
gesättigten
Kohlenwas-
serstoffen.

Von solchen Stammkohlenwasserstoffen lässt sich durch Substitution des Wasserstoffs durch andere einwerthige Elemente, wie Chlor, Brom und Jod, oder durch mehrwerthige Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, die unter Umständen weitere Elemente als Seitenketten in das Molecül einführen können, eine grosse Anzahl organischer Verbindungen ableiten. Je nachdem ferner diese Substitution am einen oder anderen Kohlenstoffatome, an einem am Ende der Kette liegenden, oder einem in Mitte derselben erfolgend angenommen wird, entstehen mehr oder weniger zahlreiche Isomeren.

So kennt man vier *isomere* Verbindungen von der Formel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (Butylalkohole), welche die Theorie der chemischen Structur durch nachstehende Formeln deutet:



In I. ist OH an die Stelle eines Atoms H von einem Endkohlenstoffatome getreten; in II. ist die Substitution an einem in Mitte der Kette liegenden Kohlenstoffatome erfolgt. In III. befindet sich OH ebenfalls an einem Endkohlenstoffatome; aber ein Kohlenstoffatome ist durch zwei seiner Valenzen mit zwei Methylen: CH_3' , und mit der dritten durch ein Atom H gesättigt. In IV. endlich sind von den vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms drei durch drei Methyle, und die vierte durch OH gesättigt.

Kohlenstoff-
atome kön-
nen sich
auch mit
mehr wie je
einer
Valenz
gegenseitig
binden.

Bei unseren Betrachtungen über die chemische Structur organischer Verbindungen mit mehr wie einem Atom Kohlenstoff, gingen wir bisher von der Annahme aus, dass sich die Kohlenstoffatome mit je einer Valenz binden. Diese Annahme ist allerdings die einfachste und nächstliegende, allein sie ist durchaus nicht die einzig mögliche. Es ist nämlich eben so gut möglich, dass sich zwei Kohlenstoffatome mit zwei oder drei Valenzen gegenseitig binden, womit die Erfahrung, dass in kohlenstoffreicheren Verbindungen die Anzahl der übrigen Atome im gesättigten Molecül häufig eine viel geringere ist, als der Annahme der einfachen Bindung der Kohlenstoffatome entspräche, in Uebereinstimmung steht.

Nach der Seite 30 gegebenen Gleichung wäre eine organische Verbindung mit 6 Atomen Kohlenstoff 14werthig, d. h. sie enthielte im ge-

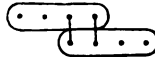
sättigten Molecül 14 nicht zur wechselseitigen Bindung der Kohlenstoffatome verbrauchte Valenzen ($2 + 6 [4 - 2] = 2 + 12$). Das Benzol, C_6H_6 , ist aber ein Kohlenwasserstoff, welcher alle Merkmale eines gesättigten Molecüls zeigt; es müssen demnach von den 24 Valenzen der Kohlenstoffatome 18 durch gegenseitige Bindung verbraucht sein. Jedoch auch bei den relativ einfachsten Fällen ist eine mehrfache Bindung möglich.

Bei Verbindungen mit 2 At. Kohlenstoff sind drei Fälle möglich:

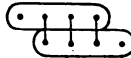
1. Die zwei Atome binden sich mit je einer Valenz:



2. Die zwei Atome binden sich mit je zwei Valenzen:



3. Die zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je drei Valenzen:



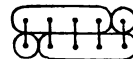
Die gesättigten Molecüle erhalten dann für 1., 2. und 3. die Formen:



C_2H_6



C_2H_4



C_2H_2

Entziehen wir dem gesättigten Molecül C_2H_6 drei At. H, so haben wir das dreiwertige Radical C_2H_3''' , während durch Austritt von einem At. H aus dem gesättigten Molecül C_2H_4 das isomere einwertige Radical C_2H_3' entsteht.

Bei Molecülen mit mehr wie zwei Atomen Kohlenstoff wird endlich auch eine alternirende Bindung je zweier Kohlenstoffe mit je ein und zwei Valenzen angenommen.

Wie die Theorie der Atomverkettung die Constitution der organischen Verbindungen auffasst, dürften die gegebenen Beispiele genügend erläutern. Ihr sind die organischen Verbindungen Molecüle, deren Elementaratome durch wechselseitige Sättigung ihrer Valenzen in der Gleichgewichtslage erhalten werden, und die Aufgabe der Theorie ist es, die Bindungsweise der Elementaratome im Molecül zu ermitteln. Wäre die Werthigkeit der Elemente wirklich eine unveränderliche, würden die als gesättigt betrachteten Molecüle wirklich unter allen Umständen keine Fähigkeit mehr besitzen, weitere Elemente in sich aufzunehmen, und wäre endlich die Annahme doppelter und dreifacher Bindung derselben Elemente unter sich nicht eine etwas willkürliche, so wäre die Aufgabe streng wissenschaftlich lösbar; so wie aber die Dinge in Wirklichkeit liegen, ist der Werth der sogenannten Structurformeln ein sehr relativer. Um derartige Formeln überhaupt zu construiren, ist nichts weiter erforderlich, wie einige Combinationsgabe. Geht es nicht

Werth und Bedeutung der Theorie der Atomverkettung.

mit der einfachen Bindung der Kohlenstoffatome, so versucht man es mit der mehrfachen; will der dreiwertige Stickstoff nicht passen, so lässt man ihn fünfwerthig sein. Will das gesättigte Molekül nicht stimmen, spricht man von lückenhaften Verbindungen, oder „latenten“ Affinitäten ja man spricht von „Ortsbestimmung“ der Atome im Molekül, wahren man sich gleichzeitig dagegen verwahrt, als sollten die Strukturformel etwas über die Lagerung der Atome im Raume aussagen etc.

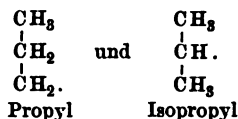
Trotz der ernsthaften Bedenken, welchen die Theorie der Atomverkettung begegnen muss, hat gleichwohl das Betreten dieses Weges die Wissenschaft sehr gefördert; er hat uns mit einer überraschenden Anzahl von Isomeren bekannt gemacht. Wir ahnen, dass wenn die Theorie auch nicht die volle Wahrheit ist, ihr ein richtiger Gedanke zu Grunde liegt.

Wir wollen an einem Beispiele die Ableitung von Strukturformel für zwei isomere Verbindungen erläutern, und wählen zu diesem Zweck einen relativ einfachen Fall.

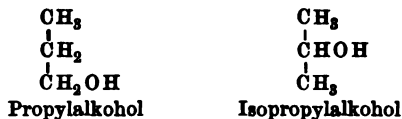
Beispiele
für die
Deutung
der Iso-
merien.

Man kennt zwei organische Verbindungen von der empirischen Formel C_3H_8O , in welchen beiden das Radical C_3H_7' an den Wasserrest OH gebunden angenommen werden muss. Für beide Verbindungen: den Propylalkohol und den Pseudopropylalkohol (Isopropylalkohol), würde sich daher die typische Formel $C_3H_7' \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O$ ergeben. Beide aber sind nach ihren physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, specif. Gewicht) ebensowohl, wie nach ihren chemischen (Bildungs- und Umsetzungsweisen) ganz entschieden verschiedene Körper; d nun auch die Polymerie ausgeschlossen ist, so muss ein Fall von Metamerie vorliegen, und die Atomverkettung der Elemente des Radicals C_3H_7' in beide Körpern eine abweichende sein.

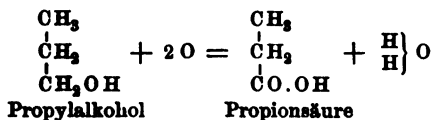
Nun muss, wie S. 30 u. 31 gezeigt wurde, die Theorie in der That die Existenzfähigkeit zweier Radicale von der Formel C_3H_7 voraussetzen, nämlich:



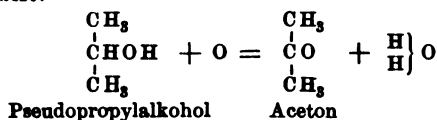
Beim Propyl befindet sich die ungesättigte Valenz an einem am Ende der Kette liegenden Kohlenstoffatome, beim Isopropyl an dem mittleren. Die Strukturformeln für beide isomere Alkohole könnten demnach geschrieben werden



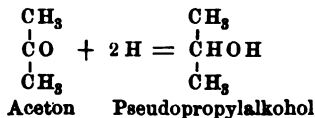
Es lehrt nun die Erfahrung, dass Alkohole, welche die Atomgruppe OH_2O enthalten, mit oxydierenden Agentien behandelt, in Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalte übergehen, indem die Atomgruppe CH_2OH durch Austritt von 21 und Ersatz derselben durch 1 O in die Gruppe CO.OH (Carbonyl, Rest der Kohlensäure) übergeht. In der That verwandelt sich auch der Propylalkohol auf diese Weise in Propionsäure:



Ist aber die für den Pseudopropylalkohol aufgestellte Structurformel richtig, so kann diese Verbindung nach obigem Modus nicht in eine Säure übergehen, denn sie enthält nicht die Atomgruppe CH_2OH , in welcher sich zwei direct an ein Kohlenstoffatom gelagerte und nicht dem Wasserreste angehörige, durch 1 At. Sauerstoff vertretbare Wasserstoffatome befinden, sondern die Atomgruppe CHOH ; in dieser aber befinden sich gar keine zwei, nicht dem Wasserreste angehörige direct an den Kohlenstoff gelagerte Wasserstoffatome, sondern nur eines; eine Vertretung von 2H Atomen durch 1 At. O, ist daher hier einfach nicht möglich. In der That, behandeln wir den Pseudopropylalkohol mit Oxydationsmitteln, so treten die beiden Wasserstoffatome am mittleren Kohlenstoffatome zu Wasser oxydirt aus, und es resultirt ein vollkommen neutraler Körper, das Aceton, als Rest:



Wir erhalten hinwiederum Pseudopropylalkohol, wenn wir Aceton mit Wasserstoff in statu nascendi behandeln:



Es werden demnach beide Structurformeln durch gewichtige thatsächliche Verhältnisse gestützt.

Dass wir übrigens, von wechselnden Theorien ganz abgesehen, zu wirklichen Constitutionsformeln, welche uns einen sicheren Einblick in die näheren Bestandtheile oder Componenten der organischen Verbindungen gewähren, nur durch ein umfassendes Studium derselben, und durch richtige unzweideutige Interpretation möglichst zahlreicher Thatsachen gelangen, lässt sich an der verhältnissmässig so einfach constituirten Essigsäure am Klarsten nachweisen.

Zu wirklichen Constitutionsformeln gelangt man nur durch ein umfassendes Studium der organischen Verbindungen.

Die empirische Formel dieser Säure ist:



Studiren wir nun das Verhalten dieser Säure näher, so finden wir, dass die vier Atome Wasserstoff darin keineswegs das gleiche Verhalten zeigen. Eines von den vieren lässt sich nämlich sehr leicht auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzen, während die anderen drei diese leichte Vertretbarkeit durch Metalle nicht zeigen. Nehmen wir den einfachsten Fall, dass es sich dabei um einwerthige Metalle handelt, so ist, wenn wir mit M ein solches einwerthiges Metall bezeichnen, die allgemeine empirische Formel der essigsuren Salze:



Durch geeignete Reactionen können wir das Natriumsalz in das Silbersalz, dieses in das Kaliumsalz u. s. w. überführen, was uns zu dem Schlusse berechtigt, dass ein Wasserstoffatom in der Essigsäure sich an besonders angreifbarer Stelle befinden müsse und dass es immer ein und dasselbe Wasserstoffatom ist, welches in den verschiedenen essigsauren Salzen durch Metalle substituirt ist.

Zu demselben Schlusse, dass nämlich von den 4 Wasserstoffatomen der Essigsäure eines ein besonderes Verhalten zeigt, führt uns die Metamorphose, welche die Essigsäure durch Einwirkung von Chlor erleidet. Wir sehen dabei drei Atome Wasserstoff sehr leicht durch Chlor substituirt; behandeln wir aber das so erhaltene Product: die Trichloressigsäure, $C_2HCl_3O_2$, noch weiter mit Chlor, so gelingt es nicht, auch dieses vierte Wasserstoffatom durch Chlor zu substituiren. Dieses vierte in der Trichloressigsäure noch enthaltene Wasserstoffatom lässt sich aber mit derselben Leichtigkeit wie in der ursprünglichen Essigsäure, auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzen und der Schluss, dass dieses vierte Atom in der That dasselbe ist, wie jenes in der ursprünglichen Essigsäure durch Metalle leicht vertretbare, erscheint sicherlich nicht gewagt.

Dass das verschiedene Verhalten der Wasserstoffatome in der Essigsäure durch die verschiedene Stellung oder Anordnung derselben, und dass der eigenthümliche Charakter des sogenannten typischen, d. h. durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs, durch sein Verhältniss zu dem in der Essigsäure enthaltenen Sauerstoff bedingt sei, wird sehr wahrscheinlich, wenn wir das Verhalten der Essigsäure zu Phosphorchlorid ins Auge fassen. Essigsäure und Phosphorchlorid liefern nämlich Acetylchlorid, Phosphoroxychlorid und Salzsäure nach folgender Formelgleichung:



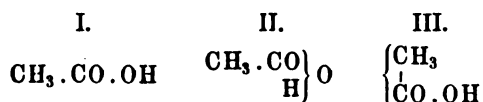
Essigsäure Acetylchlorid

d. h. die Essigsäure geht in Acetylchlorid über durch Austritt von OH (Hydroxyl, Wasserrest) und Eintritt von Cl. Von den drei noch im Acetylchloride enthaltenen Wasserstoffatomen besitzt aber keines Vertretbarkeit durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung; dieses leicht vertretbare ist mit Sauerstoff ausgetreten. Destilliren wir ein essigsaures Salz, d. h. Essigsäure, in welcher der sogenannte typische Wasserstoff durch ein Metall substituirt ist, mit Phosphorchlorid, so ist der Vorgang nur insoferne verschieden, als nun neben Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid ein Chlormetall gebildet wird; es tritt in diesem Falle aus der Essigsäure.OM aus und Cl ein.

Behandeln wir endlich Acetylchlorid mit Wasser, so wird das Chloratom mit Leichtigkeit gegen OH ausgetauscht und es wird dadurch Essigsäure regenerirt ($C_2H_3ClO + H_2O = HCl + C_2H_4O_2$); durch Kalihydrat geht Acetylchlorid in essigsaures Kalium über ($C_2H_3ClO + 2KHO = KCl + C_2H_3KO_2 + H_2O$). Daraus folgt ohne Weiteres, dass die Stellung von OM in den essigsauren Salzen, und jene von OH in der Essigsäure die gleiche sein müsse; dass das sogenannte typische, d. h. das

durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung leicht substituierbare Wasserstoffatom der Essigsäure an ein Sauerstoffatom gebunden ist, sonach mit dem Kohlenstoffkerne nicht in directer Verbindung steht.

Wenn wir Essigsäure der Elektrolyse unterwerfen, so zerfällt sie nach der Formelgleichung: $2(C_2H_4O_2) + O = 2(CH_3) + 2CO_2 + H_2O$ in Dimethyl, Kohlensäure und Wasser, und wir erhalten direct essigsaures Natrium, wenn wir Natriummethyl auf Kohlensäure einwirken lassen; hieraus, sowie aus anderen weiteren Prämissen ergibt sich, dass das Radical der Essigsäure, C_2H_3O : Methyl CH_3 und Carbonyl CO (das Radical der Kohlensäure) als nähere Componenten enthält. Alle diese Beziehungen finden ihren Ausdruck in nachstehenden Formeln:



Alle diese drei Formeln, worunter II. die typische und III. die Structuranschauung repräsentirt, drücken factisch das Gleiche aus.

Sie sagen über die Constitution der Essigsäure so viel aus, als man an der Hand der Erfahrung darüber überhaupt aussagen kann.

Homologe und heterologe Reihen.

Viele organische Verbindungen, die ihrem chemischen Charakter nach Homologie. sehr nahe verwandt sind, zeigen eine sehr bemerkenswerthe Analogie der Zusammensetzung. Sie lassen sich nämlich in Reihen bringen, deren einzelne Glieder sich in ihrer Zusammensetzung durch n mal CH_2 unterscheiden und zwar in der Art, dass von dem Anfangsgliede beginnend, jedes nachfolgende CH_2 mehr enthält. Eine derartige homologe Reihe bilden die (normalen) einbasischen Säuren von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O_2$, nämlich:

Ameisensäure	=	$C H_2 O_2$
Essigsäure	=	$C_2 H_4 O_2$
Propionsäure	=	$C_3 H_6 O_2$
Buttersäure	=	$C_4 H_8 O_2$
Valeriansäure	=	$C_5 H_{10} O_2$
Capronsäure	=	$C_6 H_{12} O_2$
Oenanthylsäure	=	$C_7 H_{14} O_2$
		etc. etc.

Ferner die substituirten Ammoniake oder Ammoniakbasen:

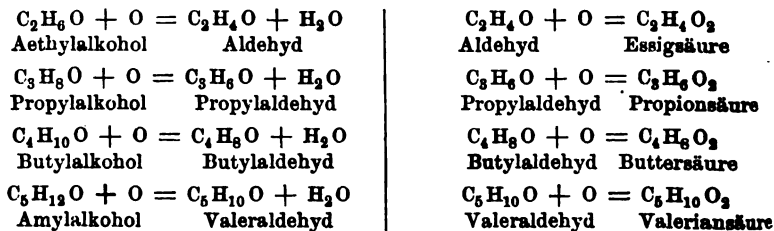
Methylamin	=	$C H_5 N$
Aethylamin	=	$C_2 H_7 N$
Propylamin	=	$C_3 H_9 N$
Butylamin	=	$C_4 H_{11} N$
Amylamin	=	$C_5 H_{13} N$
—		—
Caprylamin	=	$C_8 H_{19} N$

und viele andere.

Homologen Reihen angehörende organische Verbindungen zeigen stets gleichen chemischen Charakter. Entweder sind die Glieder alle Säuren, oder alle Basen, oder alle Alkohole u. s. w. Auch in ihren besonderen Eigenschaften zeigen sie grosse Uebereinstimmung, die sich aber um so mehr abschwächt, je entfernter die Glieder von einander sind, während nebeneinander stehende Glieder sich so ähnlich verhalten, dass sie zuweilen, äusserlich genommen, sich kaum von einander unterscheiden lassen. So sind Ameisensäure und Essigsäure ausserordentlich ähnliche Säuren; dagegen lassen sich durch ihre Eigenschaften Ameisensäure und Stearinsäure, letztere eines der höchsten Glieder der Reihe, kaum mehr als Glieder einer Reihe erkennen. Bei der homologen Reihe der sogenannten fetten Säuren namentlich lässt sich die Regelmässigkeit in der Differenzirung der Eigenschaften mit Erhöhung des $n\text{CH}_2$ Factors sehr gut verfolgen. Von der Ameisensäure, dem ersten Gliede beginnend, nimmt mit jedem nachfolgenden Gliede die Löslichkeit in Wasser und die Sättigungscapacität ab, dagegen steigt der Siedepunkt (vergl. unten) und die Consistenz. Die niedrigeren Glieder der Reihe sind flüchtig, die höheren nichtflüchtig, die niedrigeren flüssig, die höheren fest; bei den letzteren steigt aber mit dem $n\text{CH}_2$ Factor auch der Schmelzpunkt. Es zeigt sich sonach in der steigenden Differenz der Eigenschaften ein ähnliches Verhältniss wie bei den basischen Metalloxyden, vom Kali beginnend bis zur Thonerde. Während Kali und Natron, Strontian und Baryt, die nebeneinander stehenden Glieder einer natürlichen Reihe von Basen, die grösste Analogie zeigen, ist eine Aehnlichkeit zwischen Kali und Thonerde, den Endgliedern der Reihe, kaum mehr zu erkennen.

Die Glieder homologer Reihen geben analoge Zersetzungsproducte, die unter sich selbst wieder homolog sind.

Die Uebereinstimmung in den Gliedern homologer Reihen giebt sich auch dadurch zu erkennen, dass sie gleichen zersetzenden Einwirkungen ausgesetzt, analoge Zersetzungsproducte geben, die selbst wieder unter sich homolog sind. Dieses trifft unter anderen zu bei den nachstehenden (normalen) Alkoholen:



u. s. w.

Aus den Alkoholen entstehen also analoge Zersetzungsproducte: Aldehyde und Säuren, die unter sich ebenfalls wieder homolog sind. Die Alkohole, Aldehyde und Säuren aber sind in ihrer wechselseitigen Beziehung nicht homolog; es sind Substanzen, die durch chemische Metamorphosen auseinander erzeugt werden; indem man derartige Substanzen in eine

Reihe zusammenfasst, erhält man die sogenannten heterologen oder genetischen Reihen. In obenstehendem Schema sind Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol; Aethyl-Aldehyd, Propyl-, Butyl- und Valeraldehyd; endlich Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Baldriansäure einander homolog; dagegen Aethylalkohol, Aldehyd und Essigsäure, — Propylalkohol, Propylaldehyd und Propionsäure, — Butylalkohol, Butylaldehyd und Buttersäure, — Amylalkohol endlich, Valeraldehyd und Valeriansäure bilden je eine heterologe Reihe.

Wahre Homologie setzt natürlich analoge Constitution der betreffenden Verbindungen voraus.

Physikalische Verhältnisse organischer Verbindungen.

1. Siedepunktsgesetze homologer Verbindungen.

Bei vielen flüssigen und flüchtigen organischen Verbindungen hat man die Beobachtung gemacht, dass ihre Siedepunkte in einer bestimmten und einfachen Beziehung zu ihrer Zusammensetzung stehen, so zwar, dass die Siedepunktendifferenzen den Zusammensetzungs-differenzen proportional sind. Namentlich beobachtet man dies bei homologen Reihen.

Siede-
punkte-
regelmäßig-
keiten orga-
nischer ho-
mologer
Verbindun-
gen.

Bei einigen homologen Reihen hat sich das Gesetz herausgestellt, dass eine Zusammensetzungs-differenz von CH_2 einer Siedepunktendifferenz von 19° entspricht.

So z. B.

Ameisensäure	$\text{C H}_2 \text{ O}_2$	siedet bei	99° C.	} Diff. 19° C.
Essigsäure	$\text{C}_2 \text{ H}_4 \text{ O}_2$	" "	118°	
Propionsäure	$\text{C}_3 \text{ H}_6 \text{ O}_2$	" "	137°	
Buttersäure	$\text{C}_4 \text{ H}_8 \text{ O}_2$	" "	156°	
Valeriansäure	$\text{C}_5 \text{ H}_{10} \text{ O}_2$	" "	175°	

ferner

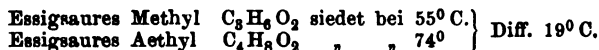
Methylalkohol	$\text{C H}_4 \text{ O}$	siedet bei	59° C.	} Diff. 19° C.
Aethylalkohol	$\text{C}_2 \text{ H}_6 \text{ O}$	" "	78°	
Propylalkohol	$\text{C}_3 \text{ H}_8 \text{ O}$	" "	97°	
Butylalkohol	$\text{C}_4 \text{ H}_{10} \text{ O}$	" "	116°	
Amylalkohol	$\text{C}_5 \text{ H}_{12} \text{ O}$	" "	135°	

Bei einer Reihe homologer Kohlenwasserstoffe, deren Ausgangspunkt das Benzol: $\text{C}_6 \text{ H}_6$, ist, ist die Siedepunktendifferenz eine andere. Sie beträgt für je CH_2 28 bis 29° C.

Es gilt dies Gesetz aber nur für wirklich homologe Reihen, für Verbindungen von analoger Constitution.

Essigsäure, $\text{C}_2 \text{ H}_4 \text{ O}_2$, und essigsaures Methyl, $\text{C}_3 \text{ H}_6 \text{ O}_2$, unterscheiden sich ebenfalls in ihrer Zusammensetzung durch CH_2 ; sie besitzen aber eine

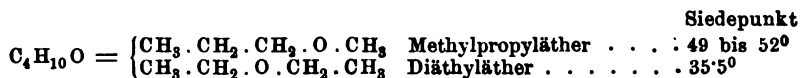
ganz abweichende Constitution, es findet sich daher auch die Siedepunktregel-mässigkeit bei ihnen nicht. Die Essigsäure siedet bei 118° C., das essigsaure Methyl bei 55° C., die Siedepunktdifferenz beträgt daher hier nicht 19° sondern 63°. Dagegen bei den wirklich homologen Körpern:



zeigt sich die Regelmässigkeit wieder.

Für metamere Körper von ungleicher chemischer Structur gilt diese Regelmässigkeit ebenfalls nicht.

Einfache kettenförmige Aneinanderreihung der Atome scheint den höchsten Siedepunkt zu bedingen. Je mehr sich aber die Atome in Seitenketten verzweigen, desto niedriger liegt der Siedepunkt. So siedet von den S. 32 erwähnten vier Butylalkoholen der normale (I) bei 116°, der Gährungsbutylalkohol (III) bei 109°, der secundäre Butylalkohol (II) bei 99°, der tertiäre Butylalkohol (IV) endlich bei 82.5°. Bei metameren Körpern von gleichem chemischen Charakter und sonst übereinstimmender Structur scheint auch die Stellung des Sauerstoffs auf den Siedepunkt von Einfluss zu sein. Je mehr der in gleicher Weise gebundene Sauerstoff (z. B. als Hydroxyl) nach der Mitte der Atomkette rückt, um so niedriger scheint der Siedepunkt zu liegen. Z. B.:



2. Volumenverhältnisse organischer Verbindungen.

a. Specifische Volumina organischer Gase und Dämpfe.

Volumen-
verhältnisse
organischer
Verbindun-
gen.

Nach dem bereits im I. Bande dieses Werkes 5. Aufl. S. 393 näher entwickelten Hauptsatze der Volumtheorie erfüllen die Molecüle aller einfachen und zusammengesetzten Gase und Dämpfe gleiche Räume. Auf das Volum eines Atoms Wasserstoff als Einheit bezogen, sind alle Molecüle zweivolumig, sie repräsentiren 2 Volumina, oder sie nehmen einen doppelt so grossen Raum ein, wie der von einem Atom Wasserstoff erfüllte. Die Erfahrung bestätigt das theoretische Postulat auch für die organischen Verbindungen. Aus den Dampflichtbestimmungen derartiger Verbindungen ergibt sich, dass auch ihre Molecüle zweivolumig sind.

specifisches
Mole-
darvolumen.

Unter specifischem Volumen oder Molecularvolumen verstehen wir die relativen Räume, welche die Molecüle verschiedener Körper in Gas- oder Dampfgestalt erfüllen. Man erhält für diese relativen Räume einen Ausdruck, indem man mit dem Volumgewichte des Gases

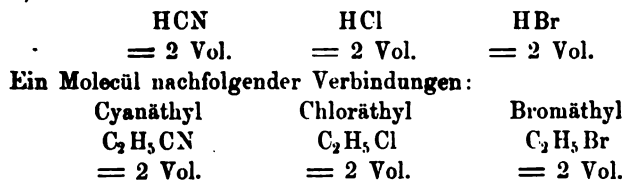
oder Dampfes in das Moleculargewicht dividirt. Der Quotient ist das specificische Volumen; er zeigt das relative Volumen äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Gase und Dämpfe an. Auf diese Weise ergibt sich das specificische Volumen nachstehender Elemente und Verbindungen wie folgt:

Substanz	Symbole und Formeln	Moleculargewicht	Volumgewicht H = 1	Relative Raumerfüllung oder specif. Vol.
Sauerstoff	OO	32	16	2
Wasserstoff	HH	2	1	2
Stickstoff	NN	28	14	2
Chlor	ClCl	71	35.5	2
Chlorwasserstoff	HCl	36.5	18.25	2
Ammoniak	NH ₃	17	8.5	2
Chloräthyl	C ₂ H ₅ Cl	64.5	32.25	2
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	60	30	2
Cyanwasserstoff	CNH	27	13.5	2
Valeriansaures Aethyl .	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	65	2

So wie obige organische Verbindungen verhalten sich alle überhaupt flüchtigen, alle haben ein gleiches Molecularvolumen. Da aber die Moleculargewichte organischer Substanzen sehr verschieden sind, so folgt, dass das Volumen organischer Verbindungen von ihrem Moleculargewichte unabhängig ist.

Wir müssen ferner annehmen, dass, wenn organische Radicale Elemente in Verbindungen ersetzen, sie dieselben auch nach bestimmten Raumverhältnissen vertreten, dass sie in der Verbindung denselben Raum einnehmen, den früher das Element eingenommen hatte.

Der Raum, welchen die Atomgruppe Cyan: CN, in der Cyanwasserstoffsäure einnimmt, ist äquivalent demjenigen, welchen 1 Atom Cl in der Chlorwasserstoffsäure, 1 Atom Brom in der Bromwasserstoffsäure einnimmt, denn

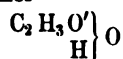


nimmt denselben Raum ein, wie die Wasserstoffverbindungen des Cyans, Chlors u. a. w., wir müssen daher annehmen, dass der Raum, welchen

Organische Radicale ersetzen Elemente nicht nach Gewicht, sondern nach räumlich.

das organische Radical in diesen Verbindungen erfüllt, derselbe ist, welchen der Wasserstoff in den Wasserstoffsäuren einnimmt.

Ebenso ist es mit den Substitutionsproducten. Wenn in der Essigsäure der Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, so ändert sich das Volumen der Verbindung begreiflicher Weise nicht. Wenn aber in dieser Säure nach der typischen Formel



H durch Acetyl, $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}$, vertreten wird und Essigsäureanhydrid, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}' \\ \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}' \end{array} \right\} \text{O}$, entsteht, so bleibt das Volumen gleichfalls dasselbe.

Hieraus ergibt sich, dass die Radicale sich nicht nur gewichtlich vertreten können, sondern dass sie auch einen äquivalenten Raum einnehmen, wie die Radicale oder Elemente, welche sie vertreten, z. B. der Wasserstoff; indem das Volumen der Verbindung sich nicht ändert mit dem durch das eintretende Radical veränderten Moleculargewichte.

Einwerthige Radicale sind also nicht allein solche, welche 1 Atom H gewichtlich äquivalent sind, sondern es sind auch solche, welche in der Verbindung denselben Raum einnehmen, wie das eine Atom Wasserstoff, welches sie ersetzt haben.

Zweiwerthige Radicale sind äquivalent 2 H, aber auch räumlich äquivalent 2 H u. s. w.

b. Specificsches Volumen flüssiger organischer Verbindungen.

Specif. Vol.
flüssiger
organischer
Verbindungen

Auch die specifischen Volumina flüssiger organischer Verbindungen lassen gesetzmässige Beziehungen zu ihrem Moleculargewichte und zu ihrer chemischen Constitution nicht verkennen. Man erhält das specifische Volumen flüssiger Verbindungen, indem man ihre Moleculargewichte durch die specifischen Gewichte (bei ihren Siedetemperaturen) dividirt.

zeigt bei
homologen
Verbindungen
Regelmässigkeiten.

So ist das specifische Gewicht des Aethylalkohols bei seiner Siedetemperatur $78\cdot4^{\circ} \text{C.} = 0\cdot736$; daher sein specifisches Volumen:

$$\frac{46}{0\cdot736} = 62\cdot5,$$

d. h. 46 Grm. (Moleculargewicht) Alkohol nehmen bei $78\cdot4^{\circ} \text{C.}$ den Raum von 62·5 Cubikcentimetern ein.

1. Für homologe Verbindungen hat sich die Gesetzmässigkeit ergeben, dass einer Zusammensetzungs-differenz von einmal CH_2 eine Differenz von 22 im specifischen Volumen entspricht.

Substanz	Formel	Molecular- gewicht	Specif. Vol.	Differenz
Ameisensäure	$C H_2 O_2$	46	42	—
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	60	64	22
Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	74	86	22
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	88	108	22
Valeriansäure	$C_5 H_{10} O_2$	102	130	22

2. Verbindungen, bei welchen die Differenz in der Anzahl der Kohlenstoffatome zwei, die Differenz aber in der Anzahl der Wasserstoffatome vier beträgt, haben dasselbe spezifische Volumen; so z. B.:

	Formel	Moleculargewicht	Specif. Vol.
Octan	$C_8 H_{18}$	114	187
Cymol	$C_{10} H_{14}$	134	187

Das spezifische Volumen des Kohlenstoffs ist daher doppelt so gross, wie jenes des Wasserstoffs.

3. Auch isomere und metamere Körper haben häufig dasselbe spezifische Volumen. Ferner hat es sich herausgestellt, dass das spezifische Volumen des Sauerstoffs in den organischen Verbindungen ein verschiedenes und davon abhängig ist, in welcher Weise der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbunden ist.

3. Optisches Verhalten der organischen Verbindungen.

Von den hierher gehörigen Verhältnissen verdienen Erwähnung das spezifische Brechungsvermögen, und die Circularpolarisation.

Multiplicirt man das spezifische Brechungsvermögen organischer Verbindungen (bekanntlich eine Constante) mit dem Moleculargewichte derselben, so erhält man das sogenannte moleculare Brechungsvermögen als eine Zahl, welche von der chemischen Zusammensetzung abhängig erscheint. So hat man gefunden, dass viele isomere und metamere Körper das gleiche moleculare Brechungsvermögen besitzen, bei homologen Verbindungen dasselbe für je CH_2 um 7.6 steigt, dass auch die Anzahl der Wasserstoffatome darauf einen gesetzmässigen Einfluss ausübt u. a. m. Doch hat man diese und andere Regelmässigkeiten nur bei einer gewissen Classe organischer Substanzen: den sogenannten Fettkörpern, genauer studirt.

Gewisse organische Verbindungen haben in Lösung die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Drehen sie dieselbe nach

Specific
Brech-
vermögen

Circular-
polarisation

rechts, so nennt man sie rechtsdrehend oder dextrogyr, drehen sie dieselbe nach links, so bezeichnet man sie als linksdrehend oder levogyr.

Es hat sich ferner ergeben, dass das Drehungsvermögen derartiger Lösungen ihrem Gehalte an drehender Substanz gerade proportional ist. Es lässt sich demnach der Gehalt einer Lösung an drehender Substanz durch einfache Messung des Drehungswinkels der Polarisationssebene mittelst der sogenannten Polariskope genau bestimmen. So bestimmt man den Gehalt einer Lösung an Rohrzucker oder an Traubenzucker am Einfachsten auf diese Weise, da beide Körper zu den circularpolarisirenden gehören.

Es ist bemerkenswerth, dass bis nun das Drehungsvermögen nur bei solchen organischen Verbindungen beobachtet wurde, die durch den Lebensprocess erzeugt, oder die wenigstens aus Verbindungen dieses Ursprungs entstanden sind.

Die
en
dri-
Kry-

Die Krystalle einiger sehr ähnlicher organischer Substanzen sind verschieden durch die Lage gewisser hemiëdrischer Flächen, welche bei den Krystallen der einen Verbindung an der rechten, bei denen der anderen an der linken Seite liegen, so dass die Form der einen das genaue Spiegelbild der anderen ist. Die Lösungen solcher Krystalle verhalten sich gewöhnlich gegen polarisirtes Licht entgegengesetzt. Die rechts hemiëdrischen drehen die Polarisationssebene nach rechts, die links hemiëdrischen nach links.

4. Sonstige physikalische Charaktere organischer Verbindungen.

Die
rtere
ischer
ndun-

Die organischen Verbindungen sind bei gewöhnlichen Temperaturverhältnissen theils fest, theils flüssig, theils luftförmig. Viele sind flüchtig und vermögen alle drei Aggregatzustände anzunehmen, andere, und es gehört hierher eine grosse Anzahl derselben, sind nichtflüchtig, d. h. sie werden bei dem Versuche, sie durch Wärme in Dampf zu verwandeln, zersetzt. Die festen und solche, die in niederer Temperatur zu erstarren vermögen, sind zum Theil der Krystallisation fähig, ja wir treffen unter den organischen Verbindungen ganz eminent krystallisationsfähige an, andere dagegen sind amorph.

Das specifische Gewicht fester und flüssiger organischer Verbindungen liegt (auf Wasser bezogen) zwischen 0.62 und 2.33.

Viele organische Verbindungen sind ungefärbt und vollkommen durchsichtig, andere weiss und mehr oder weniger undurchsichtig, wieder andere von charakteristischer (von Verunreinigungen unabhängiger) Farbe. Die prachtvollsten geschätztesten Farbstoffe, wie Indigo, Alizarin, die Anilinfarben, die Phenolfarbstoffe u. a. zählen zu den organischen Verbindungen. Dass die Farbe von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist, ergibt sich daraus, dass die geringste Zusammensetzungs-

Einwirkung chemischer Reagentien auf organische Verbindungen. 45

änderung dieselbe entweder zerstört oder in der Nüance verändert. Viele organische Verbindungen sind geschmack- und geruchlos, andere aber wieder durch charakteristischen Geschmack oder Geruch ausgezeichnet. Viele schmecken stark und rein sauer, andere süß, wieder andere mehr oder weniger intensiv bitter, einige sogar laugenhaft, wie die kaustischen Alkalien. Auch die Gerüche sind sehr verschieden; einige sind sehr werthvolle Wohlgerüche, andere von durchdringend unangenehmem Geruche. Auch hier ist die chemische Zusammensetzung von entschiedenstem Einflusse. So besitzen alle Kohlenwasserstoffe einen sehr ähnlichen aromatischen Geruch, viele sogenannte zusammengesetzte Aether einen mehr oder weniger angenehmen fruchtartigen, alle flüchtigen schwefelhaltigen organische Verbindungen einen mehr oder weniger durchdringend unangenehm lachartigen Geruch. Alle Alkaloide schmecken mehr oder weniger intensiv bitter, ähnlich die Glykoside u. s. w.

Ihrem chemischen Charakter nach sind die organischen Verbindungen Säuren, Basen oder indifferent, aber dann nach Merkmalen gegliedert, die als organische Verbindungen eigenthümlich, erst bei ihrer näheren Betrachtung Erwähnung finden können.

Die am häufigsten für organische Verbindungen in Anwendung gezogenen Lösungsmittel, in welchen sie sich einfach, d. h. ohne chemische Veränderung auflösen, oder auch nicht auflösen, sind Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther und Essigsäure. Auch hier lässt sich der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Verhalten zu diesen verschiedenen Lösungsmitteln nicht verkennen, wie wir im Verlaufe des Werkes noch vielfach ersehen werden.

Gesetzmässigkeiten in der Einwirkung chemisch wirksamer Stoffe auf organische Verbindungen.

Sehr geistvoll hat ein Chemiker hervorgehoben, dass es nicht die Gegenwart der Körper sei, mit welcher sich die Chemie beschäftige, sondern vielmehr ihre Vergangenheit und ihre Zukunft. In der That bezieht sich ein eingehenderes chemisches Studium der Körper vorzugsweise auf ihre Bildungsweisen, d. h. darauf, wie und woraus sie entstehen können und auf ihre Zersetzungen, die sie unter der Einwirkung verschiedener Agentien erleiden, sonach darauf, was aus ihnen unter solchen Einwirkungen zu werden vermag. Wir studiren die organischen Verbindungen, indem wir sie durch geeignete Einwirkung in ihre einzelnen Componenten zu zerlegen suchen (analytische Methode), und indem wir sie aus diesen Componenten, ja selbst aus ihren Elementen wieder aufzubauen versuchen (Synthese).

Die Agentien, mittelst welcher wir die Zersetzungen organischer Verbindungen studiren, sind keine anderen wie diejenigen, die wir als chemisch wirksam auch bei dem Studium anorganischer Körper anwen-

den. Ihre Wirkung entspricht im Allgemeinen ihrer Natur, wird aber durch die Eigenthümlichkeit der Kohlenstoffverbindungen wesentlich beeinflusst, und lässt gewisse der Verallgemeinerung fähige Gesetzmässigkeiten unschwer erkennen.

Wir geben in Nachstehendem in gedrängter Kürze das Wichtigste davon.

Einwirkung des Sauerstoffs.

Einwirkung
des Sauer-
stoffs.

Die Wirkung des Sauerstoffs auf organische Verbindungen ist natürlich eine oxydirende. Sie erfolgt aber mit verschiedener Energie und unter verschiedenen Modalitäten.

1. Manche organische Substanzen oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen.

Diese Oxydation wird zuweilen durch die Gegenwart dritter Körper, die als Sauerstoff-Ueberträger wirken, sehr begünstigt. Ein solcher Körper ist das Platinschwarz.

2. Die Oxydation der organischen Verbindung erfolgt erst bei höherer Temperatur, oder sie ist eine indirecte. Der einwirkende Sauerstoff entzieht der organischen Verbindung Wasserstoff, mit welchem er sich zu Wasser vereinigt.

3. Aehnlich wie der freie Sauerstoff wirkt der in den Superoxyden, der Chromsäure, der Uebermangansäure und den Oxyden der schweren Metalle gebundene.

Einwirkung
der Super-
oxyde, der
Chrom-
säure, der
Ueberman-
gansäure,
der Oxyde,
der
schweren
Metalle.

Die trockene Chromsäure wirkt auf viele organische Verbindungen so energisch oxydirend ein, dass sie sich entzünden und verbrennen. In wässriger Lösung wirkt sie weniger heftig ein, ebenso wenn man statt reiner Chromsäure ein Gemisch von dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure anwendet.

Es tritt dabei der Fall ein, dass die organische Verbindung einfach Sauerstoff aufnimmt, oder dass ihr unter Bildung von Wasser Wasserstoff entzogen wird. Häufig wird aber auch ein Theil des Kohlenstoffs derselben oxydirt und in Kohlensäure oder die Gruppe CO_2H (Carboxyl) verwandelt. Die Chromsäure geht dabei in Chromoxyd über.

Aehnlich wie die Chromsäure wirkt die Chlorsäure. Ein Gemenge von chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure wirkt lebhaft oxydirend, zugleich aber durch das Freiwerden des Chlors wie Chlorgas.

Die Oxyde der schweren Metalle, besonders die Superoxyde, geben ebenfalls unter Umständen ihren Sauerstoff leicht an organische Verbindungen ab, indem sie dabei in niedrigere Oxyde oder in regulinische Metalle übergehen. Beim blossen Zusammenreiben mit trockenem Bleisuperoxyd verbrennen manche organische Verbindungen, wie z. B. Weinsäure. Aehnlich wie reine Superoxyde wirken Gemische von Superoxyden mit Schwefelsäure, z. B. Mangansuperoxyd und Schwefelsäure.

Organische
Elementar-
analyse,

Auch Kupferoxyd wirkt unter Umständen oxydirend auf die Lösungen organischer Substanzen, namentlich bei Gegenwart von freiem Alkali. Das Oxyd wird dabei zu Oxydul reducirt. Wenn man organische Substanzen mit Kupferoxyd oder mit chromsaurem Blei glüht, so verbrennen sie vollständig. Sämmtlicher Kohlenstoff wird zu Kohlensäure, sämmtlicher Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Auf diesem Verhalten beruht das Princip der organischen Elementaranalyse.

es Ozon-
sauerstoff.

4. Ozonsauerstoff wirkt auf viele organische Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur ein, auf die gewöhnlicher Sauerstoff bei dieser Temperatur

Einwirkung chemischer Reagentien auf organische Verbindungen. 47
keine Einwirkung zeigt. Die Art der Wirkung ist häufig der der Superoxyde analog.

Einwirkung des Chlors, Broms und Jods.

Die Modalitäten der Einwirkung sind folgende:

1. Es findet einfacher Eintritt des Chlors statt: directe Addition desselben zu dem Molecül der organischen Verbindung.
2. Das Chlor entzieht der organischen Verbindung einen Theil ihres Wasserstoffs, damit Chlorwasserstoffsäure bildend, welche entweicht, während die als Chlorwasserstoff ausgetretenen Wasserstoffatome durch ebenso viele Chloratome ersetzt werden (Substitution).
3. Es finden die unter 1 und 2 beschriebenen Einwirkungen nach einander statt.
4. Das Chlor wirkt auf organische Verbindungen bei Gegenwart von Wasser indirect oxydirend. Es wird dabei Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff in die organische Verbindung eintritt, während der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff vereinigt.

Einwirkung von Chlor, Brom und Jod.

Das Bleichen organischer Stoffe durch Chlor ist zum Theil ebenfalls auf die Einwirkung des Chlors im letzteren Sinne zurückzuführen.

Analog dem Chlor wirken Brom und Jod auf organische Verbindungen ein.

Einwirkung der Salpetersäure.

1. Die Salpetersäure wirkt energisch oxydirend, wobei sie selbst zu NO_2 , N_2O_3 , NO oder wohl auch gänzlich zu N reducirt wird, der entweicht, oder mit einem Theil des Kohlenstoffs Cyan bildet (siehe Bildungsweisen des Cyans, weiter unten). Der Sauerstoff tritt entweder geradezu in die organische Verbindung ein, oder er oxydirt einen Theil des Wasserstoffs zu Wasser, oder es findet beides gleichzeitig statt. Ein Theil des Kohlenstoffs der organischen Verbindung wird nicht selten in Oxalsäure oder Kohlensäure übergeführt.

Einwirkung der Salpetersäure.

2. Bei niedriger Temperatur wirkt Salpetersäuremonohydrat, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf gewisse organische Verbindungen derart ein, dass 1 Mol. Salpetersäure 1 At. Sauerstoff abgiebt, welches mit 2 At. Wasserstoff der organischen Verbindung Wasser bildet, während der Salpetersäurerest NO_2 für das ausgeschiedene Atom Wasserstoff in die organische Verbindung eintritt. Es findet also Substitution eines Atoms Wasserstoff durch Nitroyl, NO_2 , statt.

Bei Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure findet diese Substitution noch leichter statt; es werden dann nicht selten mehr wie 1, — 2, 3 und mehr Atome Wasserstoff durch Nitroyl substituiert.

Derartige Substitutionsproducte werden Nitroverbindungen genannt. Sie besitzen meistens den Charakter der Verbindung, aus der sie entstanden sind. Säure bleibt Säure, Base Base, indifferente Stoffe bleiben indifferent; doch wird mit der Anzahl der eintretenden Nitroyle der elektronegative Charakter der Verbindung gesteigert. Die meisten Nitroverbindungen verpuffen beim Erhitzen mehr oder weniger heftig, ebenso durch Schlag; einige sind stark gelb gefärbt. Die Schiessbaumwolle liefert ein Beispiel einer stark verpuffenden Nitroverbindung. ●

Nitroverbindungen Allgemein Charakter derselben.

Zuweilen aber tritt unter der Einwirkung der Salpetersäure die Atomgruppe NO Wasserstoff substituierend in die organische Verbindung ein:

Nitrosoverbindungen. Nitrosoverbindungen. Ihr Charakter ist ein ähnlicher wie jener der Nitroverbindungen.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

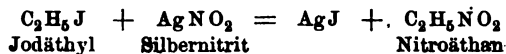
Einwirkung der salpetrigen Säure.

Die salpetrige Säure wirkt im Allgemeinen heftig oxydirend. In vielen Fällen gestaltet sich ihre Wirkung wie folgt:

2 Atome Wasserstoff werden durch 1 Atom O der salpetrigen Säure zu Wasser oxydirt, 1 Atom O tritt in die organische Verbindung ein und N entweicht gasförmig. Es wird demnach NH_2 gegen O ausgewechselt. Aller Stickstoff, auch jener der stickstoffhaltigen organischen Verbindung, entweicht dabei. Die so gebildeten Producte sind Säuren.

Bei der Behandlung gewisser Verbindungen mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung ist der Vorgang ein anderer. Es werden 3 At. H von 2 Mol. der Verbindung als Wasser ausgeschieden, und 1 At. N tritt dafür ein.

Salpetrigsaures Silber wirkt auf die Jodide gewisser Alkoholradicale in sehr bemerkenswerther Weise ein: es bildet sich Jodsilber und ein nitrirter Kohlenwasserstoff. Man hat demnach in dieser einer sehr allgemeinen Anwendung fähigen Reaction ein Mittel, nitrirte Kohlenwasserstoffe darzustellen. Z. B.



Man kann also mittelst der salpetrigen Säure in organische Verbindungen N oder NO_2 einführen.

Einwirkung der Schwefelsäure.

Einwirkung der Schwefelsäure.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist, je nachdem sie mehr oder weniger concentrirt, oder als Anhydrid in Anwendung kommt, sehr verschieden. Die häufigsten Fälle sind folgende:

1. Sie entzieht den organischen Verbindungen Wasserstoff und Sauerstoff, die zu Wasser zusammentreten und von der Säure aufgenommen werden.

2. Die Einwirkung ist, namentlich bei höherer Temperatur tritt dieser Fall ein, eine tiefergehende, es tritt Schwärzung und Verkohlung der organischen Substanz ein, ein Theil der Schwefelsäure wird reducirt und entweicht als schweflige Säure, während Kohlensäure, Kohlenoxyd und viele andere Producte gebildet werden.

3. Es werden unter der Mitwirkung concentrirter Schwefelsäure eigenthümliche schwefelhaltige Säuren (Sulfonsäuren) erzeugt, welche insofern als gepaarte Schwefelsäuren betrachtet werden können, als sie noch den Schwefelsäurerest SO_3H oder den Schwefligsäurerest SO_2H enthalten. Dieser Rest tritt 1 oder 2 oder mehrmal an die Stelle von 1 oder 2 oder mehr At. H der organischen Verbindung, welche als Wasser austreten.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids.

4. Wasserfreie Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid, zuweilen auch Schwefelsäurehydrat, wirken auf gewisse organische Substanzen in der Art ein, dass ein Theil des Sauerstoffs mit Wasserstoff der organischen Substanz Wasser bildet, während der Rest in die organische Verbindung selbst eintritt.

Es entstehen demnach auch unter der Mitwirkung des Schwefelsäureanhydrids schwefelhaltige organische Verbindungen.

Einwirkung chemischer Reagentien auf organische Verbindungen. 49

5. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt zuweilen sogenannte Spaltung organischer Verbindungen, d. h. ein einfaches Zerfallen derselben in einfachere Atomcomplexe, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers aufgenommen werden, ohne dass aber im Uebrigen die Schwefelsäure als solche sich an der Zersetzung betheiligt.

Einwirkung der Phosphorsäure.

Die verdünnte Phosphorsäure und die Phosphorsäurehydrate wirken auf organische Verbindungen der verdünnten Schwefelsäure ganz analog ein. Einwirkung der Phosphorsäure.

Phosphorsäureanhydrid wirkt ähnlich dem Schwefelsäureanhydrid und zwar vorzugsweise Wasser entziehend.

Einwirkung des Phosphorchlorides.

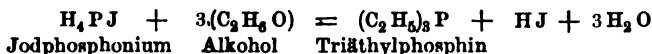
Das Phosphorchlorid, PCl_5 , wirkt auf manche organische Verbindungen in sehr bemerkenswerther Weise ein; es treten nämlich dadurch aus der sauerstoffhaltigen Verbindung 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Wasserstoff: OH (Wasserrest, Hydroxyl) aus, und 1 Atom Chlor in selbe ein; es wird dabei Phosphoroxchlorid und Chlorwasserstoff gebildet. In solchen Fällen besteht die Wirkung demnach in Austausch von OH gegen Cl. Einwirkung des Phosphorchlorids.

Aehnlich wie Phosphorchlorid wirkt Phosphoroxchlorid.

Seltener wird bei der Einwirkung des Phosphorchlorides auf organische Verbindungen Sauerstoff durch Chlor geradezu ersetzt. Einwirkung des Phosphoroxchlorids.

Einwirkung des Jodphosphoniums.

Jodphosphonium wirkt auf gewisse organische Verbindungen in der Weise ein, dass phosphorhaltige organische Körper entstehen; es bildet sich dabei zunächst Phosphorwasserstoff und das Jodür eines Alkoholradicals, und durch Wechsellwirkung dieser letzteren entstehen sogenannte Phosphine und Jodwasserstoff; z. B.: Einwirkung des Jodphosphoniums.



Einwirkung des Wasserstoffs *in statu nascendi*.

Der bis jetzt angewendeten Modalitäten der Einwirkung des Wasserstoffs auf organische Verbindungen sind mehrere. Man benutzt zur Enthindung des Wasserstoffs: Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser; Zink bei Gegenwart von verdünnten Säuren oder kaustischen Alkalien; Zinn und Salzsäure; galvanische Ströme bei Anwendung von Zinkelektroden; Quecksilber und Salzsäure; Kupfer, Wasser und Jodkalium. Einwirkung des Wasserstoffs.

Die wichtigeren durch Wasserstoff bewirkten Umsetzungen sind folgende:

1. Es findet sogenannte Rückwärtssubstitution statt: d. h. chlor-, brom- und jodhaltigen Substitutionsproducten wird Cl Br und J entzogen, H tritt ein, und es wird auf diese Weise die ursprüngliche Verbindung regeneriert.

2. Der Wasserstoff addirt sich einfach zu dem Molecül der organischen Verbindung. Gewöhnlich werden 2 Atome = 1 Molecül Wasserstoff aufgenommen.

3. Nitroverbindungen wird durch nascirenden Wasserstoff (mit Natrium- v. Goup-Besanez, Organische Chemie.

amalgam entwickelt) der Sauerstoff des substituierenden Nitroyls: NO_2 entzogen, und es entstehen stickstoffhaltige organische Verbindungen, die keine Nitroverbindungen mehr sind.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

1. Es wird der Wasserstoff in die organische Verbindung aufgenommen und der Schwefel ausgeschieden.

2. Nitroverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff häufig in der Weise zersetzt, dass 2 Atome O der Nitroverbindung mit 4 Atomen H des Schwefelwasserstoffs Wasser bilden, 2 Atome H des ersteren in die organische Verbindung eintreten und sich Schwefel abscheidet.

Die eigenthümliche Zersetzung der Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff bietet einen Weg zur Darstellung künstlicher organischer Basen.

Diese eigenthümliche Zersetzung der Nitroverbindungen ist deshalb besonders interessant, weil sie einen Weg darbietet, um aus Nitroverbindungen eine Reihe künstlicher organischer Basen darzustellen. Sie ist aber qualitativ nicht verschieden von jener, die gewisse Nitroverbindungen durch nasirenden Wasserstoff erleiden.

3. Es wird Schwefel in die organische Verbindung aufgenommen, während der Sauerstoff derselben mit dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffs vereinigt als Wasser austritt.

Aehnlich wirken zuweilen Schwefelalkalien.

Einwirkung des Jodwasserstoffs.

Einwirkung des Jodwasserstoffs.

1. Die Jodwasserstoffsäure wirkt reducirend, d. h. es wird der organischen Verbindung Sauerstoff ohne Ersatz entzogen, der als Wasser austritt und Jod wird abgeschieden. Aehnlich wie Jodwasserstoff wirkt Jodphosphor bei Gegenwart von Wasser, wobei ebenfalls die gebildete Jodwasserstoffsäure der einwirkende Factor ist.

2. 1 Atom H und 1 Atom O: Hydroxyl: OH, treten aus der organischen Verbindung aus, und 1 Atom Jod tritt in selbe ein.

3. Es findet einfache Addition der Jodwasserstoffsäure statt.

4. Es tritt ein Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der organischen Verbindung an Jod gebunden aus, Wasserstoff dagegen ein.

Auch durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure kann in manchen Fällen OH gegen Cl oder Br ausgetauscht werden.

Einwirkung der unterchlorigen und chlorigen Säure.

Einwirkung der unterchlorigen und chlorigen Säure.

Unterchlorige Säure vereinigt sich mit gewissen organischen Verbindungen direct durch Addition zu chlor- und sauerstoffhaltigen Körpern.

Aehnlich wirkt zuweilen die chlorige Säure, wobei aber Austritt von 1 Mol. Wasser stattfindet.

Einwirkung der Alkalimetalle und des Zinks.

Einwirkung der Alkalimetalle und des Zinks.

1. Auf gewisse organische Substanzen wirken die Alkalimetalle derart ein, dass sie daraus Wasserstoff ausscheiden, während sie selbst in die Verbindung eintreten. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die organische Substanz eine flüchtige, sowie dass sie sauerstoffhaltig ist. Aehnlich wie Kalium wirkt Natrium.

Einwirkung chemischer Reagentien auf organische Verbindungen. 51

2. Mit gewissen Kohlenwasserstoffen verbindet sich Kalium direct durch Addition.

3. Mehreren chlor-, brom- oder jodhaltigen organischen Substanzen wird durch Alkalimetalle, oder auch durch Zink, Cl, Br und J ohne Ersatz mehr oder weniger leicht entzogen.

4. Unter Umständen vermag Natrium- und Kaliumamalgam auch reducirend, d. h. Sauerstoff entziehend zu wirken.

5. Zinkstaub (ein aus fein vertheiltem metallischen Zink, Zinkoxyd, kohlen-saurem Zink und etwas Blei und Kadmium bestehendes Hüttenproduct) wirkt in vielen Fällen ebenfalls energisch reducirend.

Einwirkung der kaustischen Alkalien.

1. Die kaustischen Alkalien bewirken Oxydation organischer Verbindungen und führen dieselben häufig in Säuren über, mit denen sie sich verbinden. Einwirkung
der kausti-
schen Alka-
lien.

2. Die kaustischen Alkalien bewirken Spaltungen organischer Verbindungen, ähnlich der Schwefelsäure.

3. Zuweilen wird beim Kochen mit Kalilauge chlor-, brom- oder jodhaltigen Substitutionsproducten Cl, Br, J entzogen und es treten dafür OK ein; es findet demnach gleichzeitig Rückwärtssubstitution und Oxydation statt.

Aehnlich wirkt Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser.

4. Stickstoffhaltige organische Verbindungen mit den Hydraten der kaustischen Alkalien gegliht, zersetzen sich in der Weise, dass der Stickstoff derselben in Ammoniak, der Kohlenstoff in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe, der Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Es wird dabei das Hydroxyl der Alkalien zerlegt, der Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak, mit einem Theil des Kohlenstoffs ferner zu Kohlenwasserstoffen, wenn die Alkalien im Ueberschusse einwirken, der Sauerstoff dagegen mit Kohlenstoff zu Kohlensäure und mit dem Wasserstoff zu Wasser. Bei gehörigem Verhältnisse der Alkalien wird auf diese Weise sämmtlicher Stickstoff der organischen Substanz in Ammoniak verwandelt, wenn der Stickstoff darin nicht in der Form von Untersalpetersäure enthalten ist.

Hierauf gründet sich eine Methode der quantitativen Stickstoffbestimmung organischer Körper.

Einwirkung des Ammoniaks.

Die merkwürdigste Einwirkung des Ammoniaks auf organische Verbindungen ist die bereits bei der Begründung der Typentheorie erwähnte. Die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen organischer Radicale setzen sich nämlich, durch Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch die organischen Radicale, in sogenannte substituirte Ammoniake und eine Wasserstoffsäure um. Die so erzeugten Verbindungen sind Basen oder sogenannte Amide. Einwirkung
des Ammo-
niaks.

Einwirkung der Wärme.

In der Wärme sind die organischen Verbindungen entweder flüchtig, oder sie sind nichtflüchtig, d. h. sie lassen sich in der Hitze ohne Zersetzung in Gase verwandeln, oder sie werden dabei zersetzt. Aber auch die bei einer gewissen Wärme unzersetzt-flüchtigen organischen Verbindungen werden unter Abscheidung von Kohle zersetzt, wenn man sie in Dampfform durch glühende Einwirkung
der Wärme

Röhren leitet. Umgekehrt gelingt es zuweilen, schwerflüchtige Substanzen, solche, deren Zersetzungstemperatur ihrem Siedepunkte sehr nahe liegt, dadurch unzersetzt zu verflüchtigen: zu destilliren, dass man die Operation mit sehr kleinen Mengen, im luftleeren Raume, oder in einem Gasstrom vornimmt, welcher auf die Substanz keine chemische Wirkung äussert.

1. Werden gewisse organische Verbindungen in zugeschmolzenen starken Glasröhren erhitzt, sohin unter starkem Drucke, so gelingt es häufig, chemische Umsetzungen und Vereinigungen von organischen Verbindungen zu veranlassen, die auf anderem Wege nicht zu erzielen sind.

Trockene
Destillation.

2. Viele organische Verbindungen bei Luftabschluss erhitzt: der trockenen Destillation unterworfen, zersetzen sich dabei in tiefgreifender Weise. Ihr Sauerstoff verbindet sich dabei mit einem Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak und Kohle bleibt zurück. Dieselbe ist bei stickstoffhaltigen thierischen Stoffen sehr reich an Stickstoff (Thierkohle, Beinschwarz). Dabei werden aber zahlreiche intermediäre Producte organischer Natur erzeugt, theils Säuren, theils Basen, oder sogenannte empyreumatische Oele und Harze (Theer), ausserdem Gase (Leuchtgas aus Holz u. s. w.).

Einwirkung des Lichtes.

Einwirkung
des Lichtes.

Das Licht übt auf organische Verbindungen zuweilen zersetzende Wirkungen aus; so zerfällt das im Dunkeln unzersetzt bleibende Jodäthyl am Lichte in Jod und Aethyl.

Auch Verbindungen und Substitutionen kann das Licht veranlassen. Diese Wirkungen gehen theils im zerstreuten Tageslichte, theils im directen Sonnenlichte vor sich; zuweilen sind die im zerstreuten Lichte bewirkten Zersetzungen oder Umwandlungen der Körper von jenen verschieden, welche im directen Sonnenlichte hervorgerufen werden.

Einwirkung des Stromes.

Einwirkung
des Stromes.

Der galvanische Strom wirkt auf die Mehrzahl der organischen Verbindungen sehr energisch ein. Da die Vorgänge dabei bisher nur mit wässerigen Lösungen der Substanzen studirt werden konnten, wobei stets Wasserzersetzung stattfindet, so sind es eigentlich nur die Wirkungen des elektrolytischen Sauerstoffs und Wasserstoffs, die man beobachtete. Sie bestehen in einer Oxydation der organischen Verbindung am positiven Pole, und in einer Reduction am negativen Pole.

Spontane Zersetzung organischer Stoffe.

Gährung,
Fäulnis,
Verwesung.

Sowie es sehr unbeständige, leicht zersetzbare anorganische Verbindungen giebt, so giebt es auch, und zwar in grosser Anzahl, sehr leicht zersetzbare organische Verbindungen.

Einwirkung chemischer Reagentien auf organische Verbindungen. 53

Eine eigenthümliche Art sogenannter spontaner Zersetzung erleiden aber gewisse organische Verbindungen, die ausnahmslos Producte des Lebensprocesses sind, und in Pflanzen und Thieren mehr oder weniger reichlich vorkommen, wenn sie dem Lebensinflusse entzogen unter gewissen Bedingungen sich selbst überlassen bleiben. Diese Zersetzungen sind unter der Bezeichnung Fäulniss und Gährung allgemein bekannt.

Unter Fäulniss versteht man die gewöhnlich mit üblen Gerüchen in Folge des Auftretens flüchtiger riechender Stoffe verbundene Zersetzung stickstoffhaltiger organischer, dem Lebensinflusse entzogener Materien, die in einem Theile derselben unter dem Einflusse einer äusseren Ursache, wahrscheinlich aus der Luft stammender Keime und Sporen von Infusorien- und Pilzen, beginnt, sich aber dann mit oder auch ohne weitere Mitwirkung der Luft durch ihre ganze Masse verbreitet. Die durch die Fäulniss gebildeten Producte sind gewöhnlich nicht sehr verschieden von denjenigen, in welche der organische Körper durch die Einwirkung von Säuren, Alkalien und dergleichen zerfällt, sie sind aber verschieden bei den verschiedenen fäulnissfähigen Stoffen. Die Zahl der fäulnissfähigen Stoffe ist im Ganzen klein, sie sind aber sehr allgemein verbreitet. Es gehören hieher besonders die sogenannten Albuminstoffe: stickstoffhaltige, sehr complicirt zusammengesetzte, im Thier- und Pflanzenkörper vorkommende organische Verbindungen, Fäulnissfähige Stoffe.

Eine ähnliche Selbstzersetzung organischer, hauptsächlich pflanzlicher organischer Verbindungen ist das Schimmeln, wobei die aus der Luft stammenden Keime des Schimmelpilzes sich auf Kosten der Elemente der organischen Verbindung entwickeln. Schimmeln.

Werden die durch die Fäulniss gebildeten intermediären Zersetzungsproducte organischer Verbindungen unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zu den Endproducten und zwar allmählich verbrannt, so bezeichnet man diesen Vorgang als Verwesung.

Einige organische Verbindungen faulen für sich nicht, sie sind im rein dargestellten Zustande nahezu unveränderlich; kommen sie aber mit gewissen pflanzlichen oder thierischen lebenden, in der Luft stets enthaltenen Keimen, oder mit gewissen fäulnissfähigen Körpern unter geeigneten Bedingungen in Berührung, so zerfallen auch sie unter dem Einflusse dieser Substanzen in einfachere Verbindungen, ohne dass die nun gleichzeitig sich entwickelnden und vermehrenden Keime, oder die fäulnissfähigen Körper durch ihre Affinität im chemischen Sinne zu wirken scheinen. Solche Körper, welche unter dem Einflusse eines anderen sich in einfachere Verbindungen spalten, nennt man gährungsfähige, und jene diese Spaltung durch ihre Gegenwart veranlassenden Stoffe: Fermente. Gährungsfähige Stoffe.
Fermente.

Unter Gährung versteht man sonach das Zerfallen, oder die Spaltung einer organischen Verbindung in einfachere Verbindungen unter dem Einflusse und der Berührung eines anderen bestimmten Stoffes: eines Fermentes. Gährung.

Der Traubenzucker z. B., eine nicht fäulniss- aber gährungsfähige organische Verbindung, zerfällt unter dem Einflusse der Bierhefe, eines pflanzlichen Fermentes, in Weingeist, Kohlensäure, und geringe Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure. Traubenzucker unter dem Einflusse thierischer Fermente zerfällt oder spaltet sich in anderer Weise; er liefert dann Milchsäure oder Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas. Die Gährungsproducte verschieden nach der Natur des Fermentes.

Es kann also ein und derselbe Körper unter dem Einflusse verschiedener Fermente auch verschiedene Zersetzungen erleiden, oder mit anderen Worten: zu einer bestimmten Umsetzung bedarf im Allgemeinen jeder gährungsfähige

Häufig findet bei Gährungen Wasseraufnahme statt. Natur der Fermente.

Körper eines bestimmten Fermentes. Häufig werden bei Gährungs Vorgängen die Elemente des Wassers aufgenommen.

Die Natur der Fermente und die Art ihrer Wirkung hat wegen ihrer zum Theil räthselhaften Eigenthümlichkeit die Physiologen und Chemiker vielfach beschäftigt und verschiedene Theorien (Gährungs theorien) veranlasst.

Obgleich übrigens viele Fermente noch so gut wie nicht gekannt sind, so scheint es nach neueren Untersuchungen kaum länger zu bezweifeln, dass das in einigen Fermenten Wirksame: lebende thierische und pflanzliche entwickelungsfähige Keime (Pilze und Infusorien) seien, die in der atmosphärischen Luft stets vorhanden sind, und mit dem gährungs fähigen Körper einmal in Berührung, sich auch ohne weitere Einwirkung der Luft, auf Kosten der gährungs fähigen Körper entwickeln, und damit die Gährung hervorrufen. Die Art ihrer chemischen Wechselwirkung mit dem gährungs fähigen Körper ist aber noch keineswegs genügend aufgeklärt.

Bedingungen für das Eintreten der Fäulnis-, Gährungs- und Verwesungsvorgänge.

Das Eintreten der Verwesungs-, Fäulnis- und Gährungs Vorgänge ist von gewissen Bedingungen abhängig; diese Bedingungen sind folgende:

1. Gegenwart von atmosphärischer Luft. Sie ist zur Verwesung, wie schon aus ihrer Begriffsbestimmung sich ergibt, unumgängliches Erforderniss. Auch der Beginn der Fäulnis- und Gährungs Vorgänge ist an die Gegenwart der atmosphärischen Luft geknüpft, wahrscheinlich, weil durch sie jene die Fäulnis und Gährung hervorrufenden pflanzlichen und thierischen Keime zugeführt werden; die bereits begonnene Umsetzung wird aber dann durch Abhaltung der Luft nicht mehr unterbrochen.

2. Gegenwart von Wasser. Ohne Wasser tritt weder Fäulnis noch Gährung ein.

3. Die Temperatur. Fäulnis und Gährung erfordern eine bestimmte Temperatur, die über 0° und unter 100° C. liegen muss. Frostkälte und Siedhitze verhindern den Beginn, und sistiren den Fortschritt der Fäulnis und Gährung. Gährungen erfolgen in der Regel am schnellsten bei einer zwischen 20° und 40° C. liegenden Temperatur. Auch ist in manchen Fällen die Temperatur von Einfluss auf die Gährungsproducte, so dass ein gährungs fähiger Körper bei verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Producte der Gährung liefert. Durch Siedhitze und durch eine Temperatur unter 0° wird die einmal begonnene Fäulnis und Gährung vollständig unterbrochen, tritt jedoch bei geeigneter Temperatur und Luftzutritt wieder ein.

Fäulnis- und gährungs widrige Mittel.

4. Fäulnis und Gährung können verhindert werden durch Unwirksam machen des Fermentes, mittelst sogenannter fäulnis swidriger Mittel; es sind meist solche Stoffe, die die Keime tödten, oder das Ferment chemisch verändern. Hierher gehören Weingeist, starke Mineralsäuren, arsenige Säure, Chlor, Alaun, chromsaures Kalium, Metallsalze, Gerbstoff, Carbonsäure (Phenol), Kreosot u. a.

Praktische Anwendung der wichtigsten Bedingungen, von welchen Fäulnis und Gährung abhängig sind.

5. Fäulnis und Gährung treten bei dem Vorhandensein aller sonstigen Bedingungen nicht ein, wenn die zur Tödtung bereits vorhandener Keime vorher aufgekochten Flüssigkeiten mit Luft in Berührung gelassen werden, die vorher ausgeglüht wurde, oder die man durch Baumwolle, Asbest oder Schlemmbaumwolle filtrirte. Auch wenn man die Luft durch mehrmals stark gebogene Glasröhren zutreten lässt und starke Bewegung vermeidet, soll eine Veränderung der fäulnis- oder gährungs fähigen Stoffe nicht eintreten, da durch die starken Biegungen der Röhre die Keime zurückgehalten werden (?).

Auf der richtigen Erkenntnis dieser Bedingungen beruhen die Methoden, deren wir uns zur Conservirung von Speisen, anatomischen Präparaten, Holz u. s. w. bedienen. Man conservirt Speisen durch Kochen und Aufbewahrung

Einwirkung chemischer Reagentien auf organische Verbindungen. 55

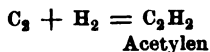
ren in luftdicht verschlossenen Kapseln (Appert's Methode), Gemüse durch Kochen, Trocknen, Pressen und Aufbewahrung bei Abschluss der Luft, anatomische Präparate durch Aufbewahren in Weingeist (auch durch Wasserentziehung wirkend), Holz, indem man es mit Auflösungen von Metallsalzen imprägnirt, welche sich mit den fäulnissfähigen Stoffen desselben zu einer unlöslichen Verbindung vereinigen (Kyanisiren). Auf denselben Principien fusst die Conservirung organischer Stoffe durch Einsalzen, Zuckerzusatz (Wasserentziehung), Räuchern (Wasserentziehung und antiseptische Wirkung des im Rauche enthaltenen Kreosots), Tränkungen mit Lösungen von arseniger Säure, Bestreuen mit letzterer u. s. w.

Auf dem Nichteintreten der Fäulniss bei niederer Temperatur beruht es, dass man im hartgefrorenen Boden der Polarzonen noch so wohl erhaltene Mammuthe: vorweltliche Thiere, auffinden konnte, dass deren Fleisch noch geniessbar war.

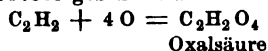
Synthese organischer Verbindungen.

Die organischen Stoffe sind entweder Bestandtheile des Tier- und Pflanzenleibes, oder sie sind aus letzteren durch Einwirkung chemischer Agentien darstellbar; allein es fragt sich, ob nicht auch die organischen Verbindungen im engeren Sinne, d. h. diejenigen, die primär durch den Lebensprocess erzeugt werden, auf künstlichem Wege erhalten werden können. Diese Frage ist im Allgemeinen unbedingt zu bejahen, denn die Erfahrung lehrt uns, dass wir zahlreiche derartige Verbindungen auch künstlich in unseren Laboratorien darstellen können. Es fragt sich ferner, ob es möglich ist, organische Verbindungen auf synthetischem Wege aus ihren Elementen, oder aus einfacher zusammengesetzten organischen Verbindungen zu erzeugen; ob es endlich möglich ist, durch Synthese aus anorganischen Materialien organische Stoffe aufzubauen. Diese Frage hat auch eine eminent physiologische Bedeutung; denn eine Betrachtung der Ernährung der Pflanze, ihres Verhältnisses zur Atmosphäre und zum Boden, und endlich zur Thierwelt lehrt uns, dass die Pflanzen das synthetische Laboratorium sind, in welchem aus den Bestandtheilen der Luft: aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, unter Mitwirkung gewisser anorganischer Salze des Bodens, die zahlreichen organischen Verbindungen erzeugt werden, die wir in den Pflanzen als Bestandtheile ihres Leibes antreffen. Man hat es lange vielfach bezweifelt, ob es möglich sei, aus anorganischen Stoffen organische zu erzeugen und man hat überhaupt denjenigen Verhältnissen, unter welchen eine derartige synthetische Bildung erfolgen konnte, wenig Aufmerksamkeit zugewendet. Da bei den meisten bekannten Verwandlungen organischer Körper die Anzahl der Kohlenstoffatome entweder unverändert bleibt, oder dabei zwei oder mehrere Verbindungen von einem geringeren Kohlenstoffgehalt entstehen, so bezweifelte man die Möglichkeit einer Vermehrung der Kohlenstoffatome organischer Körper durch Zuführung solcher Atome in der Form von Kohlensäure oder anderen einfachen Kohlenstoffverbindungen. Wichtige Forschungen haben aber gelehrt, dass wir allerdings von rein Anorganischem zu Organischem durch Synthese aufsteigen können, dass wir einfachere kohlenstoffärmere organische Verbindungen, unter Mitwirkung sogenannter anorganischer Kohlenstoffverbindungen in kohlenstoffreichere complexere zu verwandeln vermögen. Wir geben für das Gesagte einige Beispiele. Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich unter der Mitwirkung des elektrischen Flammenbogens zu Acetylen, C_2H_2 :

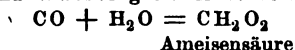
Synthese
organisch
Verbind
gen.



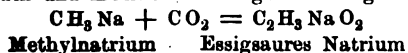
Acetylen und Sauerstoff geben Oxalsäure:



Kohlenoxydgas und Wasser geben Ameisensäure:



Methylnatrium und Kohlensäure geben essigsaures Natrium:



Analyse organischer Verbindungen.

Eine genaue Beschreibung der Methoden, deren wir uns zur Analyse organischer Verbindungen bedienen, gehört nicht in den Bereich eines Elementar-Lehrbuches, wir geben daher in Nachstehendem nur die allgemeinsten Grundzüge derselben, und zwar zunächst nur zur Erläuterung der Principien, auf denen diese Methoden fussen.

Der unmittelbare Zweck jeder chemischen Analyse ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile. Stellt sich die chemische Analyse die Aufgabe, die organischen Verbindungen in ihre Elemente oder Grundstoffe zu zerlegen, so heisst sie Elementaranalyse. Dieselbe ist entweder qualitativ oder quantitativ, je nachdem bei der Ausmittelung der Bestandtheile einer organischen Verbindung nur auf die Natur derselben, oder auch auf ihre Gewichtsmenge Rücksicht genommen wird.

Die qualitative Analyse muss, falls es sich um noch unbekannt organische Verbindungen handelt, der quantitativen stets vorangehen, denn bevor man an die Gewichtsbestimmung der Elemente einer organischen Verbindung denken kann, muss man erst wissen, welche Elemente darin vorhanden sind.

Qualitative Elementaranalyse.

Prüfung auf Kohlenstoff. Der Kohlenstoffgehalt der meisten organischen Verbindungen giebt sich dadurch zu erkennen, dass sie brennbar sind, und bei unvollständiger Verbrennung Kohle hinterlassen. Wenn es an Luft nicht mangelt, und die Verbrennung vollständig von Statten

Elementar-
alyse.

Prüfung
auf Kohlen-
stoff.

geht, verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure. Viele organische Verbindungen sind aber in der Wärme ohne Zersetzung flüchtig; bei diesen lässt sich die Abscheidung von Kohle dadurch bewirken, dass man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet; bei einigen wenigen findet aber, obgleich sie nicht flüchtig sind, eine Abscheidung von Kohle nicht statt (Oxalsäure z. B.).

Alle organischen Verbindungen geben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, oder anderen leicht reducirbaren Metalloxyden Kohlensäure. Mischt man daher die fragliche Substanz mit Kupferoxyd und erhitzt sie in einem Glasrohre zum Glühen, so entwickelt sich Kohlensäure, welche, in Kalk oder Barytwasser geleitet, durch den gebildeten Niederschlag leicht erkannt wird.

Prüfung auf Wasserstoff. Der Wasserstoff der organischen Substanzen giebt sich dadurch zu erkennen, dass die vollkommen trockne organische Substanz beim Glühen mit Kupferoxyd Wasser entwickelt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen ansammelt.

Prüfung
auf Was-
serstoff.

Prüfung auf Stickstoff. Ein Stickstoffgehalt organischer Verbindungen kann auf mehrfache Weise nachgewiesen werden.

Prüfung
auf Stick-
stoff.

1) Körper, welche einigermaßen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder Erhitzen den bekannten Geruch verbrannter Haare oder Federn. Nimmt man das Erhitzen in einer trocknen Proberöhre vor, und hängt in selbe ein mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Curcumapapier, so wird letzteres gebräunt.

Empfindlicher sind folgende Methoden:

2) Man mischt die wo möglich gepulverte Substanz mit Natronkalk: einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk und erhitzt in einer trocknen Proberöhre. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so wird der Stickstoff in Ammoniak umgesetzt (vergl. S. 51), welches entweicht; ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung befeuchtetes Streifen Filtrirpapier, dann in die Röhre gehängt, wird dann geschwärzt.

3) Man erhitzt die getrocknete Substanz mit einem Stückchen Natrium oder Kalium in einer vollkommen trocknen Proberöhre, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen des Metalls mit wenig Wasser, filtrirt, versetzt die filtrirte Lösung mit Eisenoxydul-Oxydlösung, lässt ein wenig digeriren, und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entsprechende blaue Färbung, oder ein blauer Niederschlag giebt den Stickstoffgehalt zu erkennen. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass, wenn man Kalium oder Natrium mit einer stickstoffhaltigen organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht.

Prüfung auf Schwefel. Der Schwefel in organischen Verbindungen wird am sichersten dadurch nachgewiesen, dass man die fragliche

Prüfung
auf
Schwefel.

Substanz mit reinem kohlen sauren Natrium und Salpeter innig gemischt glüht, die Schmelze in Wasser aufnimmt und die Lösung nach vorgängigem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure prüft.

Manche schwefelhaltige Substanzen entwickeln übrigens schon für sich geblüht, Schwefelwasserstoff, der sich durch Bleipapier nachweisen lässt; sicherer erfolgt dies beim Kochen derselben mit starker Kalilauge und Uebersättigen mit einer Säure. Schmilzt man sie mit etwas Kalihydrat auf einem Silberbleche, so wird letzteres in Folge der Bildung von Schwefelsilber geschwärzt.

Ist der Schwefelgehalt nicht zu gering, so führt auch nachstehende Methode zum Ziele. Man macht eine Mischung von Soda, Stärkemehl und der auf ihren Schwefelgehalt zu prüfenden organischen Substanz, glüht sie auf Platindraht in der Reductionsflamme, bringt dann die Probe mit einem Tropfen Wasser in ein Uhrglas, und setzt einen kleinen Krystall von Nitroprussidnatrium hinzu. War Schwefel vorhanden, so wird die Flüssigkeit prachtvoll purpurfarben.

Prüfung
auf Phosphor.

Prüfung auf Phosphor. Man verfährt wie bei der Prüfung auf Schwefel, indem man die Substanz mit einer Mischung von kohlen saurem Alkali und Salpeter glüht, wobei der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird. In der wässerigen Lösung der Schmelze lässt sich dann die Phosphorsäure durch die geeigneten Reagentien nachweisen.

Prüfung
auf Sauerstoff.

Prüfung auf Sauerstoff. In einzelnen Fällen erkennt man den Sauerstoffgehalt organischer Verbindungen daran, dass sie mit Kalium oder Natrium zusammengebracht, dieses oxydiren, wobei der Wasserstoff in Bläschen entweicht; in den meisten Fällen aber kann man den Sauerstoffgehalt organischer Stoffe nur aus der quantitativen Bestimmung der übrigen Elemente erschliessen.

Prüfung
auf Chlor,
Brom und
Jod.

Prüfung auf Chlor, Brom und Jod. In chlorhaltigen Substitutionsproducten organischer Verbindungen lässt sich das Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien an und für sich nicht nachweisen. Ebenso verhalten sich die correspondirenden brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen. Wenn aber die organische Substanz zerstört, und das Chlor an ein Metall gebunden wird, mit dem es eine schwerflüchtige Verbindung bildet, so kann man die gewöhnlichen Reagentien mit Erfolg anwenden. Um daher organische chlor-, brom- und jodhaltige Substitutionsproducte auf einen Gehalt an diesen Elementen zu prüfen, glüht man sie, mit Kalk oder Natronkalk innig gemischt, löst die geblühte Masse in verdünnter chlorfreier Salpetersäure auf, und setzt salpetersaures Silber zu. Der Niederschlag, der Chlor-, Brom- und Jodsilber sein kann, ist nach den Regeln der analytischen Chemie weiter zu untersuchen. Auch durch Behandlung mit Natriumamalgam kann vielen chlor-, brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen Chlor, Brom und Jod völlig entzogen, und in Chlor-, Brom- und Jodnatrium übergeführt werden.

Die Prüfung auf andere nicht flüchtige anorganische Substanzen, auf Metalloxyde etc., geschieht meist nach Zerstörung der organischen Substanz durch Hitze, nach den hier nicht näher zu erörternden Regeln der analytischen Chemie.

Quantitative Elementaranalyse.

Die quantitative Elementaranalyse bestimmt die Gewichtsmengen, in welchen die Elemente in einer organischen Verbindung enthalten sind. Da wir einen Körper erst dann näher zu studiren im Stande sind, wenn wir seine Zusammensetzung kennen, so ist die Elementaranalyse eine der wichtigsten Operationen, und es hat nichts so sehr zu den raschen Fortschritten der organischen Chemie, welche die letzten Decennien kennzeichnen, beigetragen, wie die Ausbildung einer einfachen und leicht ausführbaren Methode der Elementaranalyse, die wir zunächst Liebig verdanken.

Mit dem Namen organischer Elementaranalyse bezeichnet man im engeren Sinne die Gewichtsbestimmung des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Stickstoffs.

Von diesen Bestimmungen wird die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer Operation ausgeführt, während jene des Stickstoffs für sich vorgenommen wird.

1. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Man ermittelt das Gewicht des in einer organischen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs, indem man dieselbe verbrennt, wobei sämtlicher Kohlenstoff in Kohlensäure, und sämtlicher Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Nimmt man diese Verbrennung in einer Weise vor, die einerseits ihre Vollständigkeit gewährleistet und andererseits gestattet, die gebildete Kohlensäure und das gebildete Wasser ohne allen Verlust aufzusammeln und mit Genauigkeit zu wägen, so hat man damit alle Bedingungen zur Berechnung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, vorausgesetzt, dass man eine genau gewogene Menge der vollkommen trockenen organischen Substanz verbrannt. Da die Moleculargewichte der Kohlensäure und des Wassers genau bekannt sind, so findet man durch einen einfachen Ansatz die diesen Verbindungen entsprechenden Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in den gefundenen Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser enthalten sind.

Um den obigen Bedingungen zu genügen, wird die vorher genau gewogene und vollkommen getrocknete organische Substanz mit Kupferoxyd, oder mit Kupferoxyd und zugeleitetem Sauerstoff, oder endlich mit chromsaurem Blei innig gemischt, zum Glühen erhitzt, wobei diese Oxyde ihren Sauerstoff an die organische Substanz abgeben und den Kohlenstoff des letzteren in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser verwan-

Bestimmung d
Kohlen-
Wasser-
stoffs.

deln; man nimmt ferner die Verbrennung in einem Raume, in schwer schmelzbaren Glasröhren (Verbrennungsröhren), Fig. 1, vor, der mit Appa-

Fig. 1.

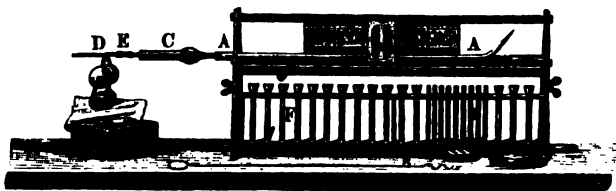


raten in luftdichter Verbindung steht, die zur Absorption der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers

dienen, und deren Gewichtszunahme nach der Verbrennung die Gewichtsmenge dieser beiden Verbrennungsproducte ergibt.

Einen sehr allgemein verbreiteten Verbrennungsofen, in welchem die Röhren durch Leuchtgas zum Glühen erhitzt werden, versinnlicht Fig. 2. Die Verbrennungsröhre *A* liegt im Verbrennungsofen auf einer

Fig. 2.



Rinne von Kupferblech, und wird durch die Gasbrenner *F* von vorne nach rückwärts schreitend zur Rothgluth gebracht.

An das vordere offene Ende der Verbrennungsröhre sind die zur Absorption des gebildeten Wassers und der gebildeten Kohlensäure dienenden Apparate luftdicht angefügt. Zur Absorption des Wassers dient das Chlorcalciumrohr, dessen zweckmässigste Form Fig. 3 wieder-
gibt, und welches mit Stücken von scharf getrocknetem porösen Chlorcalcium gefüllt ist. An das Chlorcalciumrohr schliesst sich, natürlich

Fig. 3.

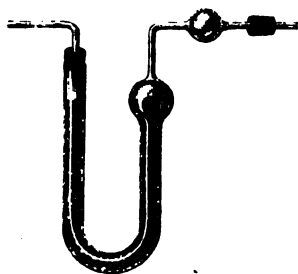
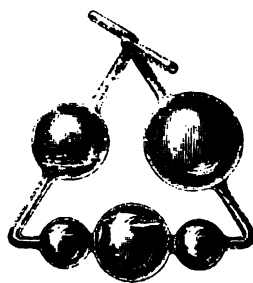


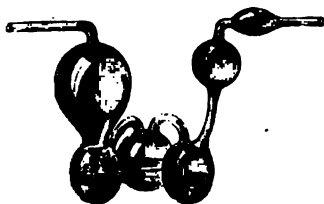
Fig. 4.



ebenfalls luftdicht der zur Absorption der Kohlensäure dienende Apparat an. Die verbreitetste Form desselben war früher die des Liebig'schen Kugelapparates, Fig. 4. Er ist, wie die Zeichnung andeutet, mit starker Kalilauge theilweise gefüllt, und garantirt durch seine Gestalt eine vollständige Absorption der Kohlensäure. Gegenwärtig aber wird meist der

in seiner Handhabung und beim Wägen noch bequemere Geissler'sche Apparat, Fig. 5, benutzt. Er ist ebenfalls zur Hälfte mit starker Kalilauge gefüllt. Die Verbindung dieser

Fig. 5.



Apparate mit dem Verbrennungsrohr versinnlicht Fig. 2 (*C* Chlorcalciumrohr, *E* Kautschukverbindung, *D* Kugelapparat).

Schreitet man zur Verbrennung einer organischen Substanz, so füllt man in das Verbrennungsrohr zuerst eine 3 bis 4 Zoll lange Schicht von Kupferoxyd, sodann wenn die Sub-

stanz fest und pulverisirbar ist, ein inniges Gemenge von Kupferoxyd und etwa 0.28 bis 0.4 Grm. der vorher genau getrockneten und gewogenen organischen Substanz, dann wieder Kupferoxyd. Man fügt sodann die vorher ebenfalls genau gewogenen Absorptionsapparate an, und erhitzt die Röhre allmählich von vorne nach hinten, wobei die Hitze der Gasflammen durch die die Röhre umgebenden Thonplatten (vgl. Fig. 2) zusammengehalten wird. Ist die Verbrennung beendigt, so bricht man die hintere Spitze der Verbrennungsröhre ab, und saugt einige Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat, um die noch im Verbrennungsrohr zurückgebliebene Kohlensäure dem Absorptionsapparate zuzuführen, und durch atmosphärische Luft zu verdrängen. Man nimmt dann den Apparat auseinander, und wägt die Chlorcalciumröhre und den Kugelapparat.

Wenn, wie das bei schwer verbrennlichen, kohlenstoffreichen Substanzen angemessen ist, die Verbrennung mit chromsaurem Blei vorgenommen wird, so ist der Gang der Verbrennung der gleiche. Verbrennt man aber mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, so verbindet man, wenn die Verbrennung wie gewöhnlich beendigt ist, das hintere Ende der Verbrennungsröhre durch einen Kautschukschlauch mit einem Sauerstoffgasometer, und leitet unter fortwährendem schwachen Glühen der Verbrennungsröhre so lange vollkommen getrocknetes, kohlensäurefreies Sauerstoffgas in langsamem Strome durch den Verbrennungsapparat, bis alles reducirte Kupfer und alle unoxydirte Kohle wieder völlig oxydirt sind, was man daran erkennt, dass die aus dem Kugelapparat entweichenden Gasblasen einen glimmenden Spahn entflammen. Schliesslich verdrängt man das Sauerstoffgas im Apparate durch atmosphärische Luft.

Wenn Flüssigkeiten analysirt werden sollen, so erleidet das Verfahren einige Abweichungen. Man bringt dieselben in vorher gewogene kleine Glaskügelchen, Fig. 6, schmilzt die Spitze hierauf zu und wägt, wodurch man die Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Diese Kügelchen wirft man dann, nachdem man ihre Spitzen abgebrochen hat, in die Verbrennungsröhren zum Kupferoxyd oder chromsauren Blei, womit die Röhre bis etwa zum vierten Theile gefüllt ist, und füllt dann

reines Kupferoxyd oder chromsaures Blei nach. Bei der Verbrennung selbst ist dahin zu achten, dass die Flüssigkeit in dem Kölbchen durch

Fig. 6.



Fig. 7.



vorsichtiges Erwärmen sehr allmählich austritt, damit die Dämpfe vom Kupferoxyd vollständig verbrannt werden können. Nichtflüchtige Flüssigkeiten und festweiche Körper, die sich nicht pulvern lassen, verbrennt man in Platin- oder Porzellanschiffchen von beistehender Gestalt, Fig. 7.

Stickstoffhaltige Substanzen geben beim Verbrennen leicht Stickoxydgas, welches mit Luft gemengt als salpetrige Säure von der Kalilauge des Kugelapparates aufgenommen wird, und daher das Gewicht der Kohlensäure zu hoch finden lässt. Um dies zu vermeiden, bringt man bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Lage von Kupferdrehspänen, die man durch Glühen im Wasserstoffstrome vorher mit einer reinen metallischen Oberfläche versehen hat. Das glühende metallische Kupfer zersetzt das Stickoxydgas und macht den Stickstoff frei.

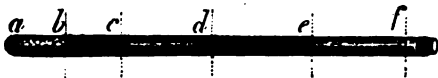
stim-
ung des
ickstoffs.

2. Bestimmung des Stickstoffs. Der Stickstoff wird zunächst nach zwei Methoden bestimmt. Entweder man sammelt den Stickstoff als Gas auf und misst sein Volumen, woraus sich nach Ausföhrung der nöthigen Correcturen der Temperatur und des Barometerstandes sein Gewicht berechnen lässt; oder man verwandelt ihn in Ammoniak, und bestimmt dieses entweder als Platinsalmiak, oder durch Titriren. Diese Methoden werden nach verschiedenen Modificationen ausgeföhrt. Wir geben nur die gewöhnlichsten in den allgemeinsten Grundzügen.

dem Vo-
nen nach.

Wenn eine stickstoffhaltige organische Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt wird, so wird sämmtlicher Stickstoff als Gas frei, während der Kohlenstoff zu Kohlensäure, und der Wasserstoff zu Wasser verbrannt werden. Da aber die Verbrennungsröhre und die Apparate vor der Verbrennung atmosphärische Luft enthalten, so mischt sich diese bei der gewöhnlichen Art der Verbrennung dem Stickgase bei, und es muss die Verbrennung unter Bedingungen vorgenommen werden, welche die Gegenwart der atmosphärischen Luft ausschliessen. In zweckmässiger Weise geschieht dies dadurch, dass man eine lange, hinten rund abgeschmolzene Verbrennungsröhre, Fig. 8, von *a* bis *b* mit doppelt-kohlensauren Natrium, oder noch besser mit kohlensaurem Manganoxydul, dann von *b* bis *c* mit reinem Kupferoxyd, von *c* bis *d* mit dem Gemische

Fig. 8.



schliessen. In zweckmässiger Weise geschieht dies dadurch, dass man eine lange, hinten rund abgeschmolzene Verbrennungsröhre, Fig. 8, von *a* bis *b* mit doppelt-kohlensauren Natrium, oder noch besser mit kohlensaurem Manganoxydul, dann von *b* bis *c* mit reinem Kupferoxyd, von *c* bis *d* mit dem Gemische

doppelt-kohlensauren Natrium, oder noch besser mit kohlensaurem Manganoxydul, dann von *b* bis *c* mit reinem Kupferoxyd, von *c* bis *d* mit dem Gemische

von Kupferoxyd und der gewogenen organischen Substanz, von *d* bis *e* wieder mit reinem Kupferoxyd, und hierauf bis *f* mit reinen Kupferdrehspänen füllt.

Die so vorgerichtete Röhre legt man hierauf in einen Verbrennungsofen, Fig. 9 (der abgebildete Verbrennungsofen dient zur Verbrennung,

Fig. 9.



wenn dieselbe nicht durch Leuchtgas, sondern durch glühende Holzkohlen vorgenommen wird), befestigt daran mittelst eines gut schliessenden Korkes *a* eine unter einem rechten Winkel gebogene Gasleitungsröhre *cf* und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt nun zuerst das doppeltkohlensaure Natrium, oder das Mangancarbonat bei *b* durch einige glühende Kohlen, und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure und den Wasserdampf die in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Blasen durch das Quecksilber entweicht. Wenn eine Probe dieser entweichenden Luft für sich aufgesammelt, von Kalilauge vollständig absorbiert wird, so kann man sicher sein, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Man bringt nun über die Mündung der Gasleitungsröhre eine zum Theil mit Quecksilber, zum Theil mit Kalilauge gefüllte, genau in Cubikcentimeter getheilte Glasglocke *C* und schreitet nun in gewöhnlicher Weise zur Verbrennung. Der gebildete Wasserdampf und die gebildete Kohlensäure werden von der Kalilauge aufgenommen, das Stickgas dagegen sammelt sich in Blasen aufsteigend in der Glocke an. Hat man die ganze Mischung zum Glühen gebracht und ist alle organische Substanz verbrannt, so ist nun die Verbrennungsröhre noch mit Kohlensäure und Stickgas gefüllt, die noch in die Glocke getrieben werden müssen. Dies bewerkstelligt man dadurch, dass man nun den noch unzersetzten Theil des doppeltkohlensauren Natriums, oder Mangancarbonates mit glühenden Kohlen umgibt, so dass durch die sich entwickelnde Kohlensäure das noch in der Röhre befindliche Stickgas in die Glocke übergeführt wird.

Die während der Verbrennung entwickelte Kohlensäure, so wie auch die aus dem kohlensauren Natrium oder dem Mangancarbonat stammende, wurde von der Kalilauge absorbiert, und das sich im oberen Theile der Glocke ansammelnde Gas besteht demnach nur aus Stickstoff. Um das Gas zu messen, d. h. sein Volumen zu bestimmen, bringt man die Glocke, durch Quecksilber

abgesperrt, in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber untersinkt, und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser, lässt die Glocke einige Stunden lang stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben und misst dann das Gas, nachdem man die Temperatur des Wassers und den Barometerstand notirt hat. Man reducirt hierauf das gemessene Gas auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand (auf 0° und 760^{mm} Luftdruck), wobei man die Tension des Wasserdampfes für die gegebene Temperatur in Rechnung bringt, und erfährt nun durch eine einfache Berechnung das Gewicht des Stickstoffs. Ist

V = das Volumen des Stickstoffs in Cubikcentimetern,

b = der Barometerstand in Millimetern,

t = die Temperatur des Wassers nach Graden C.,

w = die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t in Millimetern,

so ist das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs in Grammen:

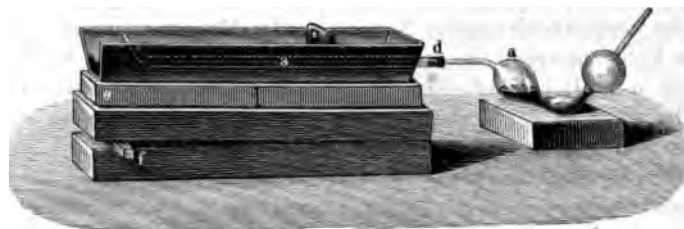
$$= \frac{V \cdot (b - w)}{760 \cdot (1 + 0.0367 t)} \cdot 0.0012562.$$

b. in der
Form von
Ammoniak

Die zweite Methode, bei welcher der Stickstoff in Ammoniak verwandelt und als solches bestimmt wird, gründet sich auf das Seite 51 erörterte Verhalten stickstoffhaltiger organischer Stoffe beim Glühen mit den Hydraten der kaustischen Alkalien, wobei sämmtlicher Stickstoff derselben in Ammoniak verwandelt wird.

Man verbrennt die vorher vollkommen getrocknete und genau gewogene organische Substanz mit einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk: sogenanntem Natronkalk, in einer Verbrennungsröhre, die kürzer wie jene bei Kohlenstoffbestimmungen, sonst aber gerade so gestaltet ist, nachdem die Füllung derselben in ganz ähnlicher Weise wie bei Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt wurde. Mit der Verbrennungsröhre verbindet man mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht den zur Absorption des Ammoniaks bestimmten, und mit verdünnter Salzsäure halb gefüllten eigens gestalteten Kugelapparat *a*, Fig. 10, und glüht nun die Röhre in analoger Weise, wie bei Kohlenstoffbestimmungen. Den zusammengestellten Apparat versinnlicht Fig. 10.

Fig. 10.



Das Ammoniak wird von der Salzsäure vollständig absorbiert, während Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe entweichen, und Kohlensäure von dem Natronkalk zurückgehalten wird. Nach beendeter Verbrennung bricht man die hintere Spitze ab, saugt Luft durch den Apparat, und bringt hierauf den Inhalt des Kugelapparates in eine Porzellanschale, spült den Apparat mit einem Gemisch von Alkohol und Aether vollständig aus, und bestimmt das Ammoniak durch Ueberführung desselben in Ammoniumplatinchlorid, indem man die mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzte Lösung im Wasserbade abdampft, und den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether extrahirt, welches den Platinsalmiak ungelöst lässt, der nun auf einem gewogenen Filter gesammelt, und nach dem Trocknen bei 100° C. dem Gewichte nach bestimmt wird. Oder man glüht den Platinsalmiak und wägt das rückständige Platin.

Auch kann man das von titrirter Oxalsäure, statt von Salzsäure absorbierte Ammoniak auf mehrfache Weise titriren.

3. Bestimmung des Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelgehalts organischer Verbindungen. Man verfährt dabei genau in derselben Weise, wie bei der qualitativen Prüfung auf diese Stoffe, nur mit dem Unterschiede, dass man eine abgewogene Menge der Substanz anwendet, und das erhaltene Chlor-, Brom- und Jodsilber, oder das schwefelsaure Baryum wägt.

Bestimmung des Chlors, Broms, Jods und Schwefels

4. Bestimmung des Sauerstoffs. Derselbe wird immer nur aus dem Verluste bestimmt, da eine bequeme und genaue Methode zur Bestimmung desselben bisher noch fehlt.

Bestimmung des Sauerstoff

Ableitung der Formeln und der Moleculargewichte aus den Analysen.

Die durch die Analyse gelieferten Zahlen berechnet man zunächst auf 100 Theile. Allein durch die procentische Zusammensetzung erhalten wir keinen Ausdruck, der uns die Anwendung unserer Symbole ermöglicht, denn diese bedeuten uns diejenigen Gewichtsmengen der Elemente, welche wir als ihre Atomgewichte bezeichnen. Um aus der procentischen Zusammensetzung das Verhältniss der in der analysirten Substanz enthaltenen Gewichtsmengen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs u. s. w. zu den Atomgewichten dieser Elemente abzuleiten, genügt es allerdings, die durch die procentische Zusammensetzung gegebenen Gewichtsmengen durch die Atomgewichte der bezüglichen Elemente zu dividiren. Die Quotienten werden dieses Verhältniss zum Ausdruck bringen. So ist die procentische Zusammensetzung der Essigsäure nachstehende:

Berechnung der Analyse.

Kohlenstoff	40·00	Gewthle.
Wasserstoff	6·67	"
Sauerstoff	53·33	"

100·00 Gewthle.

$$\text{Nun ist } \frac{40\cdot00}{12} = 3\cdot3$$

$$\text{" } \frac{6\cdot67}{1} = 6\cdot6$$

$$\text{" } \frac{53\cdot33}{16} = 3\cdot3$$

estim-
ung der
molecular-
gewichte.

Die Gewichte der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome in der Essigsäure stehen daher in dem Verhältniss von 3·3 : 6·6 : 3·3, oder was dasselbe ist, von 1 : 2 : 1; der einfachste Formelausdruck für die Zusammensetzung der Essigsäure ist daher: CH_2O , wobei man aber nicht weiss, ob dieser Ausdruck dem Moleculargewichte der Essigsäure entspricht, oder ob letzteres ein Vielfaches dieses Ausdruckes ist. Man muss daher erst das Moleculargewicht der Essigsäure feststellen.

Die Essigsäure ist eine einbasische Säure; in ihren Salzen ist daher ein Atom Wasserstoff durch ein Atom eines einwerthigen Metalls ersetzt. Stellen wir nun das Silbersalz der Essigsäure dar und analysiren wir es, so finden wir, dass in 100 Thln. desselben enthalten sind:

Silber	64·68	Gewthle.
Rest der Essigsäure .	35·32	"

100·00 Gewthle.

Der mit einem Atom Silber (108 Gewthln). im essigsäuren Silber verbundene Rest der Essigsäure wägt daher 59 Gewthle., denn

$$64\cdot68 : 35\cdot32 = 108 : 59$$

Silber Atomgew. des Silbers

Im essigsäuren Silber sind aber an die Stelle von 1 Atom = 1 Gewichtstheil Wasserstoff der Essigsäure 1 Atom = 108 Gewthle. Silber getreten. Das Moleculargewicht der freien Essigsäure ist demnach: $59 + 1 = 60$.

Würde die Formel CH_2O das Moleculargewicht der Essigsäure ausdrücken, so wäre es 30, denn: $12 + 2 + 16 = 30$; das Moleculargewicht wurde aber durch den Versuch = 60, d. h. doppelt so gross gefunden und es ist daher die Moleculargewichtsformel der Essigsäure:



In ähnlicher Weise ermittelt man das Moleculargewicht und die Formel der organischen Basen, indem man ein neutrales Salz derselben darstellt, und dazu eine Säure von genau bekanntem Moleculargewichte wählt.

In anderen Fällen wählt man zur Moleculargewichtsbestimmung der organischen Basen ihre Platindoppelsalze, die dem Ammoniumplatinchlorid analog zusammengesetzt sind, und wobei das hohe Atomgewicht des Platins die Schärfe der Bestimmung erhöht.

Bei indifferenten organischen Verbindungen sucht man das Moleculargewicht derselben in vielen Fällen dadurch zu ermitteln, dass man sie in Verbindungen von bekanntem Moleculargewicht zerlegt; oder man verwandelt sie in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

Bei flüchtigen organischen Verbindungen endlich kann die Bestimmung der Dampfdichte derselben, so wie sie eine Controle für die Richtigkeit der Analyse abgibt, auch dazu dienen, das Moleculargewicht derselben festzustellen, wenn man dabei von der Voraussetzung ausgeht, dass das Molecularvolumen aller flüchtigen organischen Verbindungen = 2 ist, d. h. dass der Raum, welchen den Moleculargewichten entsprechende Gewichtsmengen der Dämpfe flüchtiger organischer Verbindungen einnehmen, doppelt so gross ist, wie der von 1 Gewthl. oder einem Atom Wasserstoff erfüllte, oder eben so gross, wie der von 1 Mol. (2 At.) Wasserstoff erfüllte.

Bestimmung der Dampfdichte.

Ueber die Methoden, die man bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes organischer Verbindungen anwendet, müssen die Lehrbücher der Physik und analytischen Chemie nachgesehen werden. Wir wollen hier nur den Werth und die Anwendung derselben an einem Beispiele zeigen, wobei wir uns auf das im I. Bande dieses Werkes über die Raumverhältnisse chemischer Verbindungen Gesagte beziehen.

Wir schreiben die Formel des Alkohols



Seine Dampfdichte, oder sein Volumgewicht (auf H = 1 bezogen) wurde durch den Versuch bestimmt und 23·17 gefunden.

Berechnen wir aus obiger Formel die Dampfdichte des Alkohols, so haben wir:

$$C_2 = 2 \text{ Vol.} = 24 \text{ Gewthle.}$$

$$H_6 = 6 \text{ " } = 6 \text{ "}$$

$$O = 1 \text{ " } = 16 \text{ "}$$

$$1 \text{ Vol. Alkohol} = 46 \text{ Gewthle.}$$

1 Mol. = 2 Volumina, daher $\frac{46}{2} = 23 =$ Volumgewicht des Alkohols, womit das gefundene: 23·17, nahe genug übereinstimmt.

Specieller Theil.

Erster Abschnitt.

Einwerthige Alkohole und ihre Derivate.

Allgemeines
über Alko-
hole.

Unter der Bezeichnung „Alkohol“ verstand man früher eine bestimmte organische Verbindung: jene, von der wir mit Wasser vermischt, unter dem Namen „Weingeist“ im gewöhnlichen Leben so ausgedehnten Gebrauch machen. Heute aber ist der Name Alkohol ein Gattungsbegriff geworden, wie es die Bezeichnung Säure ist; wir fassen nämlich unter dieser Bezeichnung eine grosse Anzahl organischer Verbindungen von einer gewissen Gemeinsamkeit der chemischen Constitution und des chemischen Verhaltens zusammen.

Die Alkohole sind ternär zusammengesetzte, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Körper, zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und flüchtig, zum geringeren Theil fest und nichtflüchtig, von vollkommen neutraler Reaction. Einige davon wirken berauschend und sind leicht entzündlich.

Ein- und
mehrwert-
hige
Alkohole.

Alle Alkohole enthalten sogenannten extraradicalen oder typischen Wasserstoff, und zwar ein oder mehrere Atome solchen Wasserstoffs, der, ähnlich dem extraradicalen Wasserstoffe der Säuren, durch gewisse Elemente und als Radicale fungirende Moleculreste substituirt werden kann. Alkohole, welche ein Atom solchen Wasserstoffs enthalten, werden als einsäurige, einwerthige oder einatomige, Alkohole, welche mehrere Atome extraradicalen Wasserstoffs enthalten, als mehrsäurige, mehrwerthige, mehratomige bezeichnet.

Indem wir uns die nähere Entwicklung des Begriffs der mehrwerthigen Alkohole auf später versparen, fassen wir zunächst die einwerthigen Alkohole und ihre Derivate von allgemeinen Gesichtspunkten aus ins Auge.

Ueber die chemische Constitution der einwerthigen Alkohole giebt es keine Verschiedenheit der Ansichten. Es sind organische Verbindungen, welche den Oxyhydraten oder Hydroxyden der Metalle in jeder Hinsicht vergleichbar sind. Es sind die Oxyhydrate oder Hydroxyde einwerthig fungirender ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche als Alkoholradicale bezeichnet werden. Sie enthalten die Gruppe OH (Hydroxyl, Wasserrest) einmal. So wie wir daher die Formel des Kaliumhydroxydes KOH, oder typisch: $\left. \begin{array}{c} \text{K} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ schreiben und es als ein Molecül Wasser betrachten können, in welchem 1 At. H. durch 1 At. K ersetzt ist, so schreiben wir den Aethylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, oder typisch: $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, und betrachten ihn als ein Wassermolecül, in welchem 1 At. H durch das einwerthige Radical $\text{C}_2\text{H}_5'$ (Aethyl) ersetzt ist.

Chemische
Constitutio
der einwer-
thigen
Alkohole

Man hat weiterhin zwischen eigentlichen Alkoholen und zwischen Pseudoalkoholen zu unterscheiden. Die prägnantesten Merkmale sind von den ersteren als den länger bekannten und am Genauesten studirten abgeleitet, und auf diese beziehen sich auch zunächst die nun folgenden Betrachtungen.

Eigentliche
und Pseudo
alkohole.

Der extraradicale, oder der dem Wasserreste angehörige Wasserstoff der einwerthigen Alkohole ist mehr oder minder leicht ersetzbar, 1) durch andere einwerthige Alkoholradicale oder dasselbe Alkoholradical, welches er bereits enthält, 2) durch einwerthige Radicale anorganischer und organischer Säuren, 3) endlich durch gewisse stark elektropositive Metalle wie Kalium und Natrium. Es können ferner die in Alkoholen enthaltenen einwerthig fungirenden Atomgruppen (die Alkoholradicale) den extraradicalen Wasserstoff ein- und mehrbasischer anorganischer und organischer Säuren ersetzen; sie können Wasserstoff substituierend in die Molecüle des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs, des Schwefelwasserstoffs, des Ammoniak-, Phosphor- und Arsenwasserstoffs, des Antimonwasserstoffs eingeführt werden, sie können sich endlich mit gewissen Metallen und metallähnlichen Elementen zu Verbindungen von höchst eigenthümlichem Charakter vereinigen. Jedem Alkohol entspricht daher eine ansehnliche Reihe von Derivaten, in welchen allen noch das den betreffenden Alkohol vorzugsweise charakterisirende Alkoholradical unversehrt enthalten ist (Aether, gemischte Aether, zusammengesetzte Aether oder Ester, Aethersäuren, Haloidäther, Sulfide, Sulphydrate [Mercaptane], Aminbasen, Phosphine, Arsine, Stibine, Organometalle).

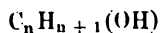
Wesentlich
Merkmale
der eigent-
lichen ein-
werthigen
Alkohole.

Alle eigentlichen Alkohole gehen durch Einwirkung oxydirender Agentien unter Austritt von zwei Atomen intraradicalen, dem Alkoholradicale zugehörigen Wasserstoffs in sogenannte Aldehyde (von *Alkohol dehydrogenatus*) über: neutrale meist flüchtige unbeständige Verbindungen, welche bei fortgesetzter Einwirkung des Oxydationsmittels, oft schon bei blosser Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff unter Eintritt von einem Atom Sauerstoff sich in eigenthümliche

einbasische Säuren verwandeln. Jedem wahren, eigentlichen einwerthigen Alkohol entspricht daher, ausser den eben erwähnten das unversehrte Alkoholradical enthaltenden Derivaten, ein Aldehyd und eine eigenthümliche Säure.

Die moderne Chemie leitet die einwerthigen Alkohole von den Molecülen gesättigter Kohlenwasserstoffe ab und zwar durch Vertretung eines Wasserstoffatoms der letzteren durch die Hydroxylgruppe OH. So z. B. würde der Aethylalkohol von dem Kohlenwasserstoffe Aethan: C_2H_6 abzuleiten und seine Formel C_2H_5OH , oder aufgelöst $\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{cases}$ zu schreiben sein; auch hier verhält sich aber natürlich der Molecülrrest C_2H_5 als einwerthiges Radical, und es kommt diese Auffassung daher auf dasselbe hinaus, wie die oben entwickelte.

I. Einwerthige Alkohole der Formel



und ihre Derivate.

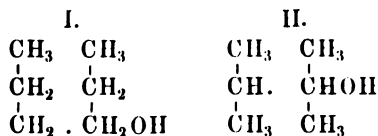
werden
von den
Kohlenwasserstoffen
der Sumpfgasreihe
abgeleitet.

Die hierher gehörigen Alkohole und ihre Derivate werden von dem Sumpfgase, CH_4 , und seinen Homologen, welche in grosser Anzahl dargestellt sind, abgeleitet. Die allgemeine Formel dieser Kohlenwasserstoffe ist C_nH_{2n+2} . Ein grosser Theil derselben ist im amerikanischen Petroleum nachgewiesen; ihre Constitution aber nur zum Theil genauer untersucht. Es sind gesättigte Kohlenwasserstoffe, und für die normal constituirten nimmt man einfache Bindung der Kohlenstoffatome an (vergl. S. 32).

Wir geben in Nachstehendem eine Uebersicht der bekannten hierher gehörenden Kohlenwasserstoffe, der daraus abgeleiteten einwerthigen Alkoholradicale und der entsprechenden Alkohole.

Kohlenwasserstoffe		Radicale		Alkohole	
$C_n H_{2n+2}$		$C_n H_{2n+1}$		$C_n H_{2n+1} OH$	
Grubengas, Methan	$C H_4$	Methyl	$C H_3$	Methylalkohol	$C H_3 OH$
Aethan	$C_2 H_6$	Aethyl	$C_2 H_5$	Aethylalkohol	$C_2 H_5 OH$
Propan	$C_3 H_8$	Propyl	$C_3 H_7$	Propylalkohol	$C_3 H_7 OH$
Quartan	$C_4 H_{10}$	Butyl	$C_4 H_9$	Butylalkohol	$C_4 H_9 OH$
Quintan	$C_5 H_{12}$	Amyl	$C_5 H_{11}$	Amylalkohol	$C_5 H_{11} OH$
Sextan	$C_6 H_{14}$	Hexyl	$C_6 H_{13}$	Hexylalkohol	$C_6 H_{13} OH$
Heptan	$C_7 H_{16}$	Heptyl	$C_7 H_{15}$	Heptylalkohol	$C_7 H_{15} OH$
Octan	$C_8 H_{18}$	Octyl	$C_8 H_{17}$	Octylalkohol	$C_8 H_{17} OH$
Nonan	$C_9 H_{20}$	Nonyl	$C_9 H_{19}$	Nonylalkohol	$C_9 H_{19} OH$
Dekan	$C_{10} H_{22}$	Dekyl	$C_{10} H_{21}$	Dekatylalkohol	$C_{10} H_{21} OH$
Undekan	$C_{11} H_{24}$	Undekyl	$C_{11} H_{23}$	—	—
Dodekan	$C_{12} H_{26}$	Lauryl	$C_{12} H_{25}$	—	—
Tridekan	$C_{13} H_{28}$	Cocyl	$C_{13} H_{27}$	—	—
Tetradekan	$C_{14} H_{30}$	Myryl	$C_{14} H_{29}$	—	—
Pentadekan	$C_{15} H_{32}$	—	—	—	—
Hekdekan	$C_{16} H_{34}$	Cetyl	$C_{16} H_{33}$	Cetylalkohol	$C_{16} H_{33} OH$
—	—	—	—	—	—
—	—	Ceryl	$C_{27} H_{55}$	Cerylalkohol	$C_{27} H_{55} OH$
—	—	Myricyl	$C_{30} H_{61}$	Myricylalkohol	$C_{30} H_{61} OH$

Die allgemeine Formel der Alkohole typisch ausgedrückt, ist demnach $C_n H_{2n+1} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array} \right\}$. Ein näheres Studium derselben ergibt übrigens bald die Unzulänglichkeit dieser Formulierung, wenn es sich darum handelt, die nähere chemische Constitution dieser Verbindungen auszudrücken. Methyl- und Aethylalkohol kennt man zwar nur je einen, wie dieses auch die Theorie der chemischen Structur unter der Voraussetzung, dass die Valenzen des Kohlenstoffs unter sich völlig gleich sind, annehmen muss (vergl. weiter oben S. 29); denn unter dieser Voraussetzung sind mehrere Radicale der Formel CH_3' und C_2H_5' , d. h. $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array} \right.$ nicht möglich. Aber schon beim dritten Gliede der Reihe: dem Propylalkohol, C_3H_7O , sagt die Theorie die Möglichkeit zweier isomerer Alkohole voraus. Das Radical C_3H_7' (Propyl) kann nämlich die näheren Componenten $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ oder die Componenten $CH_3 \cdot CH \cdot CH_3$ enthalten, und demgemäss die Hydroxylgruppe sich an einem sogenannten Endkohlenstoffatome, oder an dem mittleren Kohlenstoffatome anlagern. Die Radicale und ihre Alkohole hätten dann nachstehende Structur:



In der That kennt man zwei isomere Alkohole der Formel C_3H_7O (Propylalkohol und Pseudopropylalkohol). Mit der Anzahl der Kohlenstoff-

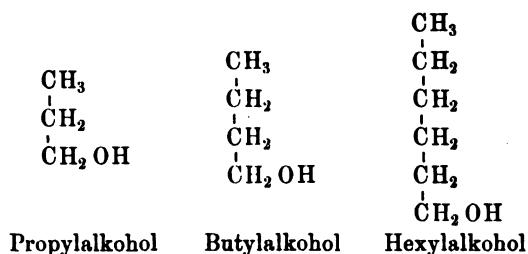
Unzulänglichkeit der typischen Formulierung der Alkohole.

atome steigt die Anzahl der nach der Theorie vorherzusehenden Isomeriefälle; so sind für das vierte Glied: den Butylalkohol, bereits vier isomere Modificationen möglich, für den Amylalkohol deren acht u. s. w., und wirklich ist auch ein guter Theil der theoretisch vorhergesagten Isomeriefälle durch das Experiment nachgewiesen, welche in der That nur in der verschiedenen Constitution der Radicale oder was dasselbe ist, in der verschiedenen relativen Stellung der die freien Valenzen derselben sättigenden Hydroxylgruppe begründet sein können.

Man unterscheidet in diesem Sinne primäre und Pseudoalkohole, welche letztere wieder als secundäre und tertiäre bezeichnet werden.

primäre
Alkohole.

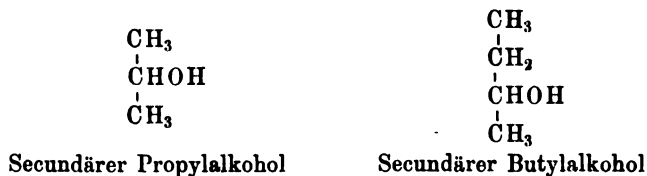
Primäre Alkohole sind solche, bei welchen sich nach der Theorie die Hydroxylgruppe an einem am Ende der Kohlenstoffkette liegenden Kohlenstoffatome angelagert befindet, welche demnach die Atomgruppe CH_2OH enthalten, z. B.:



Die primären Alkohole gehen unter Austritt von 2 At. H der Gruppe CH_2OH in die entsprechenden Aldehyde über, für welche die Atomgruppe COH charakteristisch ist; werden die zwei ausgetretenen Wasserstoffatome der Gruppe CH_2OH aber durch 1 Sauerstoffatom ersetzt, so resultirt die entsprechende Säure, welche am Ende der Kette die Gruppe COOH (Carboxylgruppe oder Kohlensäurerest genannt) enthält.

secundäre
Alkohole.

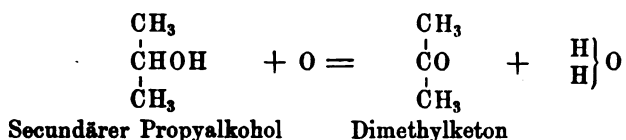
Als secundäre Alkohole bezeichnet man mit den primären isomere Alkohole, welche den Wasserrest OH nicht an einem am Ende der Kette befindlichen Kohlenstoffatome, sondern an einem mittleren Kohlenstoffatome angelagert enthalten. Die secundären Alkohole enthalten demgemäss die Atomgruppe CHOH, z. B.:



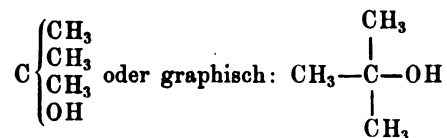
Secundäre Alkohole mit oxydirenden Agentien behandelt, liefern weder Aldehyde, noch liefern sie Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalte, sondern zunächst durch Austritt von 2 Wasserstoffatomen

sogenannte Ketone (s. unten). Bei fortgesetzter Einwirkung des Oxydationsmittels entstehen aus den letzteren allerdings auch Säuren, aber von einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Es liegt in ihrer Structur, dass derartige Alkohole keine Säuren mit einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen liefern können; denn die Säurebildung erfolgt bei den primären Alkoholen durch Verwandlung der Gruppe CH_2OH in die Gruppe COOH , demnach durch Vertretung der zwei direct mit dem Kohlenstoffatome verbundenen Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Sauerstoffatom. Die secundären Alkohole enthalten aber die Gruppe CH_2OH gar nicht, sondern die Gruppe CHOH , in welcher sich nur ein direct an den Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom befindet. Bei der Oxydation tritt dieses Wasserstoffatom mit jenem des Hydroxyls als Wasser aus, und der Rest ist dann ein sogenanntes Keton, z. B.:



Tertiäre Alkohole nennt man eine Reihe mit den primären und secundären Alkoholen isomerer Verbindungen, die jedoch eine wesentlich verschiedene Constitution besitzen. Ein Kohlenstoffatom ist mit dreien seiner Valenzen durch einwerthige Alkoholradicale, mit der vierten durch Hydroxyl: OH , gesättigt. Sie werden auch Carbinole genannt, z. B.:



Trimethylcarbinol

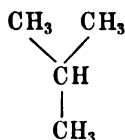
Dieser tertiäre Alkohol kann mithin als Sumpfgas betrachtet werden, in welchem drei Wasserstoffatome durch drei CH_3 und das vierte durch Hydroxyl substituirt ist. Er ist dem primären und secundären Butylalkohol isomer ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$). Bei der Oxydation geben die tertiären Alkohole weder Aldehyde noch Ketone, noch Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalte, sondern zerfallen sofort in Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen.

Die Theorie unterscheidet endlich noch eine andere Art einwerthiger, nach ihrer Zusammensetzung scheinbar in die Sumpfgasreihe gehöriger Alkohole, welche ebenfalls als primäre insofern bezeichnet werden müssen, als sie die Gruppe CH_2OH am Ende der Kette enthalten, und bei der Oxydation in eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalte übergehen. Man bezeichnet sie als primäre Isoalkohole. Diese

Alkohole leiten sich von Kohlenwasserstoffen ab, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach zwar in die Sumpfgasreihe gehören, aber eine wesentlich verschiedene Structur besitzen. In den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe nimmt die Theorie einfache Bindung der Kohlenstoffatome an; die Structur des normalen Quartans wird demnach durch die Formel

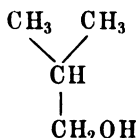


ausgedrückt. Allein es existirt ein dem normalen Quartan isomerer Kohlenwasserstoff, als Trimethylmethan bezeichnet, dessen Formel vom Standpunkte seiner wahrscheinlichen Structur



geschrieben wird. D. h. ein Kohlenstoffatom dieses Kohlenwasserstoffs ist mit drei Methylen und 1 At. H in Verbindung.

Ein von diesem Kohlenwasserstoffe abzuleitender Alkohol ist der Isobutylalkohol, dessen Formel



geschrieben wird, und der demnach die den primären Alkoholen zukommende Gruppe CH_2OH ebenfalls enthält. In der That liefert er bei der Oxydation eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt (Isobuttersäure) und zwar durch Verwandlung der Gruppe CH_2OH in die Gruppe COOH . Diesen primären Isoalkoholen gegenüber bezeichnet man die von den wahren Homologen des Grubengases sich ableitenden als normale Alkohole.

normale
alkohole.

Allgemeine Charakteristik der Alkoholderivate, welche das unversehrte Alkoholradical enthalten.

ether.

Aether. Wird in den Alkoholen der Wasserstoff des Hydroxyls d. h. der extraradicale Wasserstoff durch dasselbe Alkoholradical ersetzt, welches sie bereits enthalten, so erhält man Körper, welche als Aether bezeichnet werden.

Es sind meist flüchtige Flüssigkeiten oder leicht verdichtbare Dämpfe, von neutraler Reaction, eigenthümlich geistigem Geruch und leicht entzündlich. Nach ihrer Constitution sind sie den Oxyden einwerthiger

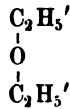
Metalle vergleichbar. So wie die Alkohole als Hydroxyde der Metalle betrachtet werden können, in welchen die Metalle durch Alkoholradicale ersetzt sind, so können die Aether als die Oxyde dieser Metalle angesehen werden, die durch Alkoholradicale ersetzt sind.

Kaliumoxyd, K_2O , oder typisch $\left. \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \right\} O$, kann als Kaliumhydroxyd gelten, dessen Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist; Aethyläther, $(C_2H_5)_2O$ oder $\left. \begin{matrix} C_2H_5' \\ C_2H_5' \end{matrix} \right\} O$, als Aethylalkohol, dessen extraradicaler Wasserstoff durch C_2H_5' , Aethyl, ersetzt ist.

Constitu
derselbei

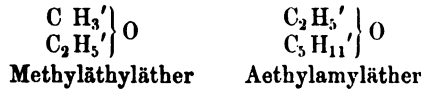


Die zwei Valenzen des Sauerstoffatoms sind in den Aethern durch zwei einwerthige Alkoholradicale gesättigt, welche das Sauerstoffatom verankert:



Wird in den Alkoholen der extraradicaler Wasserstoff durch ein anderes Alkoholradical, als dasjenige, welches er bereits enthält, ersetzt, so erhält man die sogenannten gemischten Aether, z. B.:

Gemisch
Aether.



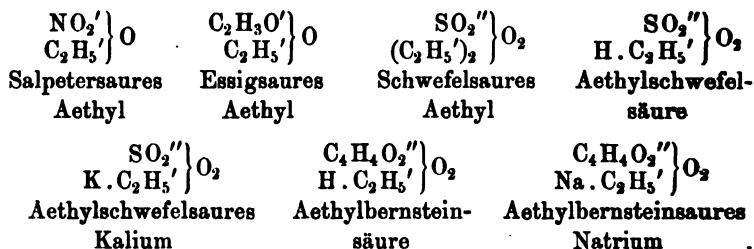
Zusammengesetzte Aether (Ester) und Aethersäuren. Die zusammengesetzten Aether (Ester) und Aethersäuren sind den neutralen und sauren Salzen der Metalle vergleichbar. Die Ester entsprechen den neutralen, die Aethersäuren den sauren Salzen. Sie entstehen durch Vertretung des auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs anorganischer und organischer, ein- und mehrbasischer Säuren durch Alkoholradicale.

Zusamm
gesetzte
Aether
Aether-
säuren.

Einbasische Säuren liefern dabei stets zusammengesetzte Aether oder Ester, mehrbasische Säuren dagegen entweder Ester oder Aethersäuren; Ester, wenn sämmtlicher basischer Wasserstoff derselben durch Alkoholradicale ersetzt wird; Aethersäuren, wenn ein Theil des basischen Wasserstoffs unvertreten bleibt.

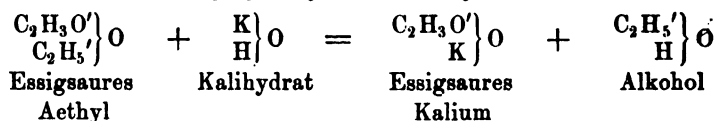
Die zusammengesetzten Aether oder Ester sind meist flüchtige, brennbare, durch Obstgeruch ausgezeichnete Flüssigkeiten von neutraler Reaction. Die Aethersäuren dagegen nichtflüchtige, sauer reagirende, häufig auch sauer schmeckende Flüssigkeiten, welche sich wie Säuren verhalten; ihr noch freier basischer Wasserstoff kann nämlich auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle vertreten werden. Durch Vertretung dieses Wasserstoffs

durch Alkoholradicale gehen sie in die Ester mehrbasischer Säuren über. Die Constitution dieser Verbindungen wird am Uebersichtlichsten durch typische Formeln ausgedrückt, z. B.:



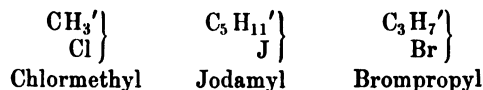
Salpetersaures Kalium kann man betrachten als Salpetersäure, deren Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist; ebenso kann man es aber als Kaliumhydroxyd auffassen, dessen Hydroxylwasserstoff durch das Radical der Salpetersäure ersetzt ist. Ebenso verhalten sich die zusammengesetzten Aether. Essigsäures Aethyl kann auch als Alkohol aufgefasst werden, dessen Hydroxylwasserstoff durch das Radical der Essigsäure substituirt ist.

Auch die Umsetzungen der Ester sind denen der Salze analog. So wie Kupferniträt und Kaliumhydroxyd Kaliumniträt und Kupferhydroxyd liefert, so liefert essigsäures Aethyl und Kaliumhydroxyd Kaliumacetat und Aethylhydroxyd, d. h. Aethylalkohol:

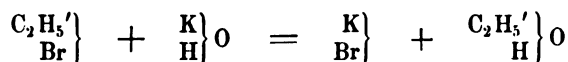


Haloid-
äther.

Haloidäther. Sie stehen zu den sogenannten Haloidsalzen der anorganischen Chemie in ebenso naher Beziehung, wie die Ester zu den sogenannten Sauerstoffsalzen. Es sind die Verbindungen der Salzbildner Bl, Br und J, mit den Alkoholradicalen:



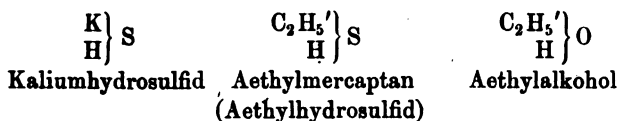
Ihr allgemeines Verhalten ist das der Ester; meist sind es flüchtige Flüssigkeiten. Durch wässrige Alkalien zerfallen sie in ein Chlor-, Brom- oder Jodmetall, und in den betreffenden Alkohol, z. B.



Mer-
captane.

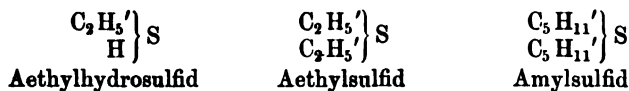
Mercaptane. Sie entsprechen den Hydrosulfiden der Metalle. So wie diese als ein Schwefelwasserstoffmolecül betrachtet werden können, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch ein Metall ersetzt ist, so erschei-

nen die Mercaptane als ein Schwefelwasserstoffmolecül, in welchem 1 At. Wasserstoff durch ein einwerthiges Alkoholradical ersetzt ist. Es sind in der That die Hydrosulfide der Alkoholaradicalen; oder, wenn man will, Alkohole, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, z. B.:



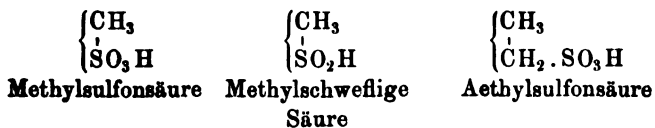
Höchst widrig riechende, flüssige und flüchtige Körper, welche sich mit gewissen Metalloxyden unter Abscheidung von Wasser in Verbindungen umsetzen, die als Doppelverbindungen von Sulfäthern (s. unten) mit Schwefelmetallen betrachtet werden können, und welche, weil diese Eigenschaft besonders leicht bei der Einwirkung des Quecksilberoxydes zu Tage tritt, Mercaptide (von Mercurio aptum!) genannt werden. Es wird dabei der Wasserstoff von 2 Mol. Mercaptan durch Hg'' ersetzt.

Sulfäther. Sie verhalten sich zu den Mercaptanen oder Hydrosulfiden genau so, wie die Aether zu den Alkoholen, oder wie die Schwefelmetalle zu den Metallhydrosulfiden. Es sind Mercaptane, deren Wasserstoff durch dasselbe Alkoholradical, welches das Mercaptan bereits enthält, substituirt ist; oder man kann sie auch als Aether betrachten, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist:



Es sind meist gelblich gefärbte Flüssigkeiten von höchst unangenehmem, lauchartigem Geruche.

Sulfonsäuren (auch wohl Sulfosäuren) nennt man eine Reihe von Derivaten der Alkohole, welche entweder direct an den Kohlenstoffkern, oder an die freie Valenz der einwerthigen Alkoholradicalen die Atomgruppen SO₃H (Schwefelsäurerest) oder SO₂H (Schwefligsäurerest) gebunden enthalten. Es sind starke einbasische Säuren, mit den Aethersäuren der Schwefelsäure oder schwefligen Säure isomer. Während die letzteren sehr wenig beständig sind, und leicht in ihre Componenten zerfallen, sind die Sulfonsäuren sehr beständig und liefern keine neutralen Ester. Beispiele von Sulfonsäuren sind:

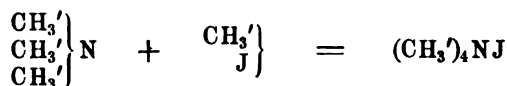


Aminbasen. Durch die Einwirkung von den Jodiden, Bromiden und Chloriden der Alkoholradicalen auf Ammoniak entstehen starke, dem

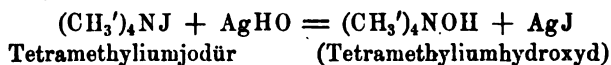
Ammoniak selbst sehr ähnliche Basen, welche als Ammoniak aufzufassen sind, dessen Wasserstoff ganz oder zum Theil durch Alkoholradicale vertreten ist. Ist im Ammoniak ein Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradical substituirt, so resultiren die sogenannten Amidbasen; Vertretung zweier Wasserstoffatome liefert die Imidbasen, Vertretung von allen dreien die Nitrilbasen. Diese Körper zeigen völlig den Charakter des Ammoniaks, verbinden sich mit 1 Mol. Säure zu Salzen, und geben mit Platinchlorid dem Ammoniumplatinchlorid entsprechende und ähnliche Doppelsalze. Beispiele solcher Aminbasen wurden schon wiederholt, so namentlich bei der Entwicklung der Typentheorie (vgl. S. 15) gegeben.

Ammonium-
en.

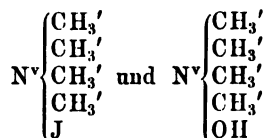
Ammoniumbasen. Lässt man auf Nitrilbasen die Jodide der Alkoholradicale einwirken, so vereinigen sich die Molecüle beider gerade auf zu Verbindungen, welche als die Jodide eines Ammoniums erscheinen, dessen Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist. Behandelt man diese Jodide mit Silberoxyd und Wasser, so scheidet sich Jodsilber ab und man erhält das Hydroxyd eines Ammoniums, dessen Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist. Zur Erläuterung nachstehendes Beispiel:



Trimethylamin Jodmethyl Tetramethylumjodür
(Nitrilbase)

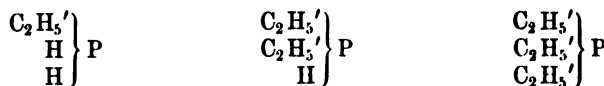


In den Ammoniumbasen fungirt daher der Stickstoff als fünfwerthiges Element, so wie im Chlorammonium und im Ammoniumhydroxyd:



osphine.

Phosphine (Phosphamine). So wie im Ammoniak, so können auch im Phosphorwasserstoffe, H_3P , die Wasserstoffatome Atom für Atom durch Alkoholradicale vertreten werden. Derartige substituirt Phosphorwasserstoffe werden als Phosphine oder Phosphamine bezeichnet, z. B.:



Monäthylphosphin Diäthylphosphin Triäthylphosphin

So wie die Aminbasen, vereinigen sich auch die Phosphine mit Säuren (1 Mol.) zu wohlcharakterisirten Salzen, und ihre Salze geben mit Platinchlorid Doppelsalze. Auch den Ammoniumbasen entsprechende

Phosphoniumbasen, in welchen der Phosphor als fünfwerthiges Element fungirt, sind dargestellt.

Phosphinsäuren. Behandelt man die Phosphine mit rauchender Salpetersäure, so bilden sich durch Addition von Sauerstoff sogenannte Phosphinsäuren, Verbindungen, wahre Säuren darstellend und krystallisirbare Salze bildend. Es liefert:

Monoäthylphosphin $(C_2H_5')H_2P$ Monäthylphosphinsäure $(C_2H_5')H_2PO_3$
 Diäthylphosphin $(C_2H_5')_2HP$ Diäthylphosphinsäure $(C_2H_5')_2HPO_3$
 erstere Säure ist zwei-, letztere einbasisch.

Triäthylphosphin, $(C_2H_5')_3P$, dagegen liefert Triäthylphosphinoxyd, $(C_2H_5')_3PO$, welches keine saure Eigenschaften mehr besitzt. Sie können sämmtlich als Derivate der Orthophosphorsäure betrachtet werden, in welcher die Hydroxyle durch C_2H_5' partiell oder ganz vertreten sind.

Die Vertretung des Wasserstoffs im Arsen- und Antimonwasserstoffe durch Alkoholradicale liefert den Phosphinen und Phosphoniumbasen analoge Verbindungen: die Arsine und Stibine. Die Arsine mit Oxydationsmitteln behandelt, geben die den Phosphinsäuren entsprechenden Arsinsäuren.

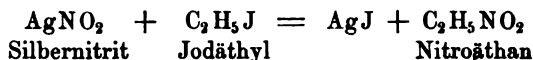
Organometalle. So wie mit den Metalloiden, verbinden sich die Alkoholradicale auch mit den Metallen und zwar zu Verbindungen, welche, wenn die Valenzen des betreffenden Metalles durch Alkoholradicale völlig befriedigt sind, als gesättigte Molecüle erscheinen, unfähig, noch weitere Elemente oder Radicale zu binden; oder aber, wenn die Valenzen der Metalle durch die Alkoholradicale nur zum Theil gesättigt sind, als ein- oder mehrwerthige Radicale fungiren (Metallradicale). Man kann an der Anzahl der Alkoholradicale, welche die Metalle aufzunehmen vermögen, die Werthigkeit der letzteren messen. So verbindet sich das vierwerthige Zinn mit Alkoholradicalen in folgenden Proportionen:



worin R ein beliebiges einwerthiges Alkoholradical bedeutet. Von diesen Verbindungen verhalten sich die beiden ersteren als Radicale, und zwar die erste als zweiwerthiges, die zweite als einwerthiges Radical; die letzte dagegen, als dem äussersten Sättigungsverhältnisse (SnO_2'' , $SnCl_4'$) entsprechend, stellt eine gesättigte Verbindung dar, unfähig, weitere Elemente oder Radicale aufzunehmen. Die ungesättigten Verbindungen der Metalle mit Alkoholradicalen zeigen stärkere Affinitäten wie die Metalle selbst, und sind zum Theil sehr leichtentzündliche, oder gar wohl selbstentzündliche Flüssigkeiten. Die Verbindungen des Arsens und Antimons, so wie jene des Siliciums und Bors mit Alkoholradicalen verhalten sich den Organometallen vielfach analog.

Nitro-
kohlen-
wasserstoffe.

Nitrokohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe. Man erhält diese interessanten, den salpetrigsauren Estern isomeren Verbindungen durch Einwirkung von Silbernitrit auf die Jodide der Alkoholradicale, z. B.



Es sind ölige, eigenthümlich riechende Liquida, wenig löslich in Wasser, destillirbar, und erhitzt mit fahler Flamme brennend. Wasserstoff in statu nascendi verwandelt sie in Aminbasen (z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$). Mit alkoholischer Natron- oder Kalilauge erstarren sie zu krystallisirbaren Verbindungen, welche wie Schiesspulver verpuffen und gehen auch mit anderen Metallen Verbindungen ein, von welchen die Quecksilberverbindungen besonders explosiv sind. In ihrem weiteren Verhalten zeigen sie Verschiedenheiten, je nachdem sie primäre, secundäre oder tertiäre Alkoholradicale enthalten.

Die Nitroderivate primärer Alkoholradicale liefern bei der Behandlung mit salpetriger Säure und Kali:

Nitrol-
säuren.

Nitrolsäuren, Verbindungen von ausgezeichnet saurem Charakter, in Alkalien mit intensiv rother Farbe löslich; sie werden durch Wasser und Natriumamalgam nicht zersetzt, entwickeln beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Stickstoffoxydul und entstehen durch Vertretung zweier an ein Kohlenstoffatom angelagerten Wasserstoffatome durch die Atomgruppe NOH. Primäre Nitrokohlenwasserstoffe geben ferner bei der Behandlung ihrer Kaliumsalze mit 1 Mol. Brom ein Gemenge von unzersetztem Nitrokörper, Mono- und Dibromderivat.

Pseudo-
nitrole.

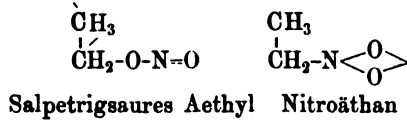
Die Nitroderivate secundärer Alkoholradicale geben bei der Behandlung mit salpetriger Säure und Kali den Nitrolsäuren isomere sogenannte Pseudonitrole, vollkommen neutrale Körper, welche an und für sich farblos, geschmolzen sich blau färben und sich in Alkohol und Chloroform mit intensiv lasurblauer Farbe lösen. Sie entstehen durch Vertretung zweier an ein Kohlenstoffatom angelagerter Wasserstoffatome durch NO und durch NO₂, sind demnach als Nitronitrosoderivate aufzufassen. Secundäre Nitroderivate liefern endlich bei der Behandlung ihrer Kaliumsalze mit 1 Mol. Brom nur ein neutrales Monobromderivat.

Tertiäre Nitrokohlenwasserstoffe endlich liefern weder Nitrolsäuren noch Pseudonitrole.

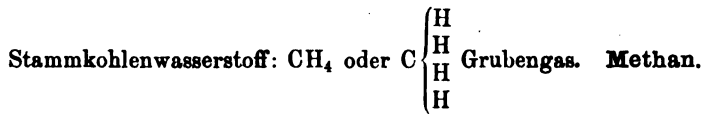
In diesem Verhalten hat man ein Mittel, um Alkoholradicale als primäre, secundäre, oder tertiäre zu diagnosticiren. Destillirt man die Jodide mit salpetrigsaurem Silber, so erhält man Destillate, welche sich mit Kali und salpetriger Säure behandelt, roth färben, wenn dasselbe ein primäres, blau, wenn es ein secundäres war, welches aber farblos bleibt, wenn es sich um ein tertiäres Radical handelte.

Die Verschiedenheit der Structur der wahren salpetrigsauren Ester

und der ihnen isomeren Nitrokohlenwasserstoffe findet ihren wahrscheinlichen Ausdruck in nachstehenden, als Beispiel gewählten Formeln:



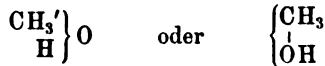
Methylreihe.



Radical: Methyl CH_3' .

Methylalkohol.

Syn. Methylhydroxyd, Holzgeist.
 CH_4O .



Farblose, bewegliche Flüssigkeit von 0.8143 specif. Gew. bei 0°, von eigenthümlichem, geistigem Geruch und brennendem Geschmack. Siedet bei + 65.5 bis 66° C. und destillirt ohne Zersetzung über. Brennbar und mit derselben wenig leuchtenden Flamme brennend, welche den Weingeist charakterisirt. Mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen, und wirkt so wie der Weingeist, innerlich genommen im concentrirtesten Zustand als Gift, verdünnt, berauschend. Löst etwas Schwefel und Phosphor auf, ferner viele Harze, die Fette und die ätherischen Oele; verhält sich überhaupt dem Weingeist ausserordentlich analog; so wie dieser löst er Aetzbaryt und Chlorcalcium auf und verbindet sich damit.

Methylalkohol

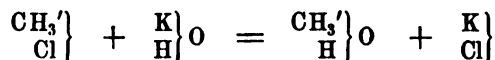
Der Methylalkohol ist ein normaler Alkohol, und besitzt alle einem solchen zukommenden chemischen Charaktere. Unter der Einwirkung oxydirender Agentien verliert er zunächst 2 At. H und geht in Methylaldehyd über, durch weitere Oxydation verwandelt er sich unter Eintritt von 1 At. H in Ameisensäure.

Gemische von Holzgeist mit Wasser besitzen ein höheres specifisches Gewicht, wie reiner Methylalkohol. Da die specifischen Gewichte solcher Mischungen von bestimmten Verhältnissen gekannt sind, so kann man nach vorhandenen Tabellen ihren Gehalt an Methylalkohol leicht finden.

Der Methylalkohol wird häufig (namentlich in England) statt des Weingeistes angewendet, und findet auch Anwendung bei der Bereitung gewisser Anilinfarben.

Darstellung. Der Methylalkohol ist in dem bei der trockenen Destillation des Holzes gewonnenen Holzessig enthalten, jedoch in sehr geringer Menge, kaum mehr wie ein Procent. Um daraus rohen Holzgeist zu gewinnen, wird der Holzessig, der Essigsäure, Aceton, brenzliche Oele und mehrere andere Stoffe neben Methylalkohol enthält, mit Kalk neutralisirt und destillirt. Das Destillat, der käufliche Holzgeist, ebenfalls noch sehr unrein und essigsäures Methyl, Aceton, Allylalkohol, Mesityloxyd und Phoron enthaltend, wird mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, welches sich mit dem Methylalkohol verbindet; bei der Destillation im Wasserbade gehen die übrigen Stoffe über, während obige Verbindung in der Retorte zurückbleibt. Man setzt Wasser zu und destillirt abermals, wobei nun mit dem Wasser Methylalkohol übergeht, den man durch mehrmalige Destillation über Aetzkalk, und wiederholte Rectification wasserfrei erhält. Man erhält ferner reinen Methylalkohol durch Destillation von Oxalsäure-Methyläther mit Kalihydrat, oder von Gaultheriaöl (Salicylsäure-Methyläther) mit Kali; er bildet sich ausserdem in reichlicher Menge, wenn man vorzugsweise aus Cellulose bestehende Substanzen mit der gleichen Menge Kalihydrat und etwas Wasser allmählich bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt. Um den Methylalkohol völlig rein und wasserfrei zu erhalten, muss derselbe nach mehrmaliger Rectification, zwei- bis dreimal über metallisches Natrium, dann über eine kleine Menge wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorsäureanhydrid) destillirt werden.

Darstellung des Syntheses. Auf synthetischem Wege erhält man Methylalkohol durch längeres Erhitzen von Chlormethyl mit Kalilauge bis auf 100° C. Das Erhitzen muss aber mehrere Tage lang fortgesetzt werden:



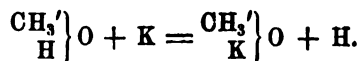
Bei der trockenen Destillation des Calciumformiat bildet sich Methylaldehyd, der durch Wasserstoff *in statu nascendi* ebenfalls in Methylalkohol übergeführt werden kann.

Wichtigere Derivate des Methylalkohols.

1. Vertretung des extraradicalen Wasserstoffs im Methylalkohol durch Kalium und Natrium.

Kalium- und Natriummethylat.

Darstellung u. Natriummethylat. Trägt man Kalium in Methylalkohol ein, so entwickelt sich Wasserstoffgas und bald erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei von Kaliummethylat:



Natrium wirkt in ganz analoger Weise.

Natrium- und Kaliummethylat stellen seidenglänzende, wenig beständige, mit Wasser sich sofort in Alkohol und Kalihydrat zerlegende Krystalle dar.

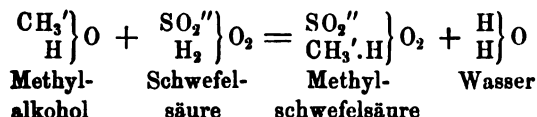
2. Uebertragung des Methyls in die Molecüle anorganischer und organischer Säuren.

Aethersäuren und Ester (zusammengesetzte Aether) des Methyls.

Methylschwefelsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{SO}_4$ oder $\text{CH}_3' \cdot \text{H} \left. \begin{array}{c} \text{SO}_2'' \\ \text{O}_2 \end{array} \right\}$.

Methyl-
schwefel-
säure.

Diese Säure entsteht beim Vermischen von Methylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar nach folgender Formelgleichung:

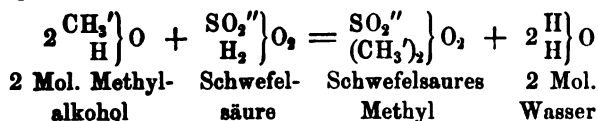


Zur Abscheidung der reinen Säure verdünnt man mit Wasser, sättigt mit kohlenstoffsaurem Baryum, filtrirt und dampft ab, wobei sich das methylschwefelsaure Baryum in Krystallen abscheidet. Durch Auflösen dieses Salzes in Wasser, vorsichtiges Ausfällen des Baryts durch verdünnte Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe, erhält man die freie Methylschwefelsäure als eine sehr stark saure Flüssigkeit, die bei sehr vorsichtigem Verdunsten in farblosen Prismen zu krystallisiren vermag. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Indem das in der Methylschwefelsäure noch vorhandene typische Wasserstoffatom durch Metalle substituirt wird, entstehen die methylschwefelsauren Salze, die meistens krystallisirbar und in Wasser sehr leicht löslich sind. Ihre allgemeine Formel, wenn wir mit M ein einwerthiges Metall bezeichnen, ist: $\text{CH}_3' \cdot \text{M} \left. \begin{array}{c} \text{SO}_2'' \\ \text{O}_2 \end{array} \right\}$.

Schwefelsaures Methyl: $(\text{CH}_3)_2 \text{SO}_4$ oder $(\text{CH}_3')_2 \left. \begin{array}{c} \text{SO}_2'' \\ \text{O}_2 \end{array} \right\}$.

Schwefel-
saures
Methyl.

Man erhält schwefelsaures Methyl durch Destillation von 1 Thl. Methylalkohol mit 8 bis 10 Thln. Schwefelsäure, nach folgender Formelgleichung:



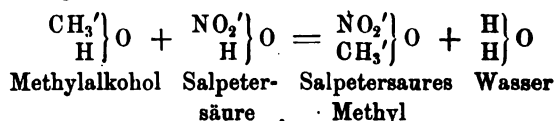
Zur Reinigung wird das ölige Destillat mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und wiederholt über gepulvertem Aetzbaryt rectificirt.

Farblose ölige, knoblauchartig riechende, völlig neutrale Flüssigkeit von 1.324 specif. Gew., bei 188° C. siedend. Durch kaltes Wasser langsam, durch kochendes sehr rasch in Methylalkohol und Methylschwefelsäure sich umsetzend.

Salpeter-
saurer
Methyl.

Salpetersaures Methyl: $\text{CH}_3'\text{NO}_3$ oder $\left. \begin{array}{l} \text{NO}_2' \\ \text{CH}_3' \end{array} \right\} \text{O}$.

Dieser Ester bildet sich bei der Einwirkung von Salpeter (1 Thl.) und Schwefelsäure (1 Thl.) auf Methylalkohol ($\frac{1}{2}$ Thl.) nach folgender Formelgleichung:



Es findet bei der Reaction so starke Wärmeentwicklung statt, dass der Aether von selbst überdestillirt.

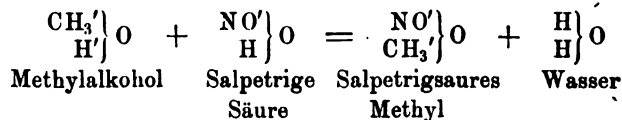
Farblose, schwach ätherartig riechende Flüssigkeit von 1.182 specif. Gew. und bei 66° C. siedend. Brennt angezündet mit gelber Flamme; der Dampf derselben detonirt bis auf 180° C. erhitzt. In Wasser wenig löslich.

Salpetrig-
saurer
Methyl.

Salpetrigsaures Methyl: $\text{CH}_3'\text{NO}_2$ oder $\left. \begin{array}{l} \text{NO}' \\ \text{CH}_3' \end{array} \right\} \text{O}$.

Bei — 12° C. siedende Flüssigkeit; bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm riechendes Gas.

Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Methylalkohol, nach der Formelgleichung:

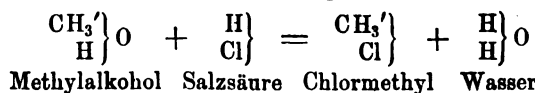


Es sind ausserdem mehr oder weniger genau gekannt: eine Methylkohlenensäure: $\text{CH}_3.\text{H}.\text{CO}_3$, Monomethyl-Phosphorsäure: $\text{CH}_3.\text{H}_2.\text{PO}_4$, Dimethyl-Phosphorsäure: $(\text{CH}_3)_2.\text{H}.\text{PO}_4$, eine Methylphosphorige Säure: $\text{CH}_3.\text{H}_2.\text{PO}_3$ und borsaures Methyl: $(\text{CH}_3)_3\text{BoO}_3$. Sie bieten kein weiteres Interesse dar.

Chlor-
methyl.

Methylchlorid; Chlormethyl: CH_3Cl oder $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3' \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$.

Dieser Haloidäther entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol nach der Formelgleichung:

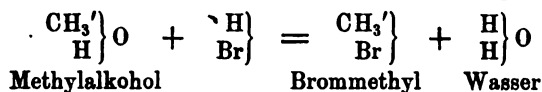


Man erhitzt 1 Thl. Methylalkohol mit 2 Thln. Chlornatrium und 3 Thln. Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Gas wird über Wasser aufgefangen. Farbloser Dampf, bei — 18° noch nicht flüssig, ätherartig riechend und mit grünesäumter Flamme brennend. In Weingeist löslich, wenig in Wasser.

Methylbromid; Brommethyl: CH_3Br oder $\left. \begin{array}{c} \text{CH}_3' \\ \text{Br} \end{array} \right\}$.

Brom-
methyl.

Seine Bildungsweise ist der des Chlormethyls völlig analog:



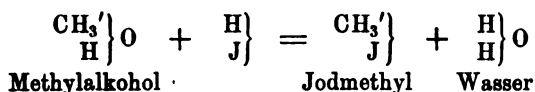
Man löst 50 Thle. Brom in 200 Thln. Methylalkohol bei niederer Temperatur und Abschluss des Sonnenlichtes, und trägt allmählich 7 Thle. trockenen Phosphor ein. Man destillirt bei guter Abkühlung, rectificirt das Destillat und reinigt es durch Waschen mit kaltem Wasser, sodann mit alkalischem Wasser und abermalige Destillation über Chlorcalcium.

Farblose Flüssigkeit von durchdringend ätherischem Geruch, 1.664 specif. Gew. und + 13° C. Siedepunkt. Wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Methyljodid; Jodmethyl: CH_3J oder $\left. \begin{array}{c} \text{CH}_3' \\ \text{J} \end{array} \right\}$.

Jodmethyl.

Man erhält diese Methylverbindung durch dieselbe Reaction: nämlich durch Wechselersetzung der Jodwasserstoffsäure und des Methylalkohols:



Auch die Darstellung ist völlig analog. Man mischt 10 Thle. amorphen Phosphor mit 30 Thln. Methylalkohol, trägt allmählich 100 Thle. trockenes Jod ein und destillirt nach 24stündigem Stehen. Das Destillat schüttelt man mit etwas Natronlauge, um freies Jod zu binden, wäscht mit Wasser und rectificirt.

Neutrales, farbloses in Wasser wenig lösliches Liquidum von 2.199 specif. Gew. und + 43.8° C. Siedepunkt. Riecht stechend ätherisch und verbrennt schwierig unter Entwicklung von Joddämpfen. Leicht löslich in Weingeist. Beim Erhitzen mit metallischem Zink im zugeschmolzenen Rohre zersetzt es sich in Dimethyl (s. w. u.) und Zinkmethyl.

Auch ein Fluormethyl ist in analoger Weise dargestellt.

Fluor-
methyl.

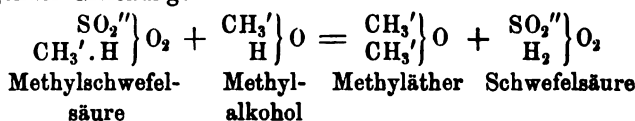
Die zusammengesetzten Aether und Haloidäther organischer Säuren werden wir erst bei den betreffenden Säuren, zu deren Salzen sie gewissermaassen zählen, besprechen.

3. Uebertragung des Methyls in das Molecül des Methylalkohols.

Indem im Methylalkohol das extraradicale Wasserstoffatom ebenfalls durch Methyl substituirt wird, entsteht der

Methyl-
äther.**Methyläther; Methyloxyd:** $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3' \\ \text{CH}_3' \end{array} \right\} \text{O}$.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung des Methyläthers ist die Methylschwefelsäure (vgl. S. 83). Wirkt nämlich Methylalkohol auf Methylschwefelsäure ein, so entstehen Schwefelsäure und Methyläther nach folgender Gleichung:



Farbloses, ätherartig riechendes Gas von 1.617 specif. Gew. und bei -16°C . noch nicht verdichtbar. Es ist entzündlich, und brennt mit wenig leuchtender, blassblauer Flamme. Gegen Pflanzenfarben ist es vollkommen neutral und in Wasser sehr löslich. Wasser absorbirt davon bei $+18^\circ \text{C}$. sein 37faches Volumen. In Weingeist ist es noch viel löslicher als in Wasser. Trocken mit Chlorgas gemengt, explodirt es mit grosser Heftigkeit. Mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet sich der Methyläther direct, in Schwefelsäurehydrat ist er in reichlicher Menge löslich. 1 Vol. Schwefelsäure absorbirt 600 Vol. Methyläther.

Darstellung.

Zur zweckmässigen Darstellung des Methyläthers erhitzt man in einem Kolben mit eingesenktem Thermometer eine Mischung von 1.3 Theil reinen Methylalkohol (2 Mol.), mit 2 Thln. Schwefelsäure am Rückflusskühler allmählich bis auf 140° . Das schon bei 110° sich regelmässig entwickelnde Gas wird durch Natronlauge gewaschen, welche schweflige Säure zurückhält, und sodann in von kaltem Wasser umgebene Schwefelsäure eingeleitet, von welcher es absorbirt wird. Tröpfelt man 1 Thl. dieser Lösung in 1 Thl. Wasser, so entwickelt sich daraus das Methyläthergas sehr regelmässig und in reichlicher Menge, und kann in Behälter geleitet werden.

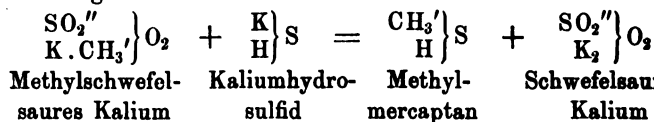
Findet gegenwärtig zur Eisfabrikation Anwendung.

4. Uebertragung des Methyls in das Molecül des Schwefelwasserstoffs.

Sulfide und Hydrosulfide des Methyls.

Methyl-
ercaptan.**Methylmercaptan; Methylhydrosulfid:** $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$ oder $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SH} \end{array} \right.$.

Diese Verbindung entsteht bei der Destillation von methylschwefelsauren Salzen, z. B. dem Kaliumsalz, mit Kaliumhydrosulfid nach folgender Gleichung:



man reinigt das Destillat durch Waschen mit Kali und Rectificiren über Chlorcalcium.

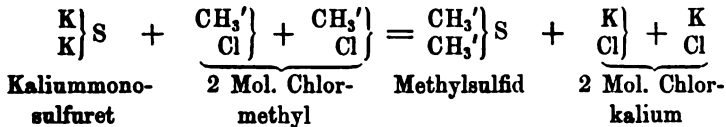
Farblose Flüssigkeit von äusserst widrigem Geruch, leichter als Wasser, bei + 21° C. siedend. Wenig löslich in Wasser. Mit Quecksilberoxyd zusammengebracht, liefert sie sogleich eine krystallisirte Quecksilberverbindung: CH₃HgS, Methylmercaptid.

Der Name Mercaptan wurde bereits S. 76 erläutert.

Methylsulfid; Schwefelmethyl: $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3' \\ \text{CH}_3' \end{array} \right\} \text{S}$.

Methylsulfid.

Entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Methylchlorid auf 1 Mol. Kaliummonosulfuret (Einfach-Schwefelkalium) nach der Formelgleichung



Man leitet in eine Auflösung von Kaliummonosulfuret in Holzgeist Chlor-methylgas bis zur Sättigung ein, und destillirt unter starker Abkühlung und fortwährendem Einleiten des Chlormethyls.

Sehr dünne, bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit von 0·845 specif. Gew. und + 41° C. Siedpunkt.

Auch ein Methylbisulfid, (CH₃')₂S₂, und Methyltrisulfid, (CH₃')₂S₃, den Polysulfureten des Kaliums entsprechend und unter deren Mitwirkung gebildet, sind dargestellt. Sie verhalten sich im Allgemeinen dem Methylsulfid ähnlich.

Methylbi- u. trisulfid.

5. Uebertragung des Methyls in das Molecül des Ammoniaks.

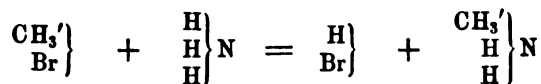
Aminbasen des Methyls. Methylamine.

Aminbasen des Methyls.

Methylamin: $\text{CH}_3\text{N} = \left. \begin{array}{l} \text{CH}_3' \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$.

Methylamin.

Man erhält Methylamin durch Einwirkung von Brommethyl auf Ammoniak bei höherer Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre:



Brommethyl Ammoniak Bromwasser- Methylamin
stoffsäure

Das gebildete Methylamin ist dann natürlich an Bromwasserstoffsäure gebunden, und kann aus dieser Verbindung durch Kalihydrat in Freiheit gesetzt werden.

Coërcibles, farbloses Gas von durchdringend ammoniakalischem Geruch und stark alkalischer Reaction. Bis unter 0° abgekühlt, zu einer Flüssigkeit condensirbar, brennbar, von 1·08 specif. Gew. Das Methyl-

Das Methylamin ist das löslichste aller bekannten Gase.

amin ist der löslichste aller bekannten Dämpfe; Wasser absorbiert davon bei + 12° C. sein 1150faches Volumen. Die Lösung riecht wie der Dampf, schmeckt kaustisch, reagiert stark alkalisch und neutralisiert Säuren vollständig. Mit Salzsäuregas giebt das Methylamingas dicke, weisse Nebel, ganz so wie Ammoniak und vereinigt sich damit zu salzsaurem Methylamin. Kalium, in dem Gase erhitzt, verwandelt sich in Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoff. Hierdurch, durch seine Brennbarkeit und durch seine Zersetzung in Cyanwasserstoffsäure, Grubengas, Wasserstoff und Cyanammonium beim Durchleiten durch ein glühendes Porzellanrohr, unterscheidet sich das Methylamin vom Ammoniak.

Das Methylamin ist wie das Ammoniak eine sehr starke Salzbase, die mit Säuren Salze von dem Typus der Ammoniaksalze bildet. Gegen eine grosse Anzahl von Metalloxyden verhält sich seine wässrige Lösung wie Ammoniak: in seinem Verhalten gegen Reagentien zeigt es nur folgende Unterschiede vom Ammoniak: In Nickel-, Kobaltoxydul- und Cadmiumlösungen bewirkt Methylamin einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflöst. Die Salze des Methylamins sind leicht löslich, zum Theil sogar zerfliesslich. Alle sind flüchtig.

Isolierung des Methylamins.

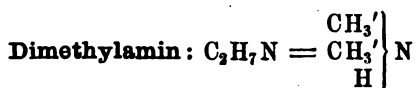
Mit einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid geben Methylaminsalze einen orangegelben krystallinischen Niederschlag von Methylamin-Platinchlorid: $(\text{CH}_5\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, der in heissem Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Auch ein Methylamin-Goldchlorid ist dargestellt. Mit Platinchlorür giebt das Methylamin ähnliche Platinbasen, wie das Ammoniak selbst. Das chlorwasserstoffsäure Methylamin, $\text{CH}_5\text{N}, \text{HCl}$, krystallisiert in zerfliesslichen, grossen, farblosen Blättern, die in absolutem Alkohol löslich sind (Unterschied von Chlorammonium). Das schwefelsäure und salpetersäure Salz sind ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisierbar. Das salpetersäure Methylamin zerfällt beim Kochen seiner schwach sauren Lösung in Methylalkohol, Stickstoff und Wasser: $(\text{CH}_5\text{N}, \text{HNO}_2 = \text{CH}_4\text{O} + 2\text{N} + \text{H}_2\text{O})$. Kali entwickelt aus den Methylaminsalzen Methylamin.

Herstellung des Methylamins aus Eisen.

Methylamin wird ausser durch die an die Spitze gestellte typische Reaction noch auf mehrfache Weise erhalten; so durch die Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Blausäure ($\text{CNH} + 4\text{H} = \text{CH}_5\text{N}$), durch Behandlung von Cyan- oder Cyanursäure-Methyläther mit Kali; durch Erhitzen endlich verschiedener Alkaloide, wie Caffein, Theobromin, Kreatinin, Morphin und Colein mit Kali. Methylamin findet sich ausserdem unter den Producten der trockenen Destillation der Knochen, des essigsauren Calciums, und soll auch im Steinkohlentheer enthalten sein.

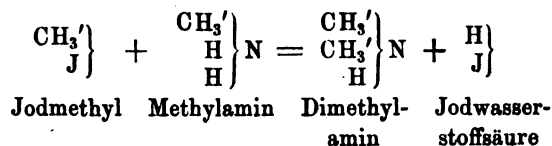
Herstellung.

Bei der Darstellung des Methylamins leitet man das auf die eine oder andere Weise entwickelte Methylamin (am besten durch Kochen von cyansaurem Methyl mit Kali) bei guter Abkühlung in eine Wasser enthaltende Vorlage, sättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf und bringt zur Krystallisation. Das erhaltene salzsaure Methylamin wird gut getrocknet, mit dem doppelten Gewichte Aetzkalk gemengt und erhitzt. Das übergelassene Gas wird über Quecksilber aufgefangen.



Dimethylamin.

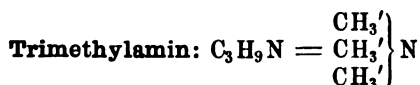
entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamin. Schematisch:



In Wirklichkeit verläuft aber die Reaction nicht so glatt, sondern es werden Nebenproducte gebildet. Vortheilhafter erhält man es durch Einwirkung von Kalk auf schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak, oder durch Erhitzen des letzteren für sich auf 150⁰ bis 160⁰ C. im zugeschmolzenen Rohre.

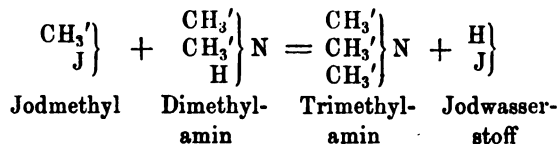
Das Dimethylamin ist dem Methylamin sehr ähnlich. Es ist über + 8⁰ gasförmig, bei dieser Temperatur und darunter aber flüssig, brennbar, und besitzt einen äusserst starken ammoniakalischen Geruch.

Das salzsaure Salz ist ebenfalls zerfliesslich; das Dimethylaminplatinchlorid gelb und in Wasser schwer löslich.



Trimethylamin.

bildet sich bei der Behandlung von Dimethylamin mit Jodmethyl:



aber auch auf mehrfach andere Weise (s. unten).

Farbloses, nach Häringslake riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas von stark alkalischer Reaction. Die wässrige Lösung schmeckt bitterlich, bläut geröthetes Lackmus und besitzt den Geruch des Gases.

Das Trimethylamin bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. Salzsaures Trimethylamin ist zerfliesslich, löslich in Alkohol, und giebt mit Platinchlorid gelbes Trimethylaminplatinchlorid. Wird eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Trimethylamin mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde vermischt, so bildet sich ein dem Ammoniak-Alaun entsprechender Trimethylamin-Alaun in grossen, dem gewöhnlichen Alaun ähnlichen octaëdrischen Krystallen.

Trimethylamin-Alaun.

Das Trimethylamin findet sich in grosser Menge in der sogenannten Häringslake; es wurde ausserdem im Kraute von *Chenopodium Vulvaria*, den Blüten von *Crataegus oxyacantha*, *Crataegus monogyna*, *Pyrus communis* und *Sorbus aucuparia*, in *Secale cornutum*, im Knochenöl, Steinkohlentheeröl, im Spiritus alter anatomischer Präparate, im Menschen-

Vorkommen.

harn und im Kalbsblute nachgewiesen. Bei *Crataegus oxyacantha* und *Chenopodium Vulvaria* dunstet das Trimethylamin beständig von dem Blütenboden und den Blättern dieser Pflanzen ab. Auch unter den Destillationsproducten des Guano, im Saft der Runkelrübenblätter, und in gefaulter Hefe hat man es nachgewiesen.

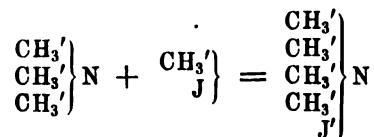
darstellung. Aus der Lake gesalzener Häringe gewinnt man das Trimethylamin, indem man dieselbe mit Aetzkali der Destillation unterwirft, das mit Salzsäure neutralisirte Destillat im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit Weingeist von 90 Proc. behandelt, der viel Salmiak ungelöst lässt, den weingeistigen Auszug verdampft und mit Aetzkali in einer Retorte erhitzt. Das übergehende Trimethylamin lässt man von Wasser absorbiren.

6. Ueberführung des Trimethylamins in die Methylammoniumbase.

Behandelt man Trimethylamin mit Jodmethyl, oder lässt man Ammoniak auf überschüssiges Jodmethyl einwirken, so treten die Molecüle des Trimethylamins und Jodmethyls zu einer theoretisch sehr interessanten Verbindung zusammen:

etra-
methylum-
did.

Tetramethylum-Jodid: $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$.



Trimethylamin Jodmethyl Tetramethylumjodid

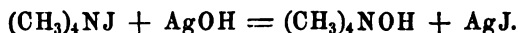
welches als Jodammonium betrachtet werden kann, in welchem die 4 Atome Wasserstoff durch 4 Methyle ersetzt sind.

In Wasser schwierig, in Alkohol und Aether kaum lösliche Krystalle.

Behandelt man Tetramethylumjodid mit Silberoxyd, so wird Jodsilber abgeschieden und es entsteht

Tetramethylumhydroxyd: $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$,

nach der Formelgleichung



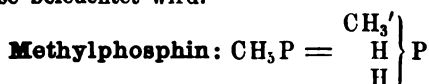
etra-
methylum-
droxyd.

Diese Verbindung: Ammoniumhydroxyd, in welchem der Wasserstoff des Ammoniums durch Methyl ersetzt ist, stellt eine zerfliessliche weisse, stark alkalisch reagirende, bitter und zugleich kaustisch schmeckende Krystallmasse dar, welche an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und nichtflüchtig ist. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung von Trimethylamin. Das Tetramethylumjodid besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich noch mit 2, resp. 5 Atomen Jod zu Tetramethylumtri- und -pentajodid zu vereinigen.

7. Uebertragung des Methyls in das Molecül des Phosphorwasserstoffs.

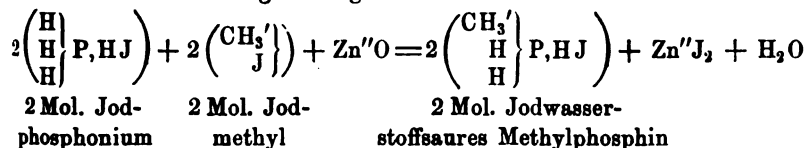
Phosphorbasen des Methyls. Durch die Einwirkung von Jodphosphonium (HP_4J) auf Jodmethyl bei Gegenwart von Zinkoxyd, von Phosphorcalcium auf Chlormethyl, und ebenso durch die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Zinkmethyl bilden sich in hohem Grade interessante flüchtige phosphorhaltige Körper, welche die schlagendsten Analogien mit den Ammoniak- und Ammoniumbasen darbieten, und sich auf Phosphorwasserstoff und Phosphoniumhydroxyd als ihre Muttersubstanzen ebenso ungezwungen beziehen lassen, wie die Amin- und Ammoniumbasen auf Ammoniak und Ammoniumhydroxyd. Die Existenz dieser Verbindungen ist gerade deshalb so wichtig, weil dadurch der Parallelismus der Verbindungen des Phosphors und des Stickstoffs in einer früher nicht geahnten Weise beleuchtet wird.

Allgemeine Betrachtungen über die Phosphorbasen.



Methylphosphin.

erhält man durch Einwirkung von Jodmethyl auf Jodphosphonium bei Gegenwart von Zinkoxyd in höherer Temperatur, und im zugeschmolzenen Rohre nach der Formelgleichung:



wobei zu bemerken, dass durch diese Formelgleichung die Reaction wohl schematisch ausgedrückt wird, in Wirklichkeit dieselbe aber nicht so glatt verläuft, indem gleichzeitig Dimethylphosphin gebildet wird, und beide Phosphine nach Beendigung der Reaction an Jodzink gebunden sind. Durch Wasser zerfällt diese Verbindung der Methylphosphine in Jodwasserstoff und die freien Basen.

Farbloses, durchsichtiges Gas von abscheulichem Geruche; durch Druck und Abkühlung zu einer bei -14°C . siedenden Flüssigkeit verdichtbar. Wenig löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol, leicht in erkaltetem Aether. An der Luft schon bei gelindem Erwärmen entzündlich. Durch Chlor, Brom und Salpetersäure unter Entflammung zersetzt.

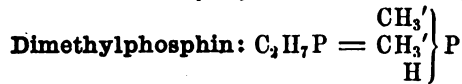
Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, welche aber schon durch Wasser zersetzt werden. Die Salze bleichen Pflanzenfarben wie Chlor. Sie sind krystallisirbar.

Behandelt man Monomethylphosphin mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich

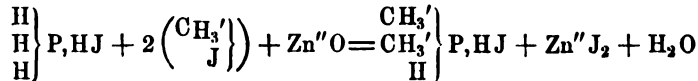
Monomethylphosphinsäure: $(\text{CH}_3')\text{H}_2\text{PO}_3$, rein dargestellt eine wasserähnliche, in Wasser leicht lösliche, sauer reagirende und sauer schmeckende Masse, welche auch in Alkohol und Aether löslich ist, bei 105° schmilzt, und stärker erhitzt sich grösstentheils ohne Zersetzung verflüchtigt. Rasch an der

Mono-methylphosphinsäure.

Luft erhitzt, wird sie unter Entwicklung eines brennbaren Gases zersetzt. Sie bildet zwei Reihen krystallisirbarer Salze, entsprechend ihrer Formel, welche sie als Orthophosphorsäure erscheinen lässt, in welcher ein Hydroxyl durch Methyl ersetzt ist:

dimethyl-
iosphin.

bildet sich bei obiger Reaction neben Methylphosphin, und bleibt auf Zusatz von Wasser in Verbindung mit Jodzink zurück. Seine Bildung erfolgt schematisch, nach der Formelgleichung:



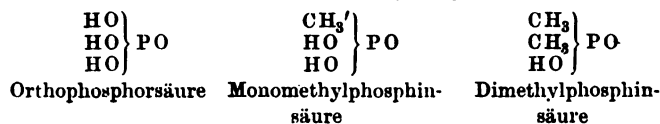
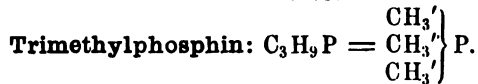
Jodphosphonium 2 Mol. Jodmethyl Jodwasserstoffsaurer Dimethylphosphin

Die so erhaltene Verbindung liefert, mit Alkalien zersetzt, das freie Dimethylphosphin als eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, leichter als Wasser, unlöslich darin, bei + 25° siedend. Entzündet sich, an die Luft gebracht, mit leuchtender Flamme. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen; das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein krystallisirendes Doppelsalz.

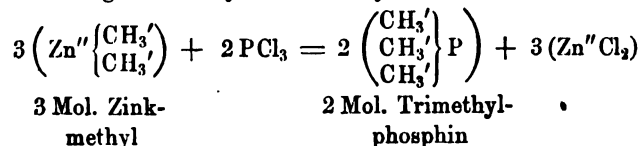
In analoger Weise wie aus Monomethyl Monomethylphosphinsäure bildet sich durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dimethylphosphin

dimethyl-
iosphin-
säure.

Dimethylphosphinsäure: $(\text{CH}_3')_2\text{HPO}_2$, der Monomethylphosphinsäure ähnliche krystallinische, bei 78° bereits schmelzende unzersetzt flüchtige Masse. Diese Säure bildet nur eine Reihe von Salzen und kann als Orthophosphorsäure betrachtet werden, in welcher zwei Hydroxyle durch Methyl ersetzt sind:

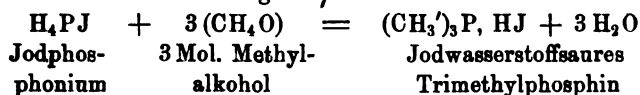
trimethyl-
iosphin.

Diese dem Trimethylamin völlig analoge Base erhält man bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf die weiter unten zu beschreibende Zinkverbindung des Methyls: auf Methylzink nach der Gleichung:



noch leichter aber durch Erhitzen einer Mischung von 1 Mol. Jodphos-

phonium und 3 Mol. Methylalkohol auf 160° bis 180° im zugeschmolzenen Rohre nach der Gleichung



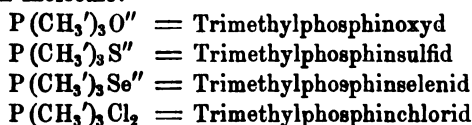
und Erwärmen des jodwasserstoffsauen Trimethylphosphins mit Alkalien als eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, das Licht stark bréchend, von unerträglichem Geruch, in Wasser unlöslich und darauf schwimmend. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 40° bis 42°C. An der Luft raucht sie und entzündet sich leicht. Bei der Destillation des Trimethylphosphins bekleiden sich die Wände der Retorte mit Krystallen, welche aus Trimethylphosphinoxyd bestehen.

Trimethyl-
phosphin-
oxyd.

Obwohl ohne alkalische Reaction, ist das Trimethylphosphin in seinem Verhalten zu Säuren doch als eine starke Base charakterisirt. Mit Säuren verbindet es sich unter starker Wärmeentwicklung zu krystallisirbaren Salzen.

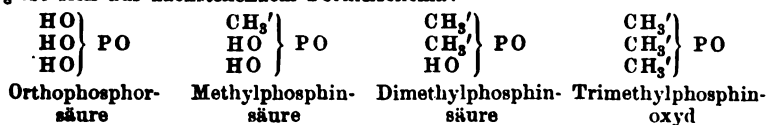
Chlorwasserstoffsaurer Trimethylphosphin, $\text{C}_3\text{H}_9\text{P, HCl}$, giebt mit Platinchlorid eine orangegelbe Doppelverbindung von Trimethylphosphin-Platinchlorid: $2(\text{C}_3\text{H}_9\text{P, HCl}), \text{PtCl}_4$.

Trimethylphosphin verhält sich wie ein ungesättigtes Molecül, wie ein zweiwerthiges Radical, es vermag nämlich noch 1 Atom zweiwerthiger Elemente, wie Sauerstoff oder Schwefel, oder 2 Atome einwerthiger Elemente, wie Chlor, Brom etc. aufzunehmen, und liefert so die gesättigten Molecüle:



In diesen Verbindungen verhält sich demnach der Phosphor als entschieden fünfwerthiges Element.

Das Verhältniss der Oxyde der Phosphine des Methyls zur Phosphorsäure ergiebt sich aus nachstehendem Formelschema:

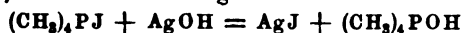


Tetramethylphosphoniumhydroxyd: $(\text{CH}_3)_4\text{POH}$.
(Phosphomethylumhydroxyd)

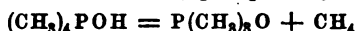
Tetra-
methyl-
phospho-
nium-
hydroxyd.

Behandelt man Trimethylphosphin mit Jodmethyl, so verhält es sich ganz analog dem Trimethylamin; je 1 Mol. Trimethylphosphin und 1 Mol. Jodmethyl addiren sich zu

Tetramethylphosphoniumjodid: $(\text{CH}_3)_4\text{PJ}$, welches mit Silberoxyd behandelt, nach der Gleichung:



das Hydroxyd liefert. Sehr stark kaustische, zerfliessliche Masse von dem Charakter der Kalilauge. Verbindet sich mit Säuren, mit Platin- und Goldchlorid. Bildet sich als Nebenproduct auch bei der Darstellung des Trimethylphosphins aus Jodphosphonium und Methylalkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Grubengas:



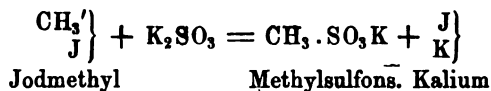
Auch ein dem flüssigen Phosphorwasserstoff PH_2 correspondirendes Phosphodimethyl $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, typisch $\frac{\text{P}(\text{CH}_3)_3}{\text{P}(\text{CH}_3)_2}$ ist dargestellt. Es ist eine selbstentzündliche Flüssigkeit und verhält sich dem Kakodyl (s. unten) ähnlich.

8. Sulfonsäuren des Methyls.

Methyl-
sulfonsäure.

Methylsulfonsäure: $\text{CH}_4\text{SO}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$.
(Methyldithionsäure)

Man erhält diese Säure am einfachsten, indem man Jodmethyl auf schwefligsaures Kalium einwirken lässt, eine Reaction, welche überhaupt zur Darstellung zahlreicher Sulfonsäuren geführt hat:



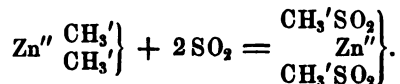
Dickflüssiges, farb- und geruchloses, stark saures Liquidum, sich erst beim Erhitzen auf 130° zersetzend. Liefert in Wasser lösliche und meist gut krystallisirende Salze.

Diese Säure entsteht auch bei der Oxydation des Methylmercaptans mittelst Salpetersäure, und bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf die gechlorten Methylsulfonsäuren, die aus rein anorganischen Stoffen: aus Schwefelkohlenstoff und feuchtem Chlorgas unter Mitwirkung von Kali gebildet werden.

Methyl-
schweflige
säure.

Methylschweflige Säure: $\text{CH}_4\text{SO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2\text{H}$,
(Methyldithionsäure)

bildet sich als Zinksalz beim Einleiten von trockener schwefliger Säure in eine abgekühlte ätherische Lösung von Zinkmethyl nach der Gleichung:



Die freie Säure ist eine sehr unbeständige Verbindung. Ihre wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer; zersetzt sich aber selbst in verdünnter Lösung unter Abscheidung von Schwefel. Ihre Salze sind beständig, in Wasser löslich und krystallisirbar.

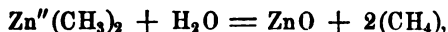
9. Organometalle des Methyls.

Zu diesen rechnen wir, ausser den Verbindungen des Methyls mit den eigentlichen Metallen, auch jene mit Arsen, Antimon, Bor, Tellur und Silicium. Das die Organometalle Kennzeichnende wurde bereits S. 79 auseinandergesetzt. Wir geben in Nachstehendem eine Uebersicht der äusserst zahlreichen derartigen Verbindungen des Methyls und beschreiben näher nur die wichtigeren und genauer studirten. Der allgemeinste Weg zur Darstellung der Organometalle überhaupt ist der, auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale, die Legirungen der betreffenden Metalle mit Kalium und Natrium, oder die Chloride der betreffenden Metalle auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale einwirken zu lassen.

Natriummethyl: $\text{Na}'\text{CH}_3'$; bei der Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes Zinkmethyl entstehend. Noch nicht rein erhalten.

Zinkmethyl: $\text{Zn}''(\text{CH}_3')_2$. Farblose Flüssigkeit von durchdringend widerlichem Geruch, sich an der Luft von selbst unter Bildung von wolligem Zinkoxyd entzündend. Seine Dämpfe sind giftig.

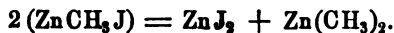
Zerlegt sich, in Berührung mit Wasser, mit grosser Heftigkeit in Zinkoxyd und Sumpfgas:



und verhält sich, wie seine Zusammensetzung voraussetzen lässt, als ein gesättigtes Molecül.

Man stellt das Zinkmethyl dar, indem man Jodmethyl mit metallischem Zink im zugeschmolzenen Glasrohre längere Zeit auf 130° erhitzt.

Hierbei bildet sich zuerst die nichtflüchtige Verbindung $\text{Zn}'' \begin{Bmatrix} \text{CH}_3' \\ \text{J} \end{Bmatrix}$, welche bei stärkerem Erhitzen in Jodzink und Zinkmethyl zerfällt:



Mercuromethyl: $\text{Hg}''\text{CH}_3'$, ist ein einwerthiges Radical und verbindet sich mit Chlor und Jod zu den Verbindungen HgCH_3Cl und HgCH_3J . **Mercurodimethyl:** $\text{Hg}''(\text{CH}_3')_2$; eine farblose, bei 95° siedende Flüssigkeit vom Charakter eines gesättigten Molecüls.

Magnesiummethyl: $\text{Mg}''(\text{CH}_3')_2$. Leicht bewegliche, durchdringend riechende selbstentzündliche Flüssigkeit. Zerfällt mit Wasser in Sumpfgas und Magnesia.

Arsenmethyle.

Die Theorie betrachtet die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon als dreiwertig, indem sie die Werthigkeit derselben an

ihren Wasserstoffverbindungen, H_3N , H_3P , H_3As und H_3Sb misst. Wir haben aber schon beim Stickstoff und beim Phosphor gesehen, dass diese Elemente in vielen Fällen entschieden fünfwerthig fungiren, so im Chlorammonium und Jodphosphonium, im Tetramethylumjodid und im Tetramethylphosphoniumjodid etc. All dies gilt auch für Arsen und Antimon.

Die Verbindungen dieser Elemente mit Methyl entsprechen entweder dem Sättigungsverhältnisse AsR_3' oder AsR_5' .

Arsenmonomethyl.

Arsenmonomethyl: $As(CH_3')$ ist im freien Zustande nicht bekannt. Die Formeln seiner bisher dargestellten Verbindungen sind:

Arsenmonomethylbichlorid	$As(CH_3')Cl_2$	} Sättigungsverhältniss AsR_3'
Arsenmonomethyloxyd	$As(CH_3')O''$	
Arsenmonomethylsulfid	$As(CH_3')S''$	
Arsenmonomethyltetrachlorid	$As(CH_3')Cl_4$	} Sättigungsverhältniss AsR_5'
Arsenmonomethylsäureanhydrid	$As(CH_3')O_2'$	

Arsendimethyl.

Arsendimethyl. Kakodyl: $As(CH_3')_2$. Findet sich in der, unter dem Namen Alkarsin bekannten Flüssigkeit, welche bei trockener Destillation von essigsäuren Alkalien mit arseniger Säure erhalten wird.

Wasserhelle, höchst ekelhaft riechende Flüssigkeit, bei $170^\circ C$. siedend. Bei $-5^\circ C$. wird es fest und bildet dann quadratische glänzende Prismen. An der Luft raucht es und entzündet sich von selbst unter Verbreitung dicker weisser Dämpfe. Auch in Chlorgas entzündet es sich. Es ist schwerer als Wasser und darin wenig löslich, in Alkohol und Aether aber ist es leicht löslich. In hoher Temperatur zerfällt es in metallisches Arsen, Grubengas und Aethylen: $2[As(CH_3')_2] = 2As + 2CH_4 + C_2H_4$.

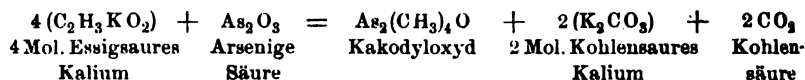
Darstellung.

Reines Arsendimethyl erhält man durch längeres Erhitzen seines Bichlorides mit Zinkspähnen in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Das sich dabei bildende Chlorzink wird durch Kochen mit Wasser aus der erstarrten Masse ausgezogen, und das sich abscheidende Kakodyl über Aetzkalk getrocknet, in einer Kohlensäure-Atmosphäre destillirt und durch Rectification gereinigt. Auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium wird es gebildet.

Kakodyl verhält sich bald wie ein einwerthiges (gegenüber dem Sättigungsverhältnisse AsR_3') bald wie ein dreiwerthiges Radical (gegenüber dem Sättigungsverhältnisse AsR_5'). Seine wichtigeren Verbindungen sind:

Eigenschaften der wichtigeren Kakodylverbindungen.

Kakodyloxyd: $\begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ As(CH_3)_2 \end{matrix} > O$, bildet sich durch Oxydation des Kakodyls bei langsamem Luftzutritt, durch Reduction der Kakodylsäure mittelst phosphoriger Säure, und bei der Destillation arseniger Säure mit essigsäurem Kalium (Alkarsin). Die letztere Reaction, welche den Ausgangspunkt für die Darstellung der Kakodylverbindungen bildet, erfolgt nach der Gleichung:



Es ist eine höchst giftige, stinkende, schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die an der Luft von selbst unter Entwicklung starker Dämpfe verbrennt, bei 150° C. siedet, bei - 23° C. krystallinisch erstarrt. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen.

Kakodylsulfid: $\left. \begin{matrix} \text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{As}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix} \right\} \text{S}$. Durch Destillation von Kakodylchlorür mit Kaliumsulfhydrat dargestellt, farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Kakodylchlorür: $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, farblose, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von durchdringend reizendem Geruch.

Kakodylchlorid: $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$. Farblose Krystalle bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Kakodylsäure sich bildend.

Kakodylsäure (Dimethylarsinsäure): $(\text{CH}_3')_2\text{HAsO}_2$ erhält man am besten durch Oxydation von unter Wasser befindlichem Kakodyloxyd mit Quecksilberoxyd, wclch letzteres dabei zu Metall reducirt wird. Die Kakodylsäure krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, schmeckt und reagirt sauer und ist geruchlos. Sie ist nicht giftig, in Wasser und Alkohol löslich. Verbindet sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen.

Arsentrimethyl: $\text{C}_3\text{H}_9\text{As} = \left. \begin{matrix} \text{CH}_3' \\ \text{CH}_3' \\ \text{CH}_3' \end{matrix} \right\} \text{As}$. Farblose, leicht bewegliche flüchtige Flüssigkeit, sich direct mit Sauerstoff, Brom, Jod, Schwefel etc. verbindend, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich. Dieser Körper entsteht bei der Destillation von Arsenmethylumjodid, und bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorarsen.

Seine leicht krystallisirenden Verbindungen sind:

Trimethylarsinoxyd . . .	$\text{As}(\text{CH}_3')_3\text{O}''$	}	Sättigungsverhältniss
Trimethylarsinsulfid . . .	$\text{As}(\text{CH}_3')_3\text{S}''$		
Trimethylarsinjodid . . .	$\text{As}(\text{CH}_3')_3\text{J}_2$		
Trimethylarsinbromid . . .	$\text{As}(\text{CH}_3')_3\text{Br}_2$		
			AsR_6'

Monomethylarsinsäure, Dimethylarsinsäure (Kakodylsäure) und Trimethylarsinoxyd stehen zur Orthoarsensäure in demselben Verhältnissen, wie die Phosphinoxyde und Phosphinsäuren des Methyls zur Orthophosphorsäure:

$\left. \begin{matrix} \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix} \right\} \text{AsO}$	$\left. \begin{matrix} \text{CH}_3' \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix} \right\} \text{AsO}$	$\left. \begin{matrix} \text{CH}_3' \\ \text{CH}_3' \\ \text{HO} \end{matrix} \right\} \text{AsO}$	$\left. \begin{matrix} \text{CH}_3' \\ \text{CH}_3' \\ \text{CH}_3' \end{matrix} \right\} \text{AsO}$
Orthoarsensäure	Monomethylarsinsäure	Dimethylarsinsäure	Trimethylarsinoxyd

Behandelt man Trimethylarsin mit Jodmethyl, so addiren sich beide Molecüle zu Tetramethylarsoniumjodid: $(\text{CH}_3')_4\text{AsJ}$, farblose Krystalle; mit Silberoxyd behandelt liefert dieses nach der Formelgleichung: $(\text{CH}_3')_4\text{AsJ} + \text{AgHO} = (\text{CH}_3')_4\text{AsOH} + \text{AgJ}$

Tetramethylarsoniumhydroxyd: $(\text{CH}_3')_4\text{AsOH}$. Starke, den kautischen Alkalien vergleichbare ätzende Base, in leicht zerfliesslichen Tafeln krystallisirend.

Eine Betrachtung der Verbindungen des Methyls mit Arsen lehrt, dass je mehr die Anzahl der Methylene in selben zunimmt, desto elektro-

positiver dieselben werden. So ist die Monomethylarsinsäure eine starke zweibasische Säure, die Dimethylarsinsäure eine schwächere einbasische Säure, Trimethylarsinoxyd ein indifferentes Oxyd, Tetramethylarsoniumhydroxyd eine starke, den kaustischen Alkalien vergleichbare Base.

Trimethylstibin. **Trimethylstibin:** C_3H_9Sb oder $CH_3' \left. \begin{array}{l} CH_3' \\ CH_3' \end{array} \right\} Sb$. Farblose, schwere Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, an der Luft rauchend, sich von selbst entzündend und mit weisser Flamme unter Abscheidung von Antimon verbrennend. In Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich.

Man erhält es, indem man wasserfreies Jodmethyl mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand aus einem kleinen Kolben destillirt. Es tritt eine heftige Reaction ein, in Folge deren das überschüssige Jodmethyl sich verflüchtigt. Bei stärkerem Erhitzen destillirt das Trimethylstibin über. Die Zusammensetzung seiner Verbindungen ergibt sich aus folgendem Schema:

Verbindungen des Trimethylstibins.	Trimethylstibinoxyd	$Sb(CH_3')_3, O''$	} Sättigungsverhältniss SbR_6'
	Trimethylstibinsulfid	$Sb(CH_3')_3, S''$	
	Trimethylstibinchlorid	$Sb(CH_3')_3, Cl_2$	
	Trimethylstibinjodid	$Sb(CH_3')_3, J_2$	
	Trimethylstibinbromid	$Sb(CH_3')_3, Br_2$	

Das Trimethylstibinoxyd ist eine wohlausgesprochene, mit Säuren Salze bildende zweisäurige Base.

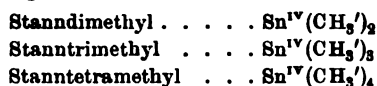
Behandelt man Trimethylstibin mit Jodmethyl, so entsteht durch Addition nach der uns bereits bekannten Reaction:

Tetramethylstiboniumjodid: $(CH_3')_4SbJ$, welches grosse tafelförmige, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle von salzig-bitterem Geschmacke darstellt. Behandelt man das Jodid mit Silberoxyd, so liefert es nach der bekannten Reaction:

Stibmethylumhydroxyd. **Tetramethylstiboniumhydroxyd** (Stibmethylumoxydhydrat), $(CH_3')_4SbOH$. Dasselbe stellt eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse dar, die sich den kaustischen Alkalien in allen Beziehungen ähnlich verhält. Es ist ätzend, die Haut schlüpfrig machend, an der Luft unter Kohlensäureabsorption zerfliessend, nur bei vorsichtigem Erhitzen flüchtig. Es reagirt stark alkalisch, verbindet sich mit Säuren zu Salzen und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Stibmethylumsalze. Die Stibmethylumsalze haben eine so grosse Aehnlichkeit mit den Kalium- und Ammoniumsalsen, dass es auf nassem Wege nicht leicht ist, sie von einander zu unterscheiden. Sie sind leicht löslich in Wasser, schmecken bitter, und zersetzen sich erst über $140^{\circ}C$. erhitzt. Sie stossen dann einen weissen Dampf aus, der sich an der Luft entzündet. Das kohlen-saure Salz ist zerfliesslich. Kali und Natron scheiden aus allen Salzen Stibmethylumhydroxyd aus, das einem in Salzsäure getauchten Glasstabe genähert, weisse Nebel bildet. In den Stibmethylumverbindungen wird das Antimon durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt, auch wirken sie weder giftig noch brechen-erregend.

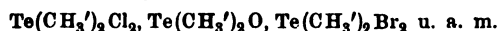
Zinnmethyle. Stannmethyle. Dieselben entsprechen dem Zinnchlorür: SnCl_2 , und Zinnchloride, SnCl_4 . Es sind folgende, isolirt, oder in ihren Verbindungen bekannt:



Von diesen Verbindungen verhalten sich die beiden ersten als wahre Radicale, und zwar Stannodimethyl als zweiwerthiges, Stannotrimethyl als einwerthiges Radical. Stannotetramethyl dagegen, als dem äussersten Sättigungsverhältniss entsprechend, stellt ein gesättigtes Molecül dar.

Man erhält die Stannmethyle bei der Einwirkung von Zinn auf Jodmethyl in höherer Temperatur, oder unter Mitwirkung des Sonnenlichtes. Stannotetramethyl erhält man durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Methylzink. Es sind ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeiten, die Verbindungen der ungesättigten Stannmethyle zum Theil krystallisirbar.

Tellurmethyl: $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$. Man erhält diese Verbindung durch Destillation von Tellurkalium mit methylschwefelsaurem Kalium als ein blassgelbes, leicht bewegliches, mit Wasser nicht mischbares, höchst unangenehm riechendes Liquidum von 82°C . Siedepunkt. Es verhält sich nicht wie ein gesättigtes Molecül, sondern wie ein wahres Radical und zwar als ein zweiwerthiges Radical, denn es liefert die Verbindungen

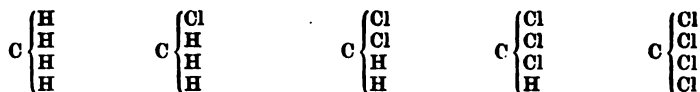


Ganz ähnlich verhält sich das **Selenmethyl:** $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$. Wir haben aber Selen und Tellur im ersten Bande dieses Werkes als ausgesprochen zweiwerthige Elemente kennen gelernt. Aus dem Verhalten obiger Verbindungen folgt aber unwiderleglich, dass so wie bei Phosphor, Arsen und Antimon, auch bei Tellur und Selen gewissermaassen zwei Sättigungsverhältnisse bestehen, oder mit anderen Worten, dass diese Elemente bald zwei- und bald vierwerthig auftreten.

Schliesslich erwähnen wir noch das **Siliciummethyl** $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (dem Siliciumchlorid entsprechend), **Bortrimethyl**, $\text{Bo}(\text{CH}_3)_3$, und die **Methyle des Bleies**, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, welche aber nur sehr unvollkommen gekannt sind. Nach dem Charakter dieser Verbindungen erscheint auch das Blei vierwerthig, während es in seinen gewöhnlichen Verbindungen zweiwerthig fungirt.

Gechlorte Derivate des Methans.

Durch Vertretung eines Wasserstoffatoms im Grubengase durch Chlor entsteht Methylchlorid, durch Vertretung zweier Wasserstoffatome durch Chlor das Chlorid des zweiwerthigen Radicals Methylen, durch Vertretung dreier H-Atome durch Chlor Chloroform, während die Substitution sämtlicher Wasserstoffatome im Grubengase Chlorkohlenstoff liefert:



Grubengas Methylchlorid Methylenchlorid Chloroform Chlorkohlenstoff

Chloroform kann als die Chlorverbindung des dreiwertigen Radicals CH''' (Methenyl, Methen) betrachtet werden, demnach als $\left. \begin{array}{c} \text{CH}''' \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right\}$; man kann es aber seinen Bildungsweisen nach auch als zweifach-gechlortes Methylchlorid ansehen und von diesem Standpunkte seine Formel $\left. \begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ schreiben. Wegen seiner nahen Beziehung zur Methylreihe handeln wir es bei diesen ab.

Chloroform.



Chloroform. Farbloses, eigenthümlich süßlich ätherisch riechendes, brennend schmeckendes öliges Liquidum von 1.48 specif. Gewicht und 61°C. Siedepunkt. Mit Wasser nicht mischbar, nur schwer entzündlich, vermittelt ein Dochtchen aber mit grünesäumter Flamme brennend; Wasser nimmt davon einen süßen Geschmack an, Alkohol und Aether lösen es leicht auf, in concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich. Seine Dampfdichte ist 4.199.

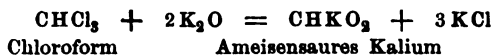
Physiologi-
sche Wir-
kungen des
Chloroforms
und

Anwendung
desselben in
der Medicin.

Lösungsver-
mögen des
Chloro-
forms.

Eingeathmet ruft es, bald mehr bald minder rasch, einen Zustand von Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervor, der so vollständig ist, dass die schwersten chirurgischen und geburtshülflichen Operationen an auf diesem Wege anästhesirten Individuen ausgeführt werden können, ohne dass dieselben sich dessen durch Schmerz bewusst werden. Auch äusserlich applicirt wirkt es schmerzstillend. Es wird daher in der Chirurgie und Medicin angewendet. In ersterer, um Patienten vor der Ausführung blutiger und schmerzhafter Operationen durch Einathmen seiner Dämpfe gefühl- und bewusstlos zu machen: sie zu chloroformiren, in letzterer als äusserliches schmerzstillendes Mittel.

Das Chloroform löst Jod (mit Purpurfarbe), Schwefel, Phosphor und viele organische Stoffe, wie Fette, Harze und vorzüglich gut Kautschuk auf. Durch Chlorgas verwandelt es sich in Chlorkohlenstoff und Salzsäure: $\text{CHCl}_3 + 2\text{Cl} = \text{CCl}_4 + \text{HCl}$; durch weingeistige Kalilösung geht es in der Wärme in ameisensaures Kalium und Chlorkalium über:



Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° liefert es Cyanammonium und Salmiak. Bei Gegenwart von Kalihydrat findet diese Zersetzung schon bei 100° statt. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Chlorpikrin, $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3$. In der Rothglühhitze wird es in Salzsäure, Chlor und andere Producte zersetzt.

Das Chloroform entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf Chloromethyl: ausserdem aber bildet es sich auch bei der Einwirkung des Chlors auf Grubengas, bei der Destillation von Methylalkohol, Aethylalkohol, essigsäurem Kalium, Aceton und gewissen ätherischen Oelen mit Chlorkalk, bei der Behandlung der Trichloressigsäure mit Kali oder Ammoniak, bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Jodoform, und bei mehreren anderen chemischen Umsetzungen. Die bequemste Art seiner Darstellung ist folgende:

Bildung
Darstellt

Ein Gemenge von 3 Thln. Weingeist, 100 Thln. Wasser und 50 Thln. Chlorkalk wird aus einer kupfernen Destillirblase der Destillation unterworfen. So wie die Destillation beginnt, entfernt man, um Uebersteigen zu verhüten, das Feuer, welches durch die Selbsterwärmung des Gemisches überflüssig wird. Das Destillat bildet zwei Schichten. Die untere, das Chloroform enthaltende, wäscht man mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlen-säurem Natrium, entwässert dann durch Chlorcalcium, und rectificirt. Die leichtere Schicht enthält ebenfalls noch etwas Chloroform, welches durch Destillation erhalten werden kann.

Das käufliche Chloroform ist auf mannigfache Weise verunreinigt. Man erkennt reines an folgenden Charakteren: Reines Chloroform fällt in Wasser zu Boden, ohne dasselbe zu trüben, ist neutral gegen Pflanzenfarben, reducirt aus einem Gemisch von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure kein Chromoxyd, wird durch Kali und concentrirte Schwefelsäure nicht gebräunt, durch salpetersaures Silber nicht gefällt, darf endlich mit weingeistiger Kalilösung erhitzt, kein brennbares Gas unter plötzlicher Wärmeentwicklung liefern.

Prüfung
seiner Re-
heut.

In der Technik wird das Chloroform namentlich zur Auflösung gewisser Harze angewendet.

Die gebromten Derivate der Methylreihe entsprechen den gechlorten; es ist ein Dibrommethan, CH_2Br_2 (bei 80 bis 82° siedende Flüssigkeit von 2.08 Vol.-Gew. bei + 11°), und das dem Chloroform entsprechende Bromoform dargestellt.

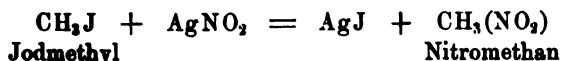
Bromoform, CHBr_3 , bei gleichzeitiger Einwirkung von Aetzkali und Brom auf Methylalkohol (auch bei Einwirkung von Brom auf Methylbromid) gebildet, ist eine dem Chloroform vielfach ähnliche Flüssigkeit.

Bromoform
und Jodo-
form.

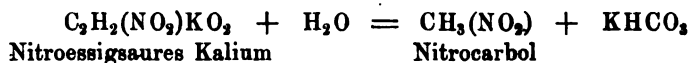
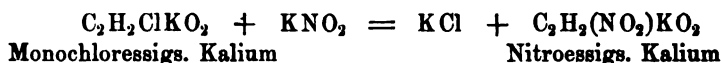
Jodoform bildet sich bei der Einwirkung von Aetzkali und Jod auf Weingeist, Aldehyd, Aceton, und sehr viele andere organische Verbindungen, wie es scheint auf alle, welche die Gruppe CH_3 in ihrem Molecüle enthalten; es krystallisirt in gelben, perlmutterglänzenden, safranähnlich riechenden Krystallen. Unlöslich in Wasser, leicht schmelzbar, und stärker erhitzt, zum Theil unzersetzt sublimirend.

Nitroderivate des Methans.

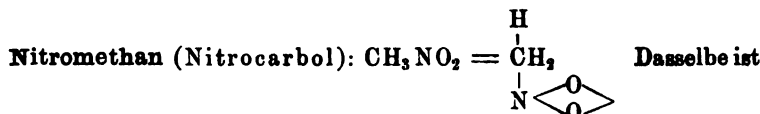
Durch Einwirkung von Jodmethyl auf salpetrigsaures Silber erhält man nach der Formelgleichung:



einen mit dem salpetrigen Methyl (s. S. 84) isomeren, als Nitromethan oder Nitrocarbol bezeichneten Körper, der als eine wahre Nitroverbindung zu betrachten ist, und auch bei der wechselseitigen Einwirkung der wässerigen Lösungen von monochloressigsäurem Kalium und salpetrigen Kalium gebildet wird. In letzterem Falle bildet sich wahrscheinlich zuerst nitroessigsäures Kalium, welches sich mit Wasser gleich weiter in Nitrocarbol und saures Kaliumcarbonat umsetzt:



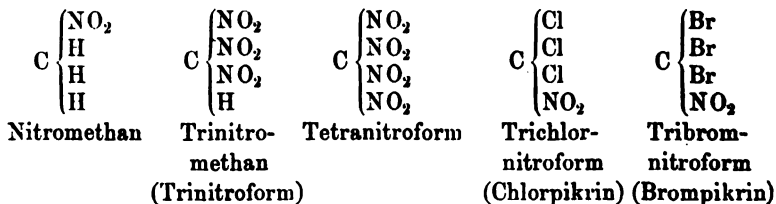
Nitromethan.



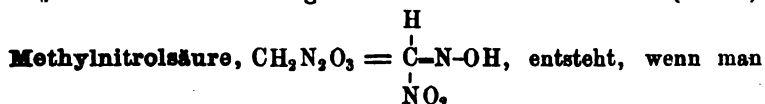
ein bei 101° siedendes, in Wasser nicht unerheblich lösliches und darin untersinkendes eigenthümlich riechendes öliges Liquidum, welches an der Luft erhitzt, mit weisser fahler Flamme verbrennt. Dasselbe ist in Alkalien leicht löslich, die alkalischen Lösungen färben sich gelb, braun und nahezu schwarz und liefern beim Erwärmen reichlich Ammoniak. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt es sich in Methylamin. Mit alkoholischer Natronlauge erstarrt es zu einer krystallisirten Natriumverbindung: $\text{CH}_2\text{Na}(\text{NO}_2)$, welche sehr unbeständig ist; ihre wässerige Lösung zersetzt sich nach einigen Minuten von selbst unter heftiger Erhitzung. Diese Verbindung in Lösung mit Sublimatlösung vermischt, liefert einen gelben pulverigen Niederschlag einer Quecksilberverbindung, welche wahrscheinlich nach der Formel $\text{Hg}''(\text{CH}_3\text{NO}_2)_2$ zusammengesetzt, aber so explosiv ist, dass sie, wenn trocken mit einem Glasstabe gerieben, mit grosser Gewalt explodirt.

Auch ein Gemisch von Nitromethan und Salpeter-Schwefelsäure explodirt bei der Destillation äusserst heftig. Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, wird das Nitromethan zersetzt und liefert schwefelsaures Hydroxylamin (vergl. Bd. I. 5. Aufl. S. 499).

Von Substitutionsderivaten des Nitromethans sind dargestellt: Monochlornitromethan, Monobromnitromethan und Dibromnitromethan. Eine Uebersicht der bis nun bekannten nitrirten und theilweise auch weiter substituirtten Derivate des Grubengases liefert nachstehendes Schema:



Chlorpikrin ist ein bei 112° siedendes Oel von 1.66 specif. Gew. und eigenthümlichem Geruch. Es bildet sich auf mehrfache Weise. Am reichlichsten bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Pikrinsäure (s. w. u.).



wässrige Lösungen von Nitromethan und Kaliumnitrit bei 0° mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Grosse glänzende Krystalle, bei 64° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzend. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether, mit Alkalien sich roth färbend. Verbrennt, erhitzt unter schwacher Verpuffung und zersetzt sich im trockenen Zustande allmählich von selbst. Zerfällt für sich erwärmt in Oxyde des Stickstoffs und Ameisensäure, unter der Einwirkung der Schwefelsäure glatt in Stickstoffoxydul und Ameisensäure: $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{N}_2\text{O}$.

A e t h y l r e i h e.

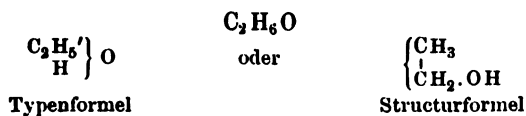
Stammkohlenwasserstoff: C_2H_6 . **Aethan.**

Im rohen Petroleum enthalten. Entsteht beim Erhitzen von Methyl- Aethan. jodid mit Zink im zugeschmolzenen Rohre auf 150° ($2\text{CH}_3\text{J} + \text{Zn} = \text{ZnJ}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$). Farbloses, mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas.

Radical: Aethyl: $\text{C}_2\text{H}_5'$.

Aethylalkohol.

Syn. Alkohol, Weingeist, Aethylhydroxyd.



Farblose dünne Flüssigkeit von angenehmem geistigen Geruch und brennendem Geschmack, von 0.80625 specif. Gewicht bei 0°. Siedet bei + 78°C. Auch durch die stärkste künstliche Kälte (— 100°C.) kann er nicht zum Gefrieren gebracht werden. Leicht entzündlich, mit blassblauer, wenig leuchtender Flamme brennend. Innerlich wirkt er als ein heftiges Gift, mit Wasser verdünnt berauschend; er ist das wirksame Princip aller geistigen Getränke. Aethyl-alkohol.

Zum Wasser zeigt der Aethylalkohol eine sehr grosse Anziehung. Er entzieht selbes der atmosphärischen Luft, und mischt sich damit in allen Verhältnissen. Beim Vermischen von Alkohol mit Wasser findet Erwärmung und Contraction des Gemisches statt. Mit dem Wassergehalte erhöht sich das specifische Gewicht und der Siedepunkt des Alkohols.

Auch organischen Substanzen entzieht er mit grosser Begierde Wasser; hierauf beruht seine Anwendung als Conservationsmittel anatomischer Präparate, die er auch dadurch vor der Fäulniss schützt, dass er die Albuminstoffe coagulirt.

Weingeist oder Spiritus ist ein Gemisch von Alkohol und Wasser.

Das was man im gewöhnlichen Leben Weingeist oder Spiritus heisst, ist ein Gemisch von variablen Mengen Wasser und Aethylalkohol, zuweilen durch geringe Mengen anderer Stoffe verunreinigt. In der pharmaceutischen Praxis führen diese Gemische verschiedene Namen, je nach ihrem Gehalte an Alkohol:

Absoluter Alkohol oder Spiritus vini alcoholisatur ist wasserfreier Alkohol.

Spiritus vini rectificatissimus ein Weingeist, der 80 bis 90 Proc. Alkohol enthält.

Spiritus vini rectificatus enthält etwa 60 Proc. Alkohol.

Spiritus vini oder Branntwein enthält 20 bis 30 Proc. Alkohol.

Er ist ein sehr allgemeines Auflösungsmittel. Tincturen. Er absorbiert viele Gase.

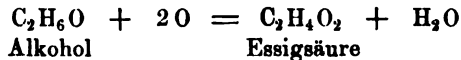
Aehnlich dem Wasser ist der Aethylalkohol ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für anorganische und organische Stoffe, so namentlich für Jod, Alkalien, Schwefelalkalien, Zucker, Harze, ätherische Oele, Seifen, organische Basen und mehrere Salze. Viele der alkoholischen Lösungen heilkräftig gehaltener Stoffe sind unter dem Namen Tincturen officinell. Auch für Gase besitzt er im Allgemeinen ein sehr beträchtliches Auflösungsvermögen, so namentlich für Stickstoffoxydul, ölbildendes Gas, Cyangas, Chlormethyl, Ammoniak, Salzsäure, Fluorbor und andere mehr.

Mit einigen Salzen vereinigt er sich chemisch in der Art, dass er gewissermaassen die Rolle des Krystallwassers spielt, so namentlich mit Chlorcalcium und salpetersaurer Magnesia. Diese Verbindungen werden Alkoholate genannt.



Alkoholate. Oxydation des Alkohols.

Im wasserfreien Zustande und mit wenig Wasser gemischt, zeigt der Aethylalkohol wenig Neigung, sich zu oxydiren. Mit Wasser stark verdünnt geht er aber an der Luft bald in Essigsäure durch Oxydation über:

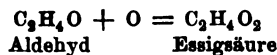
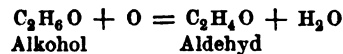


Sehr rasch aber erfolgt die Oxydation des Alkohols, auch des concentrirten, durch Platinmohr.

Die Oxydation des verdünnten Weingeistes zu Essigsäure an der Luft ist Grund des Sauerwerdens weingeistarter geistiger Getränke.

Das Sauerwerden geistiger Getränke beruht auf der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure.

Die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure ist keine directe, sondern es wird zuerst Aldehyd gebildet, welcher sich rasch weiter zu Essigsäure oxydirt.



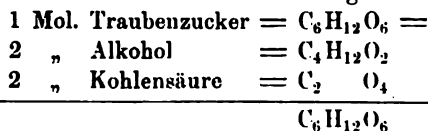
Alkoholometrie. Wegen seiner mannigfachen technischen Anwendungen ist der Weingeist Handelswaare und wird fabrikmässig gewonnen. So wie er aber in den Handel kommt, ist er stets ein Gemisch von Alkohol und variablen Mengen Wasser; er enthält nicht selten ausserdem auch noch andere Verunreinigungen, namentlich Fuselöl (Amylalkohol). Sein Handelswerth sinkt und steigt mit seinem Alkoholgehalte. Es ist daher wünschenswerth, ein Verfahren zu besitzen, mittelst dessen man schnell und ohne besondere manuelle Schwierigkeiten, den Gehalt des Weingeistes an Alkohol, am besten nach Raumtheilen oder Volumprocenten ermitteln kann. Die zu diesem Zwecke eronnenen Methoden fasst man unter der Bezeichnung Alkoholometrie zusammen. Den gewöhnlichen alkoholometrischen Methoden liegt die Thatsache zu Grunde, dass das specifische Gewicht des Weingeistes sich mit seinem Wassergehalte erhöht. Würde beim Vermischen von Wasser mit Alkohol keine Contraction des Gemisches eintreten, so liessen sich die specifischen Gewichte der Gemische berechnen, so aber mussten zur Entwerfung einer Tabelle, die genau anzeigt, was der Alkoholgehalt eines Weingeistes von bestimmtem specifischen Gewichte bei einer bestimmten Temperatur ist, die specifischen Gewichte solcher Gemische, bei gleichen Temperaturen durch Versuche bestimmt werden. Derartige Tabellen finden sich in allen Handbüchern der technischen und pharmaceutischen Chemie.

Alkoholometrie.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Weingeistes wendet man gewöhnlich die sogenannten Alkoholometer an: Aräometer, auf welchen sich statt der specifischen Gewichte gleich die entsprechenden Volumprocente aufgetragen finden. Gewöhnlich besitzen die Alkoholometer eine doppelte Scale, die eine, nach Tralles, die Volumprocente und die andere, nach Richter, die Gewichtsprocente angeht; ausserdem ist daran ein Thermometerchen angebracht, welches gleichzeitig die für die verschiedenen Temperaturen nöthigen Correcturen anzeigt.

• **Bildung des Alkohols.** Der Alkohol ist ein Product der sogenannten geistigen Gährung: der Spaltung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure, unter dem Einflusse der als Ferment wirkenden Bier- oder Weinhefe, bei Gegenwart von Wasser und einer mittleren Temperatur. Indem wir bezüglich der näheren Details dieser Zersetzung auf den Traubenzucker verweisen, bemerken wir hier nur, dass der Traubenzucker unter obigen Bedingungen zum grössten Theile in Alkohol und Kohlensäure zerfällt und zwar nach folgendem Schema:

Bildung des Alkohols durch geistige Gährung.



In allerdings sehr geringen Mengen werden übrigens bei der geistigen Gährung noch andere Substanzen gebildet, worunter wir hier Glycerin, Bernsteinsäure und Amylalkohol nennen.

Auf dieser Zerlegung des Zuckers beruht die Bereitung der geistigen Getränke: des Weines, Bieres, des Branntweins und Weingeistes aus zuckerhaltigen Pflanzensäften, oder aus den sogenannten Maischen: stärke-mehlhaltigen Flüssigkeiten, deren Stärkemehl vorher durch den Maisch-process in Zucker verwandelt wurde (vgl. bei Stärkemehl). Die Quelle

Es beruht darauf die Bereitung geistiger Getränke.

des durch geistige Gährung erhaltenen Weingeistes ist daher stets eine zuckerhaltige Flüssigkeit, die man entweder dadurch in Gährung versetzt, dass man sie unter geeigneten Bedingungen sich selbst uberlasst (Wein), wenn sie nämlich Hefe aus sich selbst zu erzeugen im Stande ist, oder dadurch, dass man Hefe zusetzt.

Destillation
des Weingeistes
in Spiritusfabriken.

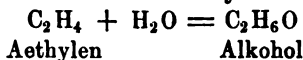
Darstellung. Aus so gegohrenen Flüssigkeiten wird der Weingeist durch Destillation mit viel Wasser gemischt gewonnen. Sie sind auch das Material für die Darstellung des Weingeistes im Grossen. Dadurch, dass man die Destillate derselben der wiederholten Rectification unterwirft und immer nur die ersten Antheile des Destillates auffängt, erhält man einen mehr und mehr alkoholreicheren Weingeist. Da aber diese wiederholten Destillationen sehr zeitraubend und für den technischen Betrieb unvortheilhaft sind, so benutzt man zur Darstellung des Weingeistes im Grossen in den Spiritusfabriken Apparate, mittelst welcher man aus der gegohrenen Maische durch eine einzige Destillation schon einen Weingeist von 75 bis 85 Volumprocenten Alkohol erhält. Diese Apparate sind so construirt, dass die unmittelbar auf einander folgenden Destillationen, durch den Dampf der vorhergehenden, in einem und demselben Raume erfolgen, und dass man die Weingeistdampfe in gewissen Theilen des Apparates unvollkommen abkühlt, wodurch sich eine alkoholarmere Flüssigkeit verdichtet, während eine alkoholreichere noch dampfförmig bleibt, die dann für sich allein verdichtet, ein alkoholreicheres Destillat giebt und so fort. Die nähere Beschreibung dieser Apparate gehört in die Technologie.

Darstellung
des absoluten
Alkohols.

Der so erhaltene Weingeist ist immer noch wasserhaltig; es lassen sich nämlich selbem die letzten Antheile Wasser durch fortgesetzte Destillationen nicht mehr entziehen. Um absoluten Alkohol zu erhalten, behandelt man Weingeist von 80 bis 90 Volumprocenten mit wasserentziehenden Mitteln: Chlorcalcium, geglühter Pottasche, gebranntem Kalk, entwässertem Kupfervitriol, schüttelt damit den Weingeist wiederholt, lässt ihn mehrere Tage in verschlossenen Flaschen daruber stehen, und destillirt dann.

Chemische
Darstellung
des Alkohols.

Auf synthetischem Wege erhält man Alkohol durch Einwirkung von Aethylen (obildendem Gase) auf concentrirte Schwefelsäure. Lässt man obildendes Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbiren und destillirt dann, so enthält das Destillat Aethylalkohol:



Durch Zersetzungen zahlreicher Aethylverbindungen erhält man ebenfalls Alkohol.

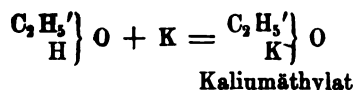
Der Alkohol ist, wie bereits erwähnt, ein Bestandtheil der sogenannten geistigen Getränke (Branntwein, Wein, Obstweine, Bier, Liqueure etc.), welche ihre Wirkung ganz oder zum Theile ihrem Alkoholgehalte verdanken. Weine enthalten 7 bis 24 Procent, Biere 3 bis 8 Procent Alkohol. Die südlichen Weine sind die alkoholreichsten, die Rhein- und Moselweine unter den edleren die alkoholarmsten. Liqueure und gebrannte Wässer sind Weingeist mit Zusätzen von Zucker, pflanzlichen aromatischen flüchtigen Stoffen, ätherischen Oelen u. a. m.

Wichtigere Derivate des Aethylalkohols.

1. Vertretung des extraradicalen Wasserstoffs des Aethylalkohols durch Kalium und Natrium.

Kalium- und Natriumäthylat.

Trägt man Kalium in wasserfreien Alkohol ein, so entwickelt sich Wasserstoff, und allmählich erstarrt Alles zu einem Krystallbrei von Kaliumäthylat:



Farblose Krystallmasse, bei Luftabschluss beständig, mit Wasser aber sich in Alkohol und Kalihydrat zerlegend.

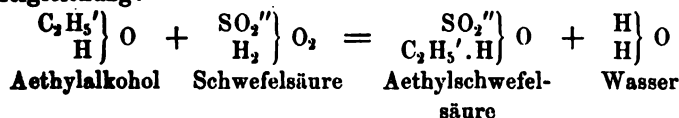
Natriumäthylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}$, wird auf analoge Weise dargestellt, und besitzt ähnliche Eigenschaften.

2. Uebertragung des Aethyls in die Molecüle anorganischer und organischer Säuren.

Aethersäuren und Ester des Aethyls. Von ihnen gilt alles, was S. 75 von den Aethersäuren und zusammengesetzten Aethern im Allgemeinen und von jenen des vorhergehenden Radicals: des Methyls, im Besonderen gesagt wurde.

Aethylschwefelsäure: $\text{C}_2\text{H}_5'.\text{H}.\text{SO}_4$ oder $\left. \begin{array}{c} \text{SO}_2'' \\ \text{C}_2\text{H}_5'.\text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$.

Diese Säure entsteht in analoger Weise wie die Methylschwefelsäure beim Vermischen von Schwefelsäure und Aethylalkohol nach der Formelgleichung:



Bildet sich aber auch durch Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf Aether.

Man erhält die Aethylschwefelsäure, indem man gleiche Gewichtstheile Weingeist von 85 Proc. und Schwefelsäurehydrat unter Vermeidung der Erhitzung vermischt, das Gemisch nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryum sättigt. Es scheidet sich schwefelsaures Baryum ab, während äthylschwefelsaures Baryum in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft zur Krystallisation. Das auskrystallisirte äthylschwefelsaure Baryum, genau bis zur Ausfällung des Baryums mit Schwefelsäure versetzt, giebt nach

Kalium- u
Natrium-
äthylat.

Aethyl-
schwefel-
säure. c

Darstellung
der Aethyl-
schwefel-
säure.

der Trennung des schwefelsauren Baryums die Aethylschwefelsäure, die im luftverdünnten Raume bis zur Syrupsconsistenz verdunstet wird. Scheint in völlig reinem trockenen Zustande nicht darstellbar zu sein.

Aethyl-
schwefel-
saure Salze.

Klare dickliche, sehr stark saure Flüssigkeit von 1.315 specif. Gewicht, Kohlensäure und schweflige Säure aus ihren Salzen austreibend. Ist wenig beständig und zerfällt beim Erhitzen in Schwefelsäure und Aether. Verdünnt, zerlegt sie sich beim Erwärmen in verdünnte Schwefelsäure und Alkohol. Dieselbe Zersetzung erleidet sie bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Die Aethylschwefelsäure ist eine starke Säure und bildet mit Basen meist schön krystallisirte Salze, deren allgemeine Formel, wenn M ein beliebiges einwerthiges Metall bedeutet, $C_2H_5.M.SO_4$ ist. Sie sind in Wasser und meist auch in Alkohol leicht löslich, und geben bei der trockenen Destillation mit Kalkhydrat schwefelsaures Salz und Alkohol.

Aethylschwefelsaures Calcium krystallisirt in wasserhaltigen vierseitigen Tafeln und ist in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung, mit kohlsaurem Kalium versetzt, giebt äthylschwefelsaures Kalium: grosse wasserhelle Tafeln.

Aethylschwefelsaures Baryum ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich, und unterscheidet sich dadurch und durch seine Krystallisationsfähigkeit vom schwefelsauren Baryum. Mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, liefern die äthylschwefelsauren Salze je nach der Concentration der Schwefelsäure Aether oder Alkohol.

Wird in der Aethylschwefelsäure das noch übrige extraradicale Wasserstoffatom der Schwefelsäure ebenfalls durch Aethyl ersetzt, so erhält man

schwefel-
saures
Aethyl.

Schwefelsaures Aethyl: $(C_2H_5')_2SO_4$ oder $\left. \begin{matrix} SO_2'' \\ (C_2H_5')_2 \end{matrix} \right\} O_2$.

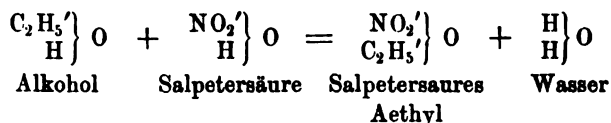
Farblose, aromatisch riechende, völlig neutrale Flüssigkeit von 1.12 specif. Gew., mit Wasser nicht mischbar, und nur schwierig unzersetzt destillirbar. Ist in rauchender Salpetersäure ohne Zersetzung löslich und wird daraus durch Wasser gefällt. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt es in Alkohol, Aethylschwefelsäure und Isäthionsäure.

Schematisch lässt sich die Bildung dieses zusammengesetzten Aethers durch die bei dem schwefelsauren Methyl gegebene Formelgleichung ausdrücken. Man erhält ihn aber am einfachsten durch Einwirkung von Aethyläther auf Schwefelsäureanhydrid, wobei der Vorgang der einer molecularen Umlagerung ist: $(C_2H_5)_2O + SO_3 = (C_2H_5)_2SO_4$.

salpeter-
saures
Aethyl,

Salpetersaures Aethyl: $C_2H_5'NO_3$ oder $\left. \begin{matrix} NO_2' \\ C_2H_5' \end{matrix} \right\} O$.

Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:

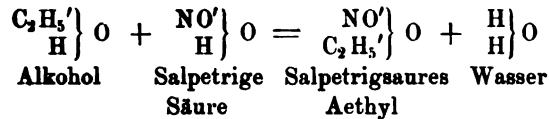


Farbloses aromatisch riechendes Liquidum von süsslich brennendem Geschmack, von 1.11 specif. Gew. bei + 85° C. siedend. Rasch erhitzt explodirend, brennbar, unlöslich in Wasser.

Salpetrigsaures Aethyl: $(C_2H_5')NO_2$ oder $C_2H_5' \left. \begin{array}{l} NO' \\ \end{array} \right\} O$.

Salpetrig-
saurer
Aethyl.

Bildet sich beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in Alkohol, der mit einer Kältemischung umgeben ist, nach der Formelgleichung:



Blassgelbe, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit von 0.947 specif. Gewicht. Schon bei 16.4° siedend. Erzeugt starke Verdunstungskälte und ist sehr leicht entzündlich. Mit Wasser mischt es sich nicht, mit Alkohol aber in allen Verhältnissen. Durch Kalihydrat wird es allmählich in salpetrigsaures Kalium und Alkohol umgesetzt. Zersetzt sich mit der Zeit und wird unter Entwicklung von Stickstoffgas sauer. Es zersprengt daher sehr leicht die Gefässe, in denen es aufbewahrt wird, und ist aus diesem Grunde in kleinen, nur zum Theil gefüllten Fläschchen an kühlen Orten aufzubewahren.

Vorsicht bei
seiner Auf-
bewahrung.

Man erhält salpetrigsaures Aethyl, indem man salpetrigsaures Gas in Alkohol einleitet, der mit einer Kältemischung umgeben ist. Mittelst einer Gasleitungsröhre steht das den Alkohol enthaltende Gefäss mit einer ebenfalls in einer Kältemischung stehenden Vorlage in Verbindung. Der grösste Theil des gebildeten Esters findet sich nach beendeter Operation in dieser Vorlage. Durch Schütteln mit Wasser, Decantiren und Rectification über Chlorcalcium wird er gereinigt. Auch durch Destillation eines Gemisches von salpetrigsaurem Kalium, Schwefelsäure und Alkohol kann es mit Vortheil dargestellt werden. Der *Spiritus nitroso-aethericus* der Officinen, im Wesentlichen eine Auflösung von salpetrigsaurem Aethyl in Weingeist, wird gewöhnlich durch Destillation von *Spiritus vini rectificatissimus* mit concentrirter Salpetersäure dargestellt, und enthält dann ausser freier Säure, von der er durch Schütteln mit kohlensaurem Kalium oder gebrannter Magnesia befreit werden kann, gewöhnlich noch Aldehyd und Essigäther.

Darstellung

des *Spiritus*
nitroso-
aethericus.

Kieselsaures Aethyl: $Si(OC_2H_5)_4$ oder $C_2H_5' \left. \begin{array}{l} Si^{IV} \\ \end{array} \right\} O_4$.

Kieselsaures
Aethyl.

Farblose, klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0.983 specif. Gewicht und 165° C. Siedepunkt. Brennbar mit weisser Flamme, sich mit Wasser in Alkohol und gallertige Kieselsäure zersetzend. An feuchter Luft erfolgt dieselbe Zersetzung unter Abscheidung einer durchsichtigen Kieselgallerte, die allmählich so hart wird, dass sie Glas ritzt.

Man erhält den Kieselsäureäther durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Alkohol und Destillation.

Reductions-
products des
Kieselsäure-
äthers.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther entstehen die Verbindungen:

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_3$ oder $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Siliciummonoäthyläther,
 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2$ oder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Siliciumdiäthyläther,
 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}$ oder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$, Siliciumtriäthyläther,

welche als Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und zwar zwischen diesem und dem Siliciumäthyl liegende anzusehen sind. Sie stellen camphorartig riechende, unzersetzbar siedende, leicht zersetzbare Flüssigkeiten dar. Als weiteres Reductionsproduct des Kieselsäureäthers bildet sich

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$, Siliciumtriäthylhydrür, eine farblose, bei 107° siedende an der Luft erhitzt mit glänzender Flamme zu Kieselsäure verbrennende Flüssigkeit, welche durch rauchende Salpetersäure mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt wird.

Silicium-
triäthyl-
chlorid und
Triäthyl-
silicol.

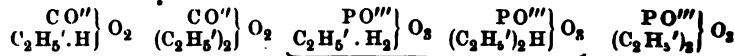
Siliciumtriäthyläther verwandelt sich durch Erhitzen mit Chloracetyl in Siliciumtriäthylchlorid: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, und Essigäther. Ersteres geht durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak in Triäthylsilicol: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ über, eine farblose zähe Flüssigkeit von 0.87 specif. Gew. und starkem Camphorgeruch, bei 154° siedend, und an der Luft erhitzt, mit glänzender Flamme zu Kieselsäure verbrennend. Ihr Hydroxylwasserstoff verhält sich wie der eines Alkohols. Bei der Oxydation liefert dieser tertiäre Alkohol Silicopropionsäure und Kieselsäure.

Borsäure-
Aethyl-
äther.

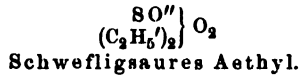
Auch borsäures Aethyl $(\text{C}_2\text{H}_5')_3\text{BoO}_3$, und überchlorsaures Aethyl $(\text{C}_2\text{H}_5')\text{ClO}_4$, letzteres eine höchst explosive Flüssigkeit, sind dargestellt.

Aethyl-
derivate der
Kohlen-
säure, Phos-
phorsäure u.
schwefligen
Säure.

Von mehrbasischen Säuren sind nachstehende Aethylderivate mehr oder weniger genau studirt:



Aethyl- Kohlensäures Aethylphosphor- Phosphorsaures
kohlensäure Aethyl säuren Aethyl



Ortho-koh-
lensäure-
Aethyl-
äther.

Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlorpikrin erhält man Ortho-kohlensäure-Aethyläther: $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5')_4$, als eine bei 158 bis 159° siedende Flüssigkeit.

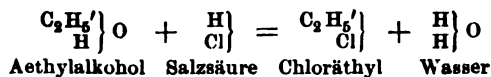
Die zusammengesetzten Aethyläther der organischen Säuren werden wir bei diesen näher besprechen. Es sind zum Theil sehr angenehm geistig riechende flüchtige Flüssigkeiten.

Aethylchlorid; Chloräthyl: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

Chloräthyl.

Farblose, bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, bei $+11^\circ\text{C}$. schon siedend, von durchdringend ätherartigem Geruch und 0.874 specif. Gew. Verbrennt mit grünesäumter Flamme. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Man erhält das Chloräthyl nach der Formelgleichung:



durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in ein erwärmtes Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure und gleichzeitige Destillation. Das Destillat leitet man in eine tubulirte, halb mit lauwarmem Wasser gefüllte Flasche, und aus dieser in eine schmale cylindrische Flasche, die in einer Kältemischung steht. Das Destillat wäscht man mit Wasser, und rectificirt es über Magnesia.

Aethyljodid; Jodäthyl: C_2H_5J .

Farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, 1·946 specif. Gew. Jodäthyl und 72·2° C. Siedepunkt. In Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich und daraus durch Wasser wieder fällbar. Ist nicht entzündlich, ausserordentlich empfindlich aber gegen das Licht. Schon im zerstreuten Tageslichte färbt es sich durch Jodausscheidung roth. Im directen Sonnenlichte zerfällt es geradeauf in Jod und Aethan. Noch rascher erfolgt diese Zersetzung, wenn man Jodäthyl zugleich mit einem anderen Körper, der das sich ausscheidende Jod bindet, z. B. Quecksilber, den Sonnenstrahlen aussetzt. Das Jodäthyl ist ein für die Entwicklung der organischen Chemie sehr wichtiger Körper. Es ist nämlich der Ausgangspunkt für die Darstellung der Aethylmetalle, Aethylamine, der intermediären Aether (s. unten) u. a. m.

Es giebt mehrere Methoden zur Darstellung des Jodäthyls, die meist Darstell. des Jodäthyls. darauf beruhen, Alkohol durch Jodphosphor zu zersetzen, wobei Jodäthyl, Phosphorsäure und Wasser entstehen:



Das zweckmässigste Verfahren ist folgendes: In ein Gemenge von 1 Thl. amorphen Phosphor und 5 Thln. Alkohol von 90 Proc. trägt man in Portionen 10 Thle. trockenes Jod ein, lässt 24 Stunden stehen und destillirt das gebildete Jodäthyl ab. Das Destillat wird mit etwas Natronlauge geschüttelt, das gefällte Jodäthyl von der überstehenden wässerigen Schicht getrennt, durch Chlorcalcium entwässert, und dann durch Destillation rein erhalten.

Aethylbromid; Bromäthyl: C_2H_5Br . Farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit von 1·4 specif. Gew. und 40·7° C. Siedepunkt. Bromäthyl Wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Schwierig, aber mit schön grüner Flamme brennbar. Wird in analoger Weise dargestellt wie Jodäthyl.

3. Uebertragung des Aethyls in das Molecül des Aethylalkohols.
(Vertretung des extraradicalen Wasserstoffs im Aethylalkohol durch Aethyl.)



Der Aethyläther, auch wohl „Aether“ schlechthin geheissen, ist Aethyläther. eine farblose, wasserhelle, sehr bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringend erfrischendem Geruch und brennendem Geschmack. Specifisches Gewicht: 0·736 bei 0°. Siedepunkt: + 35·5°. In Folge dieser grossen Flüchtigkeit verdunstet er sehr rasch

und erzeugt dabei bedeutende Verdunstungskälte. Wenn man durch in einem Kölbchen befindlichen Aether mittelst eines Gebläses einen raschen Luftstrom treibt, so bereift sich das Kölbchen von aussen, und steht es in einer Uhrschaale, die etwas Wasser enthält, so friert es an dieses an. Bis auf -31°C . abgekühlt, erstarrt der Aether krystallinisch. Er ist in hohem Grade entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Sein Dampf, mit Luft gemengt, bildet ein explosives Gasgemenge.

Sein Dampf mit Luft gemischt bildet ein explosives Gasgemenge. Physiologische Wirkungen.

Eingeathmet, bewirken die Dämpfe des Aethers einen rauschähnlichen Zustand, der bald in mehr oder minder vollkommene Gefühl- und Bewusstlosigkeit übergeht, daher seine frühere Anwendung zur Anästhesie in der Chirurgie und Geburtshilfe; doch zieht man jetzt allgemein das Chloroform vor, da es weniger üble Nachwirkungen hat, wie der Aether.

In Wasser ist der Aether wenig löslich, mischt sich auch damit nicht und schwimmt auf demselben. Mit Alkohol und Holzgeist mischt er sich dagegen in allen Verhältnissen. Er löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod und einige Eisensalze auf, und ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele, weshalb er in der praktischen organischen Chemie und Pharmacie eine ausgedehnte Anwendung findet. An der Luft nimmt er allmählich saure Reaction an, in Folge partieller Oxydation; eine ähnliche Oxydation findet Statt, wenn Aether von heissen Flächen tropfenweise verdunstet; noch rascher erfolgt dieselbe in Berührung mit metallischem Platin und atmosphärischer Luft (Glühlampe, vergl. Bd. I, 5. Aufl. S. 665). Bringt man in eine Flasche, auf deren Boden sich etwas Aether und Wasser befindet, eine erhitzte Platinspirale, so wird der Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft activ, d. h. ozonisiert und gleichzeitig Wasserstoffsperoxyd gebildet. Auch mit Wasser längere Zeit in Berührung erleidet er eine Veränderung, ebenso durch längere Einwirkung von Chlorcalcium, Chlornatrium und Kupfersulfat. Beim Erhitzen mit schwach schwefelsäurehaltigem Alkohol auf 150° bis 180° im zugeschmolzenen Rohre verwandelt sich der Aether in Alkohol.

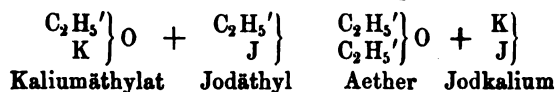
Er ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele. Zersetzungen.

Bildung und Darstellung.

Die Aetherbildung beruht auf zwei gleichzeitigen Vorgängen. a. der Umsetzung von Alkohol und Schwefelsäure in Aethylschwefelsäure und Wasser:

Bildung. Der Aethyläther bildet sich beim Erhitzen von Aethylalkohol (Weingeist) mit solchen Agentien, welche wasserentziehend wirken, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Fluorbor, Zinnchlorid, Zinnchlorid. Seine Bildungsweisen sind überhaupt zahlreiche; die wichtigsten aber nachstehende:

1. Man erhält Aethyläther bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Kaliumäthylat nach der Formelgleichung:

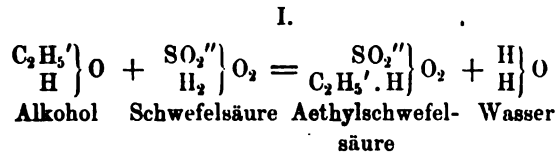


Ebenso wirkt natürlich Natriumäthylat.

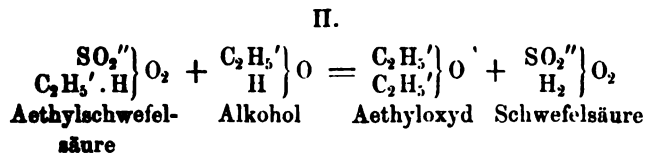
2. Zur zweckmässigen Darstellung des Aethers benutzt man aber

immer die concentrirte Schwefelsäure, und zwar sind es folgende Reactionen, welche die Aetherbildung veranlassen:

Beim Zusammenkommen von Alkohol und Schwefelsäure bildet sich, wie wir bereits S. 107 erörtert haben, Aethylschwefelsäure und Wasser:



2. Aethylschwefelsäure und ein zweites Molecül Alkohol setzen sich um in Aethyläther und Schwefelsäure. Es findet sonach Regeneration der letzteren statt:



b. der Um-
setzung
von Alko-
hol und
Aethyl-
schwefel-
säure in
Aethyl-
äther un-
d Schwefel-
säure.

Kommt die so regenerirte Schwefelsäure wieder mit neuem Alkohol zusammen, so bildet sich wieder Aethylschwefelsäure und Wasser, die Aethylschwefelsäure zerlegt sich mit Alkohol wieder in Aether und Schwefelsäure und so geht der Process fort und fort. Diese Theorie erklärt, warum das Wasser mit dem Aether übergeht, warum die Schwefelsäure immer ihre ätherbildende Kraft behält, warum endlich eine begrenzte Menge davon hinreicht, grosse Quantitäten von Alkohol in Aether zu verwandeln.

Das zweckmässigste Verfahren zur Gewinnung des Aethers ist folgendes:

Ein Gemisch von 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 5 Thln. Weingeist von 85 Proc. wird in einem mit Kühler versehenen Destillationsapparate zum Sieden erhitzt und in demselben Maasse, als Flüssigkeit aus der Retorte oder dem Kolben abdestillirt, durch eine in den Tubulus eingepasste, unter das Flüssigkeitsniveau reichende und mit einem Weingeistreservoir communicirende Röhre gerade so viel Weingeist in dünnem Strahle zufließen gelassen, als Flüssigkeit überdestillirt, so dass das Flüssigkeitsniveau stets dasselbe bleibt. Wird die Operation gut geleitet, so ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit constant 140° C.

Zweck-
mässigste
Methode
der Dar-
stellung des
Aethers.

Der Kolben A (Fig. 11 a. f. S.) enthält die Mischung von Weingeist und Schwefelsäure; er steht durch den Vorstoss e mit dem Liebig'schen Kühler B in Verbindung; das Destillat sammelt sich in der Flasche D. Durch die in den Kolben gepasste Trichterröhre a lässt man aus dem Weingeistreservoir E durch Öffnung des Hahnes r allmählich Weingeist nachfließen.

Das erhaltene Destillat wird zur Reindarstellung des Aethers mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Kalkmilch geschüttelt, hierauf einer abermaligen Destillation unterworfen. Das erste 1/3 des Destillats enthält nun fast

reinen, aber noch wasserhaltigen Aether, den sogenannten officine Aether. Um diesem den Alkohol zu entziehen, muss man ihn wiederholt Wasser waschen, oder mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schw

Fig. 11.



säure behandeln. Um ihm das Wasser zu entziehen, lässt man ihn über brannten Kalk einige Tage in verschlossenen Gefässen stehen und destillirt. Völlig alkohol- und wasserfrei erhält man ihn am besten, wenn man ihn in dem Rectificiren über gebrannten Kalk, noch längere Zeit mit blankem metallischen Natrium in Berührung lässt und hierauf destillirt. Vollkommen reines und alkoholfreier Aether darf mit Jod und Kali die Jodoformreaction (citronengelber Niederschlag) nicht geben (Lieben. Ann. Ch. u. Ph. Supplement VII, S. 222).

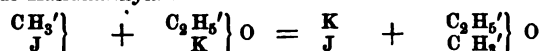
4. Uebertragung des Methyls in das Molecül des Aethylalkohols.

Inter-
mediäre
Aether und
Aethylate.

Intermediäre Aether des Aethyls und Aethylate. Man versteht unter der Bezeichnung: intermediäre oder gemischte Aethylverbindungen, welche nach der typischen Auffassung als ein Wassermolecül angesehen werden müssen, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch zwei verschiedene einwerthige Alkoholradicale vertreten sind. Ihr Charakter ist vollkommen jener der Aether.

Aethyl-Methyläther: $(C_2H_5) \cdot (CH_3)O$ oder $\left. \begin{matrix} C_2H_5' \\ CH_3' \end{matrix} \right\} O$

erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kalium-Methylat, oder von **Aethyl-Methyläther.**
Jodmethyl auf Kaliumäthylat.

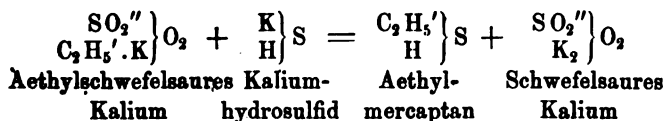


Bei 11° C. siedende ätherische Flüssigkeit.

5. Uebertragung des Aethyls in das Molecül des Schwefelwasserstoffs.

Aethylmercaptan; Aethylhydrosulfid: $\left. \begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix} \right\} S$ oder $\left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2SH \end{matrix} \right.$

Diese Verbindung wird in ganz analoger Weise erhalten, wie das **Aethylmercaptan.**
Methylmercaptan, durch Destillation nämlich von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumhydrosulfid:



Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von furchtbar stinkendem Geruch, der so penetrant ist, dass die Verdunstung weniger Tropfen genügt, um einen ganzen Saal mit ihm nachhaltig zu erfüllen. Sehr flüchtig, schon bei +30° siedend. Beim raschen Verdunsten an der Luft erstarrt der Rest durch die starke Verdunstungskälte zu einer blättrigen Krystallmasse. Es löst sich wenig in Wasser, schwimmt auf demselben (specif. Gew. 0.835), ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mit vielen Metalloxyden setzt sich das Aethylhydrosulfid unter Abscheidung von Wasser sogleich in Mercaptide, d. h. Schwefeläthylschwefelmetalle um, am leichtesten mit Quecksilber.

Quecksilber-Mercaptid: $(C_2H_5)_2HgS_2$ oder $\left. \begin{matrix} C_2H_5' \\ Hg'' \\ C_2H_5' \end{matrix} \right\} S_2$, bildet sich beim directen Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und Mercaptan in einem mit Eis umgebenen Gefässe. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Weisse glänzende Blättchen, bei 80° C. schmelzend, und sich in höherer Temperatur zersetzend.

Auch ein Gold- und Kalium-Mercaptid sind dargestellt.

Aethylsulfid; Schwefeläthyl: $(C_2H_5)_2S$ oder $\left. \begin{matrix} C_2H_5' \\ C_2H_5' \end{matrix} \right\} S$.

Farblose, unangenehm lauchartig riechende Flüssigkeit, bei 73° C. **Aethylsulfid.**
siedend. Verbindet sich mit Sublimat und Platinchlorid. In Wasser beinahe unlöslich.

Man erhält Aethylsulfid durch Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium unter Erwärmen. Das Schwefeläthyl

destillirt mit Weingeist gemengt über, und wird aus dem Destillate durch Wasser abgeschieden.

Auch ein Aethyldi- und Trisulfid, $(C_2H_5)_2S_2$ und $(C_2H_5)_3S_2$ existiren. Sie entstehen bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit zweifach oder dreifach Schwefelkalium und bei der Behandlung von Natriummercaptopid mit Jod.

Behandelt man Aethylsulfid mit Jodäthyl, so vereinigen sich die Molecüle beider Verbindungen zu

triäthyl-
sulfinjodid.

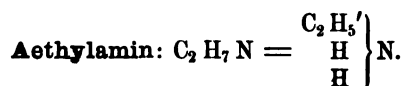
Triäthylsulfinjodid: $(C_2H_5')_3SJ$, nach der Formelgleichung: $(C_2H_5')_2S + C_2H_5'J = (C_2H_5')_3SJ$. In Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen wieder in Aethylsulfid und Aethyljodid zerfallen. Behandelt man Triäthylsulfinjodid mit Silberoxyd und Wasser, so scheidet sich Jodsilber ab, und es entsteht nach der Formelgleichung: $(C_2H_5')_3SJ + AgHO = (C_2H_5')_3SOH + AgJ$: **Triäthylsulfidhydroxyd:** $(C_2H_5')_3SOH$, zerfließliche stark alkalisch reagirende krystallinische Masse; die Lösung derselben fällt die meisten Metalloxyde, treibt Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus, und verbindet sich mit 1 Mol. Säure zu neutral reagirenden löslichen Salzen. Auch ein Triäthylsulfidchlorid, $(C_2H_5')_3SCL$, und Triäthylsulfidplatinchlorid, $2[(C_2H_5')_3SCL]PtCl_4$, sind dargestellt.

triäthyl-
sulfid-
hydroxyd.

Diese Verbindungen sind theoretisch sehr wichtig, weil sie die wechselnde Werthigkeit des Schwefels ausser Zweifel setzen, indem in ihnen der sonst zweiwerthige Schwefel entschieden als vierwerthiges Element fungirt.

6. Uebertragung des Aethyls in das Molecül des Ammoniaks.

Ammoniakblasen des Aethyls. Alles, was im allgemeinen Theile über Ammoniakbasen überhaupt, und was bei den Methylverbindungen über Charakter und Bildung der Methylamine gesagt wurde, bezieht sich auf die Aethylamine ebenso gut, und soll daher hier nicht wieder besonders erwähnt werden. Man erhält sie durch Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodäthyl auf Ammoniak bei höherer Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre.



äthylamin.

Leichtbewegliche, bei $+18^\circ C$. siedende Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Schmeckt kaustisch, reagirt stark alkalisch, und verbindet sich mit Säuren zu den Aethylaminsalzen. Im wasserfreien Zustande ist es brennbar und brennt mit gelblicher Flamme. Gegen Metallauflösungen verhält es sich wie Ammoniak und Methylamin. Doch löst es im Ueberschuss den in Alauflösungen erzeugten Niederschlag wieder auf.

Die Aethylaminsalze sind leicht löslich und zum Theil krystallisirbar. Das chlörwasserstoffsäure Aethylamin krystallisirt in grossen zerfliesslichen Blättern und ist in ätherhaltigem Alkohol leicht löslich, wodurch es vom Salmiak leicht unterschieden und getrennt werden kann. Mit Platinchlorid giebt es Aethylamin-Platinchlorid: $2(C_2H_7N, HCl), PtCl_4$, in orangegelben Tafeln. Aehnliche Doppelverbindungen geht es mit Quecksilber- und Goldchlorid ein. Das schwefelsäure und salpetersäure Salz sind zerfliesslich. Auch gegen Platinchlorür verhält sich das Aethylamin wie Ammoniak.

Das Aethylamin treibt beim Erwärmen aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak vollständig aus.

Das Aethylamin treibt Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus.

Von besonderem Interesse ist seine Bildung durch einfache Wasserstoffaddition zu Cyanmethyl, d. h. bei der Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Cyanmethyl: $CH_3, CN + 4H = C_2H_7N$. Diese Bildung ist der des Methylamins aus Blausäure und Wasserstoff analog.

Diäthylamin: $C_4H_{11}N = \left. \begin{array}{l} C_2H_5' \\ C_2H_5' \\ H \end{array} \right\} N$. Brennbare, bei $50^\circ C$. siedende, in Wasser leicht lösliche und alkalisch reagirende Flüssigkeit. Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, ist aber eine schwächere Base wie das Aethylamin.

Diäthylamin.

Triäthylamin: $C_6H_{15}N = \left. \begin{array}{l} C_2H_5' \\ C_2H_5' \\ C_2H_5' \end{array} \right\} N$. Leichte, farblose, stark alkalische flüchtige und brennbare Flüssigkeit, die in Wasser nicht sehr löslich ist.

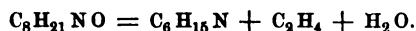
Triäthylamin.

Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze. Das Platindoppelsalz ist ausserordentlich löslich in Wasser, aus der Lösung krystallisirt es in prachtvollen morgenrothen Krystallen.

Behandelt man Triäthylamin mit Jodäthyl, so vereinigen sich die Molecüle beider Verbindungen zu Tetraäthylumjodid, $(C_2H_5')_4NJ$, welches bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser nach der Formelgleichung: $(C_2H_5')_4NJ + AgHO = (C_2H_5')_4NOH$ in Tetraäthylumhydroxyd, $(C_2H_5')_4NOH$, verwandelt wird.

Feine, nadelförmige, sehr zerfliessliche Krystalle. Die Lösung derselben in Wasser besitzt einen bitteren, aber zugleich kaustischen Geschmack. Die concentrirte Lösung riecht wie Kalilauge, greift die Haut an, verseift Fette und verhält sich auch gegen Metallösungen wie die Alkalien. In Chromoxydauflösungen aber entsteht ein Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht auflöst. Das Tetraäthylumhydroxyd ist nicht flüchtig, und zersetzt sich schon beim Erhitzen auf $190^\circ C$. in Wasser, Triäthylamin und Aethylen (ölbildendes Gas):

Tetraäthylumhydroxyd.



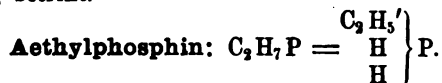
Mit Säuren bildet es krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze. Das Platindoppelsalz krystallisirt in dem Ammoniumplatinchlorid ähnlichen orange-

gelben octaëdrischen Krystallen. Ausser dem Teträthylumjodid giebt es noch ein Tri- und Pentajodid; ersteres bildet bläulich schwarze auf der Oberfläche lasurblaue Krystalle, letzteres metallisch-glänzende dunkelgefärbte.

7. Uebertragung des Aethyls in das Molecül des Phosphorwasserstoffs.

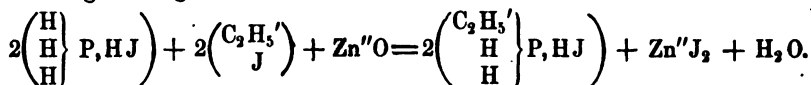
osphor-
sen des
thyls.

Phosphorbasen des Aethyls. Von ihnen gilt alles, was von den entsprechenden Verbindungen der Methylreihe gesagt wurde, insbesondere, was ihren allgemeinen Charakter, ihre Bildung und ihre Darstellung betrifft.



thylphos-
in.

Diese Base erhält man in völlig analoger Weise wie die entsprechende Methylverbindung, durch Einwirkung von Aethyljodid auf Jodphosphonium bei Gegenwart von Zinkoxyd, und bei 150° C. nach der Formelgleichung:



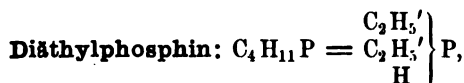
Es entsteht die Jodwasserstoffverbindung des Aethylphosphins, gleichzeitig aber auch die Jodwasserstoffverbindung des Diäthylphosphins. Behandelt man die Masse mit Wasser, so wird die erstgenannte Verbindung zersetzt, und Aethylphosphin destillirt über.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem scheinlichen Geruch, leichter wie Wasser, bei + 25° siedend, von neutraler Reaction. Seine Dämpfe entzündeten sich mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure. Vereintigt sich sehr leicht mit Schwefel und Sauerstoff und liefert mit Säuren krystallisirbare Salze. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein prächtig krystallisirendes Doppelsalz.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Aethylphosphin entsteht die der Methylphosphinsäure homologe

ethyl-
phosphin-
säure.

Aethylphosphinsäure: $(C_2H_5)H_2PO_3$, welche in Ansehen und Eigenschaften der Methylphosphinsäure in jeder Beziehung gleicht (vgl. S. 91), bei + 44° schmilzt und destillirbar ist. In Wasser ist sie sehr löslich.



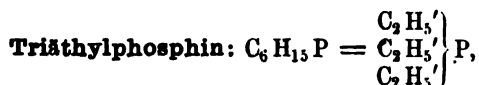
diäthyl-
phosphin.

bildet sich neben Aethylphosphin bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Jodphosphonium und Zinkoxyd, und ist als jodwasserstoffsaurer Salz durch Wasser, welches das Aethylphosphin in Freiheit setzt, nicht zersetzbar, wohl aber durch Behandlung des Rückstandes von der Destillation mit Wasser durch Alkalien.

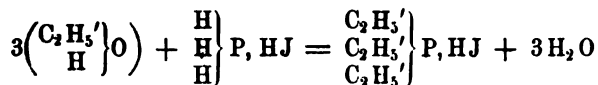
Dem Aethylphosphin sehr ähnliche, aber erst bei 85° siedende Flüssigkeit, von sehr penetrantem, aber verschiedenem Geruche. Verhält sich im Uebrigen wie die Monäthylbase. Seine Salze krystallisiren schwierig.

Mit Salpetersäure behandelt, liefert Diäthylphosphin

Diäthylphosphinsäure: $(C_2H_5)_2HPO_2$, eine auch in einer Kältemischung von -25° nicht fest werdende Flüssigkeit mit einem krystallisirbaren Silbersalze. Diäthylphosphinsäure.



erhält man beim Erhitzen von Jodphosphonium und absolutem Alkohol auf 160° in zugeschmolzenen Glasröhren:



ebenso aber auch in analoger Weise, wie Trimethylphosphin bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Phosphorchlorür.

Farblose, durchsichtige, äusserst bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und 0.812 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; riecht durchdringend, fast betäubend, verdünnt sehr ähnlich den Hyacinthen. Bei längerer Einwirkung bewirkt der Geruch Kopfweh und Schlaflosigkeit. Das Triäthylphosphin siedet bei $127.5^\circ C.$, kann aber nur in einer sauerstofffreien Atmosphäre unzersetzt destillirt werden, da es sehr begierig Sauerstoff anzieht. Mit Sauerstoff bildet es sogleich dicke weisse Dämpfe, und entzündet sich damit sogar zuweilen. Mit Sauerstoff gemengt, bildet sein Dampf ein explosives Gemenge. Ebenso entzündet es sich im Chlorgase. Triäthylphosphin.

Das Triäthylphosphin ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, an der Luft aber wird es sauer, indem es sich oxydirt. Mit Säuren verbindet es sich langsam aber unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, die sich sogar bis zur Entzündung steigern kann. Die meisten der Verbindungen mit Säuren sind krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich. Die salzsaure Verbindung bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Verbindungen des Triäthylphosphins.

Der Luft ausgesetzt, verwandelt es sich in

Triäthylphosphinoxid: $(C_2H_5)_3PO$, bei 240° siedende nadelförmige Krystalle.

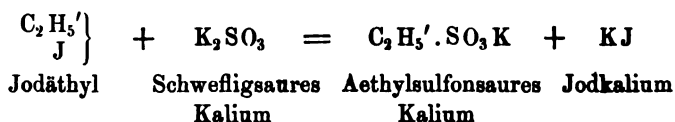
Triäthylphosphin vereinigt sich mit Aethyljodid direct zu **Teträthylphosphoniumjodid:** $(C_2H_5')_4PJ$, ein weisses Krystallpulver, welches mit Silberoxyd und Wasser behandelt, durch Substitution von J durch OH (Hydroxyl, Wasserrest) nach der uns schon geläufigen Formelgleichung

Teträthylphosphoniumhydroxyd: $(C_2H_5')_4POH$, liefert. Die Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen jenen des Teträthylphosphoniumhydroxydes und Tetramethylphosphoniumhydroxydes. Ist sehr zerfliesslich, schmeckt bitter und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid giebt die salzsaure Lösung eine orangegelbe Doppelverbindung. Aehnliche Verbindungen giebt auch Goldchlorid. Teträthylphosphoniumhydroxyd.

8. *Sulfonsäuren des Aethyls.*

Aethylsulfonsäure: $C_2H_6SO_3 = C_2H_5 \cdot SO_3H$.
(Aethyldithionsäure)

Man erhält diese Säure beim längeren Erwärmen von Aethyljodid mit schwefligsaurem Kalium nach der Gleichung:



thyl-
fonsäure.

Die freie Säure, ölartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrend, sehr sauer schmeckend und sehr beständig. Die Salze meist in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. Beim Schmelzen mit Kalihydrat gehen sie in schwefligsaures und schwefelsaures Kalium über.

Bildet sich auch bei der Oxydation von Aethylsulfid und Aethylmercaptan mit rauchender Salpetersäure.

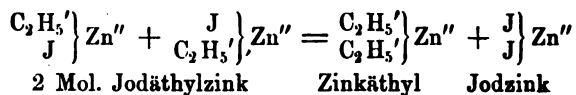
9. *Organometalle des Aethyls.*

kalium-
äthyl.

Kaliumäthyl: $K'C_2H_5'$, und **Natriumäthyl:** $Na'C_2H_5'$, sind krystallisirbare, durch Wasser sich augenblicklich zersetzende, sehr unbeständige Verbindungen, welche man durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Zinkäthyl erhält: $Zn(C_2H_5)_2 + 2K = 2(KC_2H_5) + Zn$.

zinkäthyl.

Zinkäthyl: $Zn''(C_2H_5')_2$. Wenn Zink auf Jodäthyl bei höherer Temperatur einwirkt, so entsteht zunächst eine Verbindung von Jodäthyl mit Zink von der Formel C_2H_5JZn'' , welche sich bei fortgesetztem Erhitzen in Zinkäthyl und Jodzink umsetzt:



Farblos, durchdringend riechende Flüssigkeit, bei 118° siedend, von 1.182 specif. Gewicht. Entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt mit leuchtender Zinkflamme. Wird von Wasser unter Bildung von Aethan und Zinkhydroxyd zersetzt.

Seine ätherische Lösung geht bei Luftzutritt in die Verbindung: $C_4H_{10}O, ZnO$ über, welche sich mit Wasser in Alkohol und Zinkhydroxyd umsetzt.

mercur-
äthyl.

Mercuröäthyl: $Hg''(C_2H_5')_2$, durch Destillation von Quecksilberchlorid mit überschüssigem Zinkäthyl, oder besser durch Destillation eines Gemenges von Jodäthyl, Natriumamalgam und etwas Essigäther dargestellt, ist eine schwere, farblose, unangenehm riechende, äusserst giftige, bei 159° siedende Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, wenig lös-

lich in Alkohol, leicht in Aether. Verwandelt sich mit einer weingeistigen Lösung von Sublimat behandelt, in Mercuroäthylchlorür, $Hg''C_2H_5Cl$, demnach in das Chlorür des für sich nicht bekannten Mercuromonoäthyls, $Hg''C_2H_5'$. Durch feuchtes Silberoxyd geht dieses Chlorür in Mercuräthylhydroxyd, $Hg''C_2H_5OH$, eine in Wasser lösliche stark alkalische Flüssigkeit über, welche Metallsalzlösungen wie Kali fällt.

Arsenäthyle. Die Arsenäthyle sind den Arsenmethylverbindungen proportional zusammengesetzt. Doch ist Arsenmonäthyl noch nicht dargestellt. Aethyl un-
Arsen.

Arsendiäthyl; Aethylkakodyl: $As(C_2H_5')_2$, ist ein gelbliches, knoblauchartig riechendes, in Wasser unlösliches Liquidum, in Alkohol und Aether leicht löslich, und zwischen 185 bis 195° C. siedend. Bei Zutritt der Luft entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel, und ist wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff ein kräftiges Reductionsmittel. Es reducirt die Oxyde der edlen Metalle, und Schwefelsäure zu schwefeliger Säure. Arsen-
diäthyl.

Seine Verbindungen sind im Allgemeinen denen des Methylkakodyls entsprechend, jedoch weniger vollständig studirt.

Arsentriäthyl: $As(C_2H_5')_3$ oder $C_2H_5' \left. \begin{array}{l} C_2H_5' \\ C_2H_5' \end{array} \right\} As$. Farblose, bewegliche Arsen-
triäthy'
(Triäthylarsin)

Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Arsendiäthyl gleich verhaltend. Siedet bei 140° C., wird aber dabei zum Theil zersetzt. Raucht an der Luft und oxydirt sich. Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Triäthylarsinnoxid; mit Jodäthyl vereinigt es sich direct zu Arsenäthylumjodid und dieses geht durch Behandlung mit Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber in:

Teträthylarsoniumhydroxyd: $As(C_2H_5')_4(OH)$, Teträthyl-
arsonium-
hydroxyd.

über, welches beim Eindampfen als weisse zerfliessliche Masse zurückbleibt. Es besitzt alkalische Reaction, zieht Kohlensäure aus der Luft an und neutralisirt Säuren vollständig. Die Arsenäthyle bilden sich, wenn eine Legirung von Arsen und Natrium in einer Kohlensäureatmosphäre mit Jodäthyl destillirt wird. Das Triäthylarsin destillirt zuerst, bei 140°, dann folgt bei 190° Arsendiäthyl.

Antimontriäthyl: $Sb(C_2H_5')_3$ oder $C_2H_5' \left. \begin{array}{l} C_2H_5' \\ C_2H_5' \end{array} \right\} Sb$. Wasserhelle, dünne Triäthyl-
stibiu.
(Triäthylstibin)

Flüssigkeit von 1.324 specif. Gew., bei 158° C. siedend. Riecht zwiebelartig, raucht an der Luft und verbrennt bald mit leuchtender Flamme. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es oxydirt sich schon beim Stehen seiner alkoholischen Lösung an der Luft.

Bildet sich bei der Destillation von Antimonkalium mit Jodäthyl in einer Kohlensäureatmosphäre. Seine Verbindungen sind jenen des Trimethylstibins vollkommen analog. Dasselbe gilt für das **Stibäthylumhydroxyd**, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$.

Wismuth-
äthyl.

Wismuthtriäthyl: $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5')_3$, ist eine unangenehm riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Vereint sich direct mit Jod. Seine alkoholische Lösung mit Salzsäure und Quecksilberchlorid versetzt, giebt Quecksilberäthylchlorür: $\text{Hg}''(\text{C}_2\text{H}_5')\text{Cl}$, und Wismuthmonäthylchlorür: $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5')\text{Cl}$.

Das Wismuthtriäthyl erhält man bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthnatrium.

Aluminium-
äthyl.

Aluminiumäthyl: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5')_3$, ist nur in Verbindung mit Jodaluminium als eine farblose, durchdringend riechende, bei etwa 340°C . siedende Flüssigkeit bekannt, welche an der Luft stark raucht, und Wasser explosionsartig zersetzt. Verbrennt im Sauerstoffgase und Chlorgase mit violetter Flamme. Wird bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Aluminium unter starkem Drucke in höherer Temperatur erhalten.

Bortriäthyl.

Bortriäthyl: $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5')_3$. Farblose, bewegliche, stechend riechende, bei 95°C . siedende Flüssigkeit von 0.69 specif. Gew., an der Luft sich von selbst entzündend und mit grüner, russender Flamme verbrennend; bei nur allmählichem Luftzutritt oxydirt es sich zu einer bei 125°C . siedenden Flüssigkeit, deren empirische Formel $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5')_3\text{O}_2$ ist, und die mit Wasser sogleich in Alkohol, und eine Verbindung von der Formel $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5')_2$ zerfällt. Mit Ammoniak verbindet sich das Bortriäthyl zu: N H_3 , $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5')_3$, einer öligen Flüssigkeit.

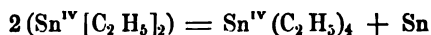
Man erhält das Bortriäthyl durch Behandlung von Borsäureäthyläther mit Zinkäthyl.

Stannäthyle.

Stannäthyle. Die Aethylverbindungen des Zinns gehen den Methylverbindungen dieses Metalls genau parallel, und stimmen damit auch in ihren Eigenschaften sehr nahe überein.

Stann-
diäthyl.

Stanndiäthyl: $\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{H}_5')_2$, ist ein farbloses, dickflüssiges Oel von 1.558 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Beim Erhitzen zerfällt es in metallisches Zinn und Stannteträthyl:



Man erhält das Stanndiäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium, wobei sich Stanndiäthyl- und Stanndiäthyljodid bilden. Die ätherische unter Luftabschluss bereitete Lösung beider, giebt nach dem Abdestilliren des Aethers, beim Versetzen mit Alkohol und Eindampfen Stanndiäthyl und Stanntriäthyl im freien Zustande.

Verhält sich als zweiwerthiges Radical und verbindet sich mit 1 Atom Sauerstoff und mit 2 At. Chlor, Brom, Jod etc. zu zum Theil krystallisirbaren Verbindungen.

Stann-
triäthyl.

Stanntriäthyl: $\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{H}_5')_3$, ist eine farblose, ölige, in Alkohol unlösliche, bei der Destillation sich theilweise zersetzende Flüssigkeit. Ver-

hält sich als einwerthiges Radical, welches sich schon in der Kälte und direct mit Sauerstoff, Brom, Chlor und Jod verbindet.

Man erhält das Stanntriäthyl bei der Behandlung der Stanndiäthyl und Stanntriäthyl enthaltenden ätherischen Lösung des Productes der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium (80 Thle. Zinn, 20 Thle. Natrium); man fällt mit Alkohol das darin unlösliche Stanntriäthyl aus, während Stanndiäthyl gelöst bleibt, und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abgeschieden wird.

Stannteträthyl: $\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Klare, farblose, bei 180° bis 181°C . siedende Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und 1.187 specif. Gew., bildet sich beim Erhitzen von Stanndiäthyl, bei der Einwirkung von Stanndiäthyljodid auf Zinkäthyl, endlich bei der Behandlung von Zinkäthyl mit Zinnchlorid. Verhält sich als eine gesättigte Verbindung und nimmt weitere Elemente nicht auf. Jod und Brom entfernen vielmehr daraus einen Theil des Aethyls, und führen es in Stanntriäthyl über. Stannteträthyl.

Bleiäthyle. Von derartigen Verbindungen, in welchen das sonst zweiwerthige Blei vierwerthig fungirt, kennt man: Bleiäthyle.

Bleitriäthyl: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ist im isolirten Zustande noch wenig bekannt. Es ist eine an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit, welche mit Jod und Brom explodirt. An der Luft oxydirt sie sich zu Bleitriäthylhydroxyd. Bleitriäthyl

Man erhält das Bleitriäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Blei und Natrium.

Das Bleitriäthyl ist ein einwerthiges Radical, und vereinigt sich mit Chlor und Sauerstoff zu Verbindungen, welche dem Sättigungsverhältniss PbR_4 entsprechen.

Bleiteträthyl: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, dem höchsten Sättigungsverhältniss des Bleies entsprechend, ist aus diesem Grunde auch kein Radical, d. h. es ist nicht fähig, weitere Elemente oder Radicale aufzunehmen. Es stellt eine farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit dar, die bei 200°C . unter partieller Zersetzung siedet, und beim Erhitzen an der Luft mit orange-gelber, am Rande grünesäumter Flamme verbrennt. Specif. Gewicht 1.62. Bleiteträthyl.

Man erhält das Bleiteträthyl am einfachsten durch Behandlung von trockenem Chlorblei mit Zinkäthyl und Destillation.

Thalliumdiäthyl: $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ist im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber sind einige Verbindungen desselben dargestellt. So Thalliumdiäthylchlorür, welches man durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von Thalliumtrichlorid auf Zinkäthyl als eine rahmähnliche Masse erhält, die aus Wasser umkrystallisirt atlasglänzende Schuppen darstellt, welche beim Erhitzen über 190° sich unter schwacher Verpuffung in Thalliumchlorür und ein brennbares Gas zersetzen. Aus dem Thalliumdiäthylchlorür lassen sich durch doppelte Umsetzung schwefelsaures, phosphorsaures, salpetersaures und essigsäures Thalliumdiäthyl, Thalliumdiäthyljodür, und durch Zerlegung des schwefel-

Thalliumdiäthyl.

sauren Thalliumdiäthyls, Thalliumdiäthylhydroxyd: $\text{TI}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ erhalten, haarförmige seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser leicht löslich wie in heissem, bei 211° sich explosionsartig zersetzend. Die Lösung bläut rothes Lackmuspapier und wird durch Einleiten von Kohlensäure nicht zersetzt. Mit Säuren liefert es wieder die Thalliumdiäthylsalze.

Telluräthyl. **Tellurdiäthyl; Tellurdiäthyl:** $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Rothe schwere Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Siedet noch unter 100°C . und ist leicht entzündlich. Es verbrennt mit weisser Flamme. Diese Verbindung verhält sich ebenfalls wie ein zweiwerthiges Radical, und verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Jod u. s. w. Tellur fungirt daher darin vierwerthig.

Man erhält das Telluräthyl bei der Destillation von Tellurkalium mit äthylschwefelsaurem Kalium, sonach ganz analog dem Aethylsulfid, von dem es aber im chemischen Verhalten sich ebensoweit entfernt, als das Tellur in dem seinigen sich den Metallen nähert.

Siliciumäthyl. **Siliciumäthyl:** $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Farblose, sehr leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen, aus Kieselsäure bestehenden Rauches verbrennend. Wird von concentrirter Kalilauge nicht angegriffen.

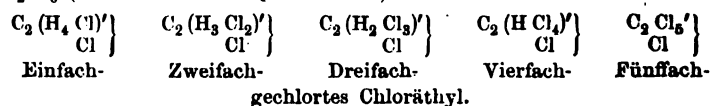
Verhält sich im Allgemeinen wie eine gesättigte Verbindung. Behandelt man es mit Chlor, so tritt kein Aethyl aus, sondern es entstehen gechlorte Substitutionsproducte, zunächst eine Verbindung, in welcher 1 Atom H durch 1 Atom Chlor ersetzt ist: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})$, eine bei 185° siedende Flüssigkeit.

Gechlorte Derivate des Aethans.

Gechlorte Derivate des Aethans. In der Reihe der Aethylverbindungen entstehen durch die Einwirkung des Chlors zahlreiche Substitutionsproducte, die jedoch, so theoretisch interessant auch ihre Beziehungen sind, von keiner praktischen Bedeutung erscheinen, daher es für den Zweck unseres Lehrbuches genügen wird, nur das Allgemeine darüber mitzutheilen.

Einwirkung des Chlors auf Aether. So bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Aethyläther: $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClO}$ (Monochloräther), $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ (Bichloräther) und $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}$ (Tetrachloräther).

auf Chloräthyl. Auch das Chloräthyl giebt mit Chlor behandelt Substitutionsproducte, indem allmählich sämmtlicher Wasserstoff darin durch Chlor vertreten wird. Es sind auf diese Weise dargestellt: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (Aethylidenchlorid), $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ (zweifach gechlortes Chloräthyl), $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (dreifach gechlortes Chloräthyl), C_2HCl_5 (vierfach gechlortes Chloräthyl), endlich C_2Cl_6 (Kohlenstoffsesquichlorid):



Das vierfach gechlorte Chloräthyl, das Tetrachloräthylchlorid, oder ein Gemenge dieses mit dem Trichloräthylchlorid, wurde früher zu örtlichen Anästhesirungen unter dem Namen *Aether anaestheticus* vielfach ärztlich angewendet. Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit von ätherisch-aromatischem Geruch und süßlich brennendem Geschmack. Sein Siedepunkt schwankt zwischen $+110^{\circ}$ und 130° C. Sein specif. Gewicht ist = 1'6.

Durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol bilden sich verschiedene Producte, unter anderen auch Chloral, worauf wir später näher eingehen werden.

Aehnliche Substitutionsproducte durch Chlor, Brom und Jod entstehen aus den Aethylaminen, z. B. $C_2H_5Cl_2N$ (Bichloräthylamin), $C_2H_5Br_2N$ (Bibromäthylamin), $C_2H_5J_2N$ (Bijodäthylamin) u. s. w.

Nitroderivate des Aethans.

Nitroäthan: $C_2H_5NO_2$. Diesen dem salpetrigen Aethyl isomeren Körper erhält man in analoger Weise wie das Nitromethan (vergl. S. 102) durch Einwirkung von Jodäthyl auf salpetrigen Silber: $C_2H_5J + AgNO_2 = AgJ + C_2H_5NO_2$, als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von ätherischem, angenehmen Geruche. Dieselbe mischt sich mit Wasser nicht und sinkt darin unter (specif. Gew. bei $+13^{\circ}$ 1'058), sie siedet bei 111 bis 113° unzersetzt, und verbrennt an der Luft erhitzt mit fahler Flamme. Ihr Dampf detonirt nicht. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt sich das Nitroäthan in Aethylamin ($C_2H_5NO_2 + 6H = C_2H_7N + 2H_2O$), und wird, mit Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, völlig unter Bildung von Ammoniak, salpetriger Säure und anderen Producten zersetzt. In kalter Kalilauge löst es sich ohne Zersetzung, und wird daraus durch verdünnte Säuren unverändert abgeschieden.

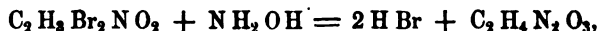
Mit alkoholischer Natronlauge liefert es Natriumnitroäthan, $C_2H_4NaNO_2$, welches auch durch Einwirkung von Natrium auf in Benzol gelöstes Nitroäthan als ein weisses leichtes, bei starkem Erhitzen wie Schiessbaumwolle verpuffendes Pulver erhalten wird. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren von selbst, ist an feuchter Luft zerfliesslich, aber schwer löslich in Alkohol. Die concentrirte Lösung mit Sublimatlösung versetzt, erstarrt zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei von Natriumnitroäthan-Quecksilberchlorid: $HgCl, C_2H_4NaNO_2$. Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, liefert es Aethylendisulfonsäure, mit englischer Schwefelsäure Essigsäure neben anderen Producten. Bei der Darstellung des Nitroäthans wird als Nebenproduct stets salpetrigen Aethyl gebildet.

Von Substitutionsderivaten sind dargestellt: Monobromnitroäthan: $C_2H_4BrNO_2$ und Dibromnitroäthan: $C_2H_3Br_2NO_2$, schwere, stechend riechende, bei 140° und 164° siedende ölige Liquida, von welchen das

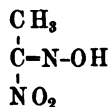
erstere saure Eigenschaften besitzt, das letztere aber völlig neutral und in Kalilauge unlöslich ist.

Aethyl-
nitrolsäure.

Aethylnitrolsäure: $C_2H_4N_2O_3$, entsteht bei der Einwirkung von Dibromnitroäthan auf Hydroxylamin nach der Gleichung:



ebenso aber auch beim Vermischen von Kaliumnitrit und alkalischer Nitroäthanlösung, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether. Glänzende, lange, blassgelbe, blau fluorescirende Prismen von intensiv süßem Geschmacke, löslich in Wasser und Aether, in Alkalien mit gesättigt rother Farbe löslich und roth gefärbte, bislang aber noch nicht rein dargestellte Salze bildend. Schmilzt bei 81° und zersetzt sich unter Bildung von Essigsäure, Untersalpetersäure und Stickstoffdioxyd. In ähnlicher Weise wird sie durch Kochen mit wässrigen Alkalien zersetzt. Unter der Einwirkung von Natriumamalgam giebt sie Ammoniak, Essigsäure und salpetrige Säure; mit concentrirter Schwefelsäure behandelt Stickoxydul und Essigsäure. Aus ihrer Bildung aus Dibromnitroäthan und Hydroxylamin ergiebt sich für sie als wahrscheinliche Strukturformel:



P r o p y l r e i h e .

Stammkohlenwasserstoff: C_3H_8 . Propan.

Propan.

Im Petroleum enthalten. Ausserdem aus Propyljodid (und Isopropyljodid) durch Einwirkung von Zink und Salzsäure darstellbar. Farbloses, brennbares, unter -17° zu einer Flüssigkeit verdichtbares Gas.

Radical: Propyl C_3H_7' .

Unter der Voraussetzung, dass im Methan und Aethan alle Wasserstoffatome gleichwerthig sind, kann von Isomerien der Radicale Methyl, CH_3' und Aethyl, C_2H_5' , nach der Theorie der Atomverkettung nicht die Rede sein, und in der That kennt man auch solche nicht. Anders aber verhält es sich mit dem Propyl, C_3H_7' . Hier sieht die Theorie zwei isomere Atomgruppen der Formel C_3H_7' als einwerthig fungirende Radicale voraus, nämlich:



Bei I. befindet sich die ungesättigte Valenz an einem Endkohlenstoffatome, welches noch zwei Wasserstoffatome gebunden enthält; bei II. an dem

mittleren Kohlenstoffatome, an welchem sonach nur ein Wasserstoffatom angelagert ist (vergl. S. 31).

Die Verbindungen beider Radicale sind thatsächlich bekannt; I. liefert den normalen Propylalkohol, II. den secundären Propylalkohol (Isopropylalkohol).

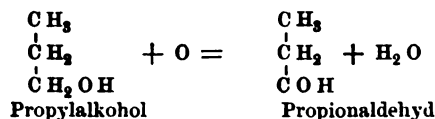
Propylalkohole.



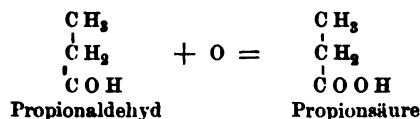
Dem Aethylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit von 0.813 specif. Gewicht bei + 13°, bei 97° C. siedend. Mit Wasser mischbar. Scheint mit diesem ein Hydrat zu bilden, welches constant bei 87.5° C. siedet. Chlorcalcium scheidet ihn aus der wässerigen Lösung als obenaufschwimmende Schicht ab.

Normaler
Propyl-
alkohol.

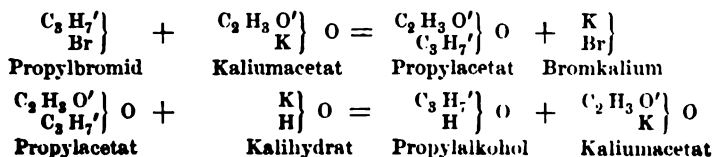
Bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien geht er in Propionaldehyd:



dieser aber unter Sauerstoffaufnahme in Propionsäure über:



Normaler Propylalkohol ist im sogenannten Vorlaufe, d. h. den zuerst übergehenden Parthien gewisser Fuselöle aus Weintrestern, Runkelrübenspiritus und Fruchtbrenntwein enthalten, und kann daraus gewonnen werden, indem man dieselben der fractionirten Destillation unterwirft, und die zwischen 85 bis 110° C. übergehenden Antheile durch Behandlung mit amorphem Phosphor und Brom in die entsprechenden Bromide verwandelt; man trennt diese durch fractionirte Destillation, wobei das bei dem constanten Siedepunkt 71° C. Uebergehende reines Propylbromid darstellt; verwandelt dieses durch Erhitzen mit Kaliumacetat in essigsäures Propyl, und zersetzt letzteres durch Kalilauge. Die Reactionen, nach welchen diese Umsetzungen erfolgen, finden ihren Ausdruck in nachstehenden Formelgleichungen:



Der noch wasserhaltige Alkohol wird durch Pottasche und zuletzt durch Destillation über Aetzbaryt völlig entwässert.

Auch bei der Behandlung von Propionaldehyd und von Propionsäureanhydrid mit Wasserstoff *in statu nascendi*, sowie bei der Behandlung von Allylalkohol mit Kalihydrat erhält man normalen Propylalkohol.

Derivate
des norma-
len Propyl-
alkohols.

Die Derivate des Propylalkohols sind denen des Methyl- und Aethylalkohols vollkommen analog, aber viel weniger studirt. Wir erwähnen davon:

Propyläther, $(C_3H_7)_2O$, leicht bewegliche, bei $86^{\circ}C$. siedende, ätherisch riechende Flüssigkeit.

Salpetrigsaures Propyl, $C_3H_7NO_2$, Siedpunkt 43 bis 46° , borsaures Propyl, $(C_3H_7O)_3Bo$, Siedpunkt 172 bis 175° , kieselsaures Propyl, $(C_3H_7O)_4Si$, und kohlenaures Propyl, $(C_3H_7)_3CO_2$.

Propylchlorid, C_3H_7Cl , bei $46.4^{\circ}C$. siedendes Liquidum. Specif. Gewicht bei $+19^{\circ} 0.896$.

Propylbromid, C_3H_7Br , bei $71^{\circ}C$. siedendes Liquidum. Specif. Gewicht 1.388.

Propyljodid, C_3H_7J , ebenfalls flüssig. Siedet bei $102^{\circ}C$. Specif. Gewicht 1.782.

Propylsulfid, $(C_3H_7)_2S$, lauchartig riechende Flüssigkeit, bei 130 bis 135° siedend. Specif. Gewicht bei $+17^{\circ} 0.814$.

Propylmercaptan, C_3H_7HS , sehr unangenehm riechende, in Wasser nicht ganz unlösliche Flüssigkeit, bei 67 bis 68° siedend, mit Quecksilberoxyd gleich den übrigen Mercaptanen ein Mercaptid gebend.

Propylamin, $C_3H_7.H_2N$. Mit Trimethylamin isomer. Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem, an Ammoniak erinnerndem Geruch, in Wasser unter starker Wärmeentwicklung in grosser Menge löslich. Siedet bei $49.7^{\circ}C$. und verbrennt an der Luft erhitzt, mit leuchtender Flamme. Starke Base, mit Säuren zerfliessliche, aber krystallisirbare Salze liefernd. Das Platindoppelsalz stellt dunkelgelbe, klinorhombische Tafeln dar. Wird durch Einwirkung von Propyljodid auf Ammoniak, durch Behandlung von Propionitril (s. weiter unten) mit Wasserstoff *in statu nascendi*, $C_3H_5N + 4H = C_3H_7N$, endlich bei der Destillation von cyansaurem Propyl mit Kalihydrat erhalten.

Tripropylamin, $(C_3H_7)_3N$, farblose, bei 144° bis 146° siedende Flüssigkeit, mit Platinchlorid ein prächtig ziegelrothes Doppelsalz liefernd. Auch die Ammoniumbase, $(C_3H_7)_4NOH$, ist dargestellt; sie gleicht in ihrem Verhalten der gleichen Verbindung der Methyl- und Aethylreihe.

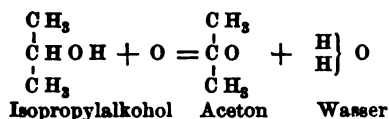
Weiter kennt man jedoch ziemlich unvollständig Tripropylphosphin, $(C_3H_7)_3P$, Tripropylarsin, $(C_3H_7)_3As$, und Organometalle des Propyls mit Quecksilber, Zinn, Zink, Aluminium und Beryllium.



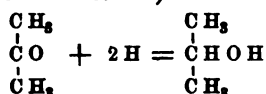
Isopropyl-
alkohol.

Farblose, bei $+85^{\circ}C$. siedende Flüssigkeit von 0.971 specif. Gew. bei $+15^{\circ}$. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, wird bei $-20^{\circ}C$. noch nicht fest, ist optisch inactiv, und wird aus der wässerigen Lösung durch kohlenaures Kalium abgeschieden.

Verbindet sich mit Chlorcalcium zu einem Alkoholat. Liefert zusammengesetzte Aetherarten, Haloidäther, Aethersäuren, unterscheidet sich aber vom normalen Propylalkohol und überhaupt allen wahren einwerthigen Alkoholen dadurch, dass er bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien keine eigenthümliche Säure und auch kein eigenthümliches Aldehyd, sondern Aceton liefert:



Der Isopropylalkohol wird auf mehrfache Weise erhalten. Seine einfachste Bildung ist die aus Aceton durch Behandlung desselben mit Natriumamalgam (*H in statu nascendi*):



Auch Acrolein und Dichlorhydrin gehen durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Isopropylalkohol über, und entsteht er auch bei der Zersetzung des normalen salpetrigen Propylamins, eine Bildung, welche die Annahme einer molecularen Umlagerung nöthig macht.

Von Derivaten des Isopropylalkohols erwähnen wir:

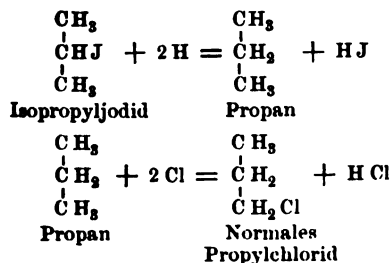
Isopropyläther, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$, ätherisch riechende, bei 60°C . siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Isopropylchlorid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, leichte, bewegliche Flüssigkeit von 0.874 specif. Gew. und $+36$ bis $+38^\circ\text{C}$. Siedpunkt.

Isopropylbromid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, dem Bromoform ähnlich riechende Flüssigkeit von 1.32 specif. Gew. und $+60$ bis $+63^\circ\text{C}$. Siedpunkt.

Isopropyljodid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, von 1.73 specif. Gew. bei 0° und $+89^\circ\text{C}$. Siedpunkt. Bildet sich bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Isopropylalkohol, auf Glycerin und auf Propylen; am reichlichsten bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf Glycerin. Entwickelt mit Zink und Salzsäure erwärmt Propan; das letztere aber giebt mit Chlor behandelt, neben chlorreicheren Producten normales Propylchlorid, aus welchem normaler Propylalkohol erhalten werden kann. Es ist daher möglich, secundäre Alkohole und ihre Derivate in primäre überzuführen.

Den Uebergang im gegebenen Falle versinnlichen nachstehende Formelgleichungen:



Derivate des Isopropylalkohols.

Isopropylmercaptan, C_3H_7SH , durch Einwirkung von Isopropyljodid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrosulfid dargestellt, sehr penetrant riechende, bei 57 bis 60° siedende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit. Liefert Mercaptide und verwandelt sich durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in:

Isopropylsulfonsäure, $C_3H_7SO_3H$, eine strahlig krystallinische Masse, unter 100° schmelzend und gut krystallisirende Salze liefernd. Diese Säure kann auch aus Isopropyljodid und Kaliumsulfid erhalten werden.

Isopropylamin, $C_3H_7 \cdot H_2N$, farblose, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit bei $+ 32^\circ C$. siedend. Specif. Gew. 0.89.

Isopropylphosphin, $C_3H_7H_2P$, stark lichtbrechende, penetrant riechende, bei $+ 41^\circ$ siedende Flüssigkeit, bei der Temperatur eines heissen Sonnentages selbstentzündlich, unlöslich in Wasser, auf dem sie schwimmt, löslich in Alkohol und Aether. Liefert leicht zersetzbare Salze; das salzsaure Salz verwandelt sich durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in:

Isopropylphosphinsäure, $(C_3H_7)H_2PO_3$, eine bei 60 bis 70° schmelzende paraffinartige Masse.

Diisopropylphosphin, $(C_3H_7)_2HP$, penetrant riechende, bei 118° siedende, selbstentzündliche Flüssigkeit, in den Löslichkeitsverhältnissen dem Monoisopropylphosphin gleichend, und mit Salpetersäure Diisopropylphosphinsäure, $(C_3H_7)_2HPO_3$, liefernd.

Triisopropylphosphin, $(C_3H_7)_3P$, farblose, stark riechende Flüssigkeit. Auch Tetraisopropylphosphoniumjodid, $(C_3H_7)_4PJ$, und das gemischte Phosphin Methylisopropylphosphin, $(C_3H_7)(CH_3)HP$, sind dargestellt.

Nitroderivate des Propans.

Normales Nitropropan.

Normales Nitropropan: $C_3H_7NO_2$, wird durch Einwirkung von Silbernitrit auf normales Propyljodid als ein öliges, farbloses, nicht unangenehm ätherartig riechendes Liquidum erhalten, welches mit Wasser nicht mischbar, wenig schwerer wie dieses ist, und bei 125 bis 127° siedet. Erstarrt mit alkalischer Natronlauge zu Natriumnitropropan, $C_3H_6NaNO_2$, ein weisses, beim Erhitzen verpuffendes Pulver, mit vielen Metallsalzen Fällungen gebend. Behandelt man es mit salpetriger Säure und Kalilauge, übersättigt mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus, so erhält man:

Propylnitrolsäure.

Propylnitrolsäure: $C_3H_6N_2O_3$, lichtgelbe, bläulich fluorescirende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, in Aetherdampf zerfliesslich, auf Zusatz von Alkalien sich tiefroth färbend, überhaupt der Aethylnitrolsäure in den meisten Eigenschaften gleichend. Spaltet sich mit Schwefelsäure in Stickoxydul und Propionsäure, und zersetzt sich allmählich von selbst in Stickstoff, salpetrige Säure und Propionsäure. Normales Nitropropan liefert bei der Einwirkung von Brom Monobromnitropropan, $C_3H_6BrNO_2$, und Dibromnitropropan: $C_3H_6Br_2NO_2$; ersteres siedet bei 155 bis 160° und ist in Kalilauge löslich, letzteres siedet bei 184 bis 186° und ist auch in concentrirter Kalilauge unlöslich.

Pseudonitropropan: $C_3H_7NO_2$, erhält man aus salpetrigsaurem Silber und Isopropyljodid neben salpetrigsaurem Propyl, als ein wasserhelles bei 115 bis 118° siedendes Liquidum, welches sich dem normalen Nitropropan höchst ähnlich verhält, sich aber, abgesehen von dem niedrigeren Siedepunkte, von diesem auch dadurch unterscheidet, dass die Natriumverbindung in Alkohol und Wasser viel löslicher ist und ihre wässrige frisch bereitete Lösung durch Bleizucker nicht gefällt wird.

Pseudo-
nitroprop

Mit salpetriger Säure, Kalilauge u. s. w. behandelt, liefert Pseudonitropropan das der Propylnitrosäure isomere

Propylpseudonitrol: $C_3H_6N_2O_3$, ein schneeweißes, sandiges Pulver, unlöslich in Wasser und Kalilauge, löslich aber in warmem Alkohol und Chloroform mit prachtvoll lasurblauer Farbe. Aether löst etwas davon, ebenfalls mit blauer Farbe. Aus den Lösungen scheidet es sich wieder farblos und zwar aus der Chloroformlösung in wohlausgebildeten, glashellen, monoklinen Kristallen ab. Riecht stechend und zu Thränen reizend, schmilzt bei + 76° zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die wieder farblos erstarrt, wird aber bei längerem Erwärmen zersetzt. Destillirt mit Wasserdämpfen partiell unzersetzt über. Ist im Allgemeinen weniger leicht zersetzbar, wie Propylnitrosäure, liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam Natriumnitrit, und bei der Oxydation mit Chromsäure

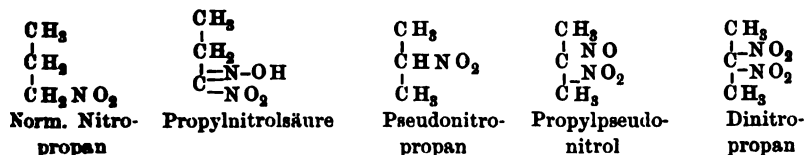
Propyl-
pseudoni-
trol.

Dinitropropan: $C_3H_6(NO_2)_2$, blendendweiße, durchsichtige Kristalle, von kampherähnlichem Aussehen, wie dieser schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirend, mit Wasserdämpfen sehr flüchtig, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, in Wasser nur wenig. Schmilzt bei 53° und siedet bei 185·5°. Das Destillat erstarrt krystallinisch, zeigt keinerlei saure Eigenschaften und ist in Alkalien unlöslich.

Dinitro-
pan.

Pseudonitropropan liefert mit Brom nur Monobrompseudonitropropan, unlöslich in Kalilauge.

Aus diesen Umsetzungen und Bildungsweisen ergeben sich für die Nitropropane und ihre Derivate nachstehende wahrscheinliche Constitutionsformeln:



Normales Nitropropan und Propylnitrosäure gehören demnach in die normale Propylreihe, Pseudonitropropan, Propylpseudonitrol und Dinitropropan in die Isopropylreihe. Das Propylpseudonitrol erscheint endlich diesen Formeln zufolge als ein Nitro-Nitrosoderivat, womit auch sein Verhalten stimmt.

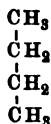
B u t y l r e i h e.

Stammkohlenwasserstoff: C_4H_{10} , Butan.

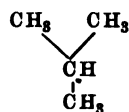
Die Verbindungen dieser Reihe lassen sich auf zwei isomere Stammkohlenwasserstoffe: C_4H_{10} , zurückführen, welche beide für sich bekannt sind:

Butan und Trimethylmethan.

Die Structur dieser Kohlenwasserstoffe lässt sich durch nachstehende aufgelöste Formeln ausdrücken:



Butan



Trimethylmethan

Im Butan sind die Kohlenstoffatome, mit je einer Valenz sich gegenseitig bindend, kettenförmig aneinander gereiht. Im Trimethylmethan dagegen sind an ein Kohlenstoffatom drei Methylgruppen und ein Wasserstoffatom angehängt.

butan.

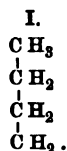
1. Butan. Farbloses, mit leuchtender Flamme brennbares Gas, bei $+ 10^\circ \text{C}$. zu einer beweglichen sehr leichten Flüssigkeit (specif. Gew. 0.6) verdichtbar. Ist im amerikanischen Petroleum und im Kohlenleuchtgas enthalten. Bildet sich bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf Jodäthyl und bei der Einwirkung des Zinks auf eine ätherische Lösung von Jodäthyl in höherer Temperatur.

Trimethyl-
methan.

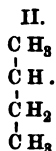
2. Trimethylmethan. Dem Butan sehr ähnliches coërcibles Gas, sich aber erst bei $- 17^\circ$ zu einer Flüssigkeit verdichtend.

Radical Butyl: C_4H_9' .

Aus der Constitution des Butans und Trimethylmethans folgt, dass beide Kohlenwasserstoffe je zwei isomere einwerthige Radicale liefern können, nämlich:



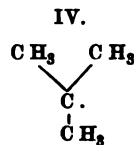
Normales Butyl



Secundäres Butyl



Tertiäre Butyle



In der That kennt man vier Butylalkohole, zwei primäre, einen secundären und einen tertiären.

Butylalkohole.



Normaler
Butyl-
alkohol.

Farblose, geistig riechende, dickliche Flüssigkeit von 0·8242 specif. Gew. bei 0°, bei 116·9° siedend. Mit Wasser wenig mischbar und nur in bedeutendem Ueberschusse desselben löslich. Giebt mit Natrium ein krystallisirbares Butylat, und liefert bei der Oxydation Butylaldehyd und normale Buttersäure.

Normaler Butylalkohol bildet sich bei der Einwirkung von Natrium- Bildungs-
weisen. amalgam auf Butylaldehyd nach der Gleichung ($C_4H_8O + 2H = C_4H_{10}O$). Auch bei der Behandlung eines Gemenges von Butyrylchlorid und Buttersäure mit Natriumamalgam kann normaler Butylalkohol dargestellt werden.

Von seinen wenig studirten Derivaten führen wir an:

Butyläther, $(C_4H_9)_2O$, bei 140·5° siedende Flüssigkeit von 0·784 specif. Gew. bei 0°. Derivate
des norma-
len Butyl-
alkohols.

Butylchlorid, C_4H_9Cl , bei 77·9° C. siedende Flüssigkeit. Specif. Gew. 0·9074 bei 0°.

Butylbromid, C_4H_9Br , bei 99·88° C. siedende Flüssigkeit. Specif. Gew. 1·305 bei 0°.

Butyljodid, C_4H_9J , siedet bei 129·6° C. Specif. Gew. 1·643 bei 0°.

Die beiden letztgenannten Derivate geben bei der Behandlung mit wein-
geistiger Kalilösung und Silbersalzen Butylen, C_4H_8 , und

Butyläthyläther, $C_4H_9 \cdot C_2H_5 \cdot O$, eine bei 91·7° C. siedende Flüssigkeit von 0·7694 bei 0°.

Butylacetat, $\left. \begin{array}{l} C_4H_9' \\ C_2H_3' \end{array} \right\} O$, bei 125° C. siedende Flüssigkeit von 0·9 specif. Gew. bei 0°.

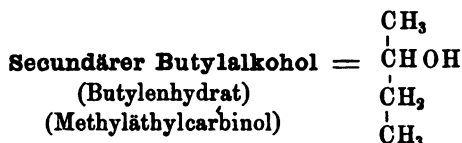
Butylamin, $C_4H_9H_2N$, ammoniakalisches, bei 76 bis 77° C. siedendes Liquidum.

Tributylamin, $(C_4H_9)_3N$, bei 211 bis 215° siedend. Specif. Gew. bei 0°: 0·791.

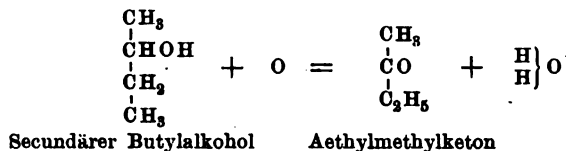
Butylmercaptan, C_4H_9HS , knoblauchartig riechende Flüssigkeit bei 97 bis 98° siedend, leichter wie Wasser. Giebt Mercaptide und mit rauchender Salpetersäure behandelt Butylsulfonsäure.

Butylsulfid, $(C_4H_9)_2S$, lauchartig riechende, bei 182° siedende Flüssigkeit von 0·8523 specif. Gewicht bei 0°. In Wasser unlöslich.

secundärer
Butyl-
alkohol.



Farblose, in Wasser ziemlich lösliche, aus der wässerigen Lösung durch kohlensaures Kalium abscheidbare Flüssigkeit von angenehm geistigem Geruch. Siedet bei 99°. Specif. Gewicht bei 0°: 0·827. Geht als secundärer Alkohol mit oxydirenden Agentien behandelt nicht in Buttersäure über, sondern liefert ein Keton: Aethylmethylketon, welches bei fortgesetzter Einwirkung des Sauerstoffs sich in Essigsäure verwandelt:



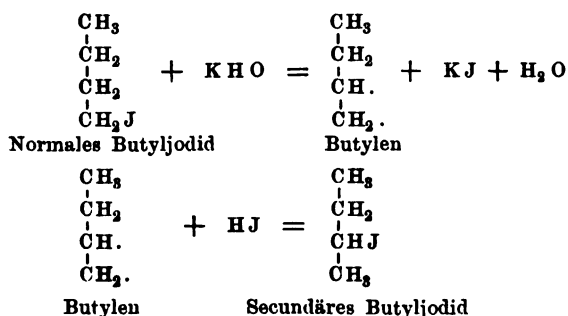
1 Mol. Aethylmethylketon: C₄H₈O, liefert unter der Einwirkung von 3 At. Sauerstoff gerade auf 2 Mol. Essigsäure: C₄H₈O + 3 O = 2 (C₂H₄O₂).

Der secundäre Butylalkohol spaltet sich beim Erhitzen auf 240 bis 250° in Butylen, C₄H₈, und Wasser, (C₄H₁₀O = C₄H₈ + H₂O).

privates
selben.

Das Jodid des secundären Butylalkohols bildet sich bei der Destillation des Erythrits (s. diesen weiter unten) mit Jodwasserstoff; dasselbe liefert mit Silberoxyd und Wasser behandelt, den Alkohol. Man erhält ihn ferner bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethylchloräther, ein Product der Einwirkung von Zinkäthyl auf zweifach gechlorten Aethyläther, wobei neben secundärem Butyljodid, Jodäthyl, freies Jod und Salzsäure auftreten. Das Jodid wird durch essigsäures Silber in Acetat, und dieses durch Behandlung mit Kali in den Alkohol verwandelt. Ebenso erhält man secundären Butylalkohol durch Behandlung von Butylenoxychlorid mit Natriumamalgam.

Secundäres Butyljodid, C₄H₉J, ist eine bei 119° siedende Flüssigkeit. Es entsteht auch aus normalem Butylalkohol, welcher demnach in secundären Butylalkohol übergeführt werden kann. Behandelt man normales Butyljodid mit Kalihydrat, so erhält man ein Butylen, welches secundäres Butyljodid liefert:

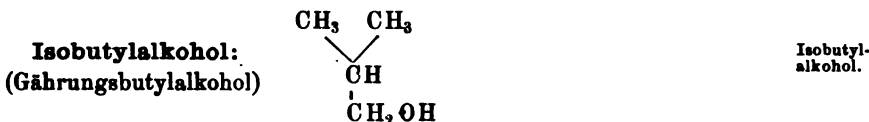


Von weiteren Derivaten sind dargestellt:

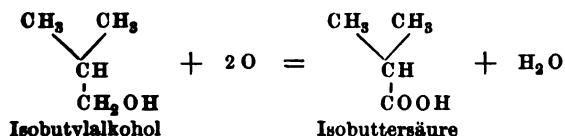
Secundäres Butylmercaptan: C_4H_9HS , leicht bewegliche Flüssigkeit von *Asa-foetida*-Geruch. Siedepunkt 84 bis 85. Specif. Gewicht bei 17° 0·8299. Liefert Mercaptide.

Secundäres Butylsulfid, $(C_4H_9)_2S$, dem Mercaptan ähnlich riechend. Siedepunkt 165° . Specif. Gewicht 0·8317, bei $+23^\circ C$.

Secundäres Butylamin, $(C_4H_9')H_2N$, bei 63° siedend.

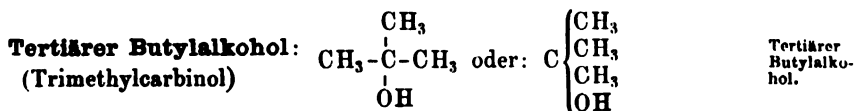


Farblose, zwischen 108 bis 109° siedende Flüssigkeit von 0·805 specif. Gew. Ist in Wasser ziemlich löslich, daraus durch Salze wieder abscheidbar. Da er die Gruppe CH_2OH enthält, erscheint er als primärer Alkohol, und liefert bei der Oxydation die der normalen Buttersäure isomere Isobuttersäure. Letztere zerfällt bei fortgesetzter Oxydation in Essigsäure, Aceton, Kohlensäure und andere Producte:



Isobutylalkohol findet sich im Vorlaufe derselben Fuselöle, in welchen normaler Propylalkohol vorkommt (vergl. S. 127) und wird aus diesen in ganz analoger Weise rein erhalten. Er entsteht ausserdem beim Erhitzen der wässerigen Lösung von salpetrigsaurem normalen Propylamin, und bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Isobutylaldehyd.

Seine Derivate sind denen des normalen Butylalkohols analog, aber durch niedrigere Siedepunkte ausgezeichnet. Isobutylchlorid siedet bei $68\cdot5^\circ$, Isobutylbromid bei 92° , Isobutyljodid bei 121° . Letzteres liefert bei der Behandlung mit Kali ein Butylen, C_4H_8 , aus welchem tertiärer Butylalkohol erhalten wird. Weiterhin sind dargestellt: Isobutylsulfid, bei 172 bis 173° siedende Flüssigkeit, Isobutylphosphin, $(C_4H_9)_2P$, Siedepunkt 62° , Diisobutylphosphin, $(C_4H_9')_2HP$, Siedepunkt 153° , Triisobutylphosphin, $(C_4H_9)_3P$, Siedepunkt 215° , die Phosphoniumbase und die gemischten Phosphine: Isopropylbutylphosphin, Aethylisopropylisobutylphosphin und gemischte Phosphoniumbasen, auch die dem Isobutylphosphin entsprechende Isobutylphosphinsäure, $C_4H_9H_2PO_3$. Von Metallderivaten: Aluminium-, Zink-, Quecksilber- und Zinnbutyl.



Lange doppeltbrechende Nadeln oder rhombische Tafeln von campherartigem Geruch, bei 25° schmelzend und bei $82\cdot5^\circ$ siedend. Zieht leicht

Wasser an und wird dann flüssig. Specif. Gewicht des flüssigen bei $+ 30^{\circ}$ 0.7788. Bildet mit Wasser ein Hydrat $2(C_4H_{10}O) + H_2O$, welches bei 0° noch flüssig ist und bei 80° siedet. Das Trimethylcarbinol lässt sich nur durch Aetzbaryt völlig entwässern. Liefert mit Jodwasserstoff bei 98 bis 99° siedendes Trimethylcarbinoljodid, $C(CH_3)_3J$, welches beim Erwärmen in Jodwasserstoff und Pseudo-butylen: C_4H_8 , zerfällt. Auch zusammengesetzte Aetherarten dieses Alkohols sind dargestellt. Bei der Oxydation liefert er: Essigsäure, Propionsäure und Kohlensäure.

Trimethylcarbinol bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Zinkmethyl auf Acetylchlorid, wobei sich nach einiger Zeit eine dickflüssige Masse bildet: eine Verbindung von 1 Mol. Acetylchlorid und 2 Mol. Zinkmethyl, welche bei der Behandlung mit Wasser unter Entwicklung von Grubengas und Abscheidung von Zinkoxydhydrat, Trimethylcarbinol liefert: ebenso erhält man es durch Behandlung von Isobutyljodid oder Bromid mit Eisessig und Silberacetat, wobei Trimethylcarbinolacetat und Isobutylene entstehen. Das Acetat mit Kali behandelt, liefert den Alkohol. Man erhält es ferner, indem man Isobutyljodid mit Kali behandelt; das so erhaltene Isobutylene geht durch Jodwasserstoff direct in tertiäres Butyljodid über. Noch einfacher gewinnt man den tertiären Butylalkohol, wenn man Isobutylene in concentrirte Schwefelsäure leitet, und hierauf nach dem Verdünnen mit Wasser destillirt.

Umgekehrt liefert das Butylene des tertiären Butylalkohols mit unterchloriger Säure ein Chlorhydrat, welches durch Natriumamalgam in Isobutylalkohol verwandelt wird, und geht tertiäres Butylenebromid in Isobutylaldehyd über. Alle diese Umsetzungen sind nur durch Annahme von Umlagerungen im Molecül verständlich.

Nitroderivate des Butans.

Nitrobutan.

Nitrobutan: $C_4H_9NO_2$ (der Isoreihe entsprechend), erhält man neben salpetrigsäurem Isobutyl bei der Einwirkung von Isobutyljodid auf Silbernitrit als ein schwach gelbliches, menthenähnlich riechendes, öliges Liquidum, auf Wasser schwimmend und bei 137 bis 140° siedend. Wird von concentrirter Kalilauge, wenngleich etwas schwierig gelöst und durch Säuren aus der Lösung wieder ausgefällt. Liefert mit Wasserstoff *in statu nascendi* behandelt Isobutylamin, mit alkoholischer Kalilösung aber keinen Niederschlag. In Kalilauge gelöst und mit Kaliumnitritlösung geschüttelt, giebt es sofort die für Nitrolsäuren charakteristische rothe Färbung, herrührend von der Bildung von

Butylnitrolsäure.

Butylnitrolsäure: $C_4H_9N_2O_3$; dieselbe ist nicht krystallisirbar, charakterisirt sich aber durch ihr den Nitrolsäuren entsprechendes Verhalten und liefert mit Schwefelsäure erwärmt Isobuttersäure. Bei der Behandlung mit

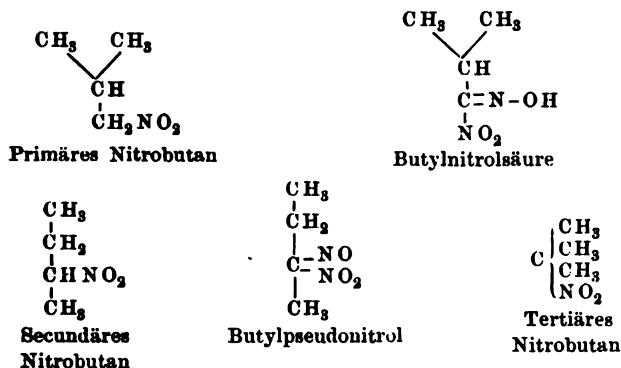
Brom liefert das primäre Nitrobutan ein Gemenge von Mono- und Dibromnitrobutan.

Secundäres Nitrobutan: $C_4H_9NO_2$, durch Einwirkung von Silbernitrit auf secundäres (aus Erythryt dargestelltes) Butyljodid neben salpetrigsaurem secundären Butyl erhalten, ist ein farbloses, bei etwa 140° siedendes Oel von eigenthümlichem Geruche. Giebt mit Kalilauge und Kaliumnitritlösung geschüttelt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt eine tiefblaue Lösung von

Butylpseudonitrol, $C_4H_8N_2O_3$, rein dargestellt ein weisses amorphes, dem Propylpseudonitrol in jeder Beziehung sehr gleichendes Pulver. Aus der lasurblauen Chloroformlösung in blendend weissen Krystallen sich ausscheidend. Geschmolzen blau, erstarrend wieder weiss, bei längerem Erwärmen zersetzt. Schmelzpunkt 58° . Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in Chloroform, in warmem Alkohol und Aether.

Tertiäres Nitrobutan: $C_4H_9NO_2$, aus tertiärem Butyljodid und Silbernitrit dargestellt, ist noch wenig studirt, giebt aber weder Bromderivat noch Nitrolsäure.

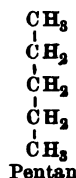
Die wahrscheinlichen Constitutionsformeln dieser Verbindungen sind:



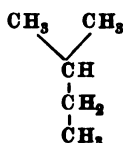
A m y l r e i h e.

Stammkohlenwasserstoff: C_5H_{12} , **Pentan.**

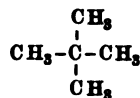
Die Verbindungen dieser Reihe lassen sich auf drei isomere Stammkohlenwasserstoffe, C_5H_{12} , zurückführen, welche sämmtlich bekannt sind, nämlich Pentan, Dimethyläthylmethan und Tetramethylmethan. Ihre Structur versinnlichen nachstehende aufgelöste Formeln:



Pentan



Dimethyläthylmethan



Tetramethylmethan

n. **Pentan** ist eine farblose, ätherisch riechende, bei + 39° siedende Flüssigkeit. Im amerikanischen Petroleum und im leichten Steinkohlentheeröl enthalten.

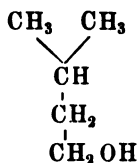
hyl- **Dimethyläthylmethan** (Amylhydrür), farblose, angenehm riechende, bei + 30° siedende und ebenfalls im amerikanischen Petroleum enthaltene Flüssigkeit. Bildet sich auch bei der Einwirkung von Zink und Wasser auf Amyljodid in hoher Temperatur und bei starkem Druck.

me- **Tetramethylmethan.** Leicht bewegliche Flüssigkeit unter + 9°; ethan. bei + 9.5° siedend. Bei - 20° krystallinisch erstarrend. Entsteht bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf tertiäres Butyljodid.

Radical Amyl: $\text{C}_5 \text{H}_{11}'$.

Nicht weniger wie acht einwerthige Radicale dieser Formel und demgemäss 8 Alkohole der Formel $\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{OH}$ lassen sich nach der Theorie der chemischen Structur vorhersehen; wirklich bekannt sind fünf: zwei primäre, zwei secundäre und ein tertiärer. Am Genauesten studirt ist der Gährungsamylalkohol.

Amylalkohole.



ngs- 1. **Gährungsamylalkohol:**

il.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringend widerlichem, zum Husten reizendem Geruch und brennendem Geschmack, wenig löslich in Wasser, ertheilt selbem aber Fuselgeruch in hohem Grade, löslich in Alkohol und Aether. Siedet bei 132°, hat ein spezifisches Gewicht von 0.825 bei 0°, ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Auf Papier erzeugt er verschwindende durchscheinende, den Fettflecken ähnliche Flecken. Bis auf - 23° C. abgekühlt, erstarrt er krystallinisch. Ist giftig. In verdünntem Zustande wirkt er berauschend, in concentrirtem erzeugt er Husten, Respirationskrampf, Schwindel, Narcose. Als Gegengift wird Ammoniak empfohlen. Er lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

ngen
en.

Die Zersetzungen, welche der Gährungsamylalkohol unter den Ein-

wirkungen chemischer Agentien erleidet, sind denen der übrigen primären Alkohole analog. Durch Oxydationsmittel geht er zuerst unter Verlust von 2H in Valeraldehyd, dann in Valeriansäure, die ihm entsprechende Säure, über.

Vorkommen und Bildung. Der Gährungsamylalkohol ist der vorwiegende Bestandtheil des sogenannten Fuselöls, welches bei dem Rectificiren des Kartoffelbranntweins als Nebenproduct erhalten wird. Dasselbe destillirt, da es einen viel höheren Siedepunkt hat, wie der Weingeist, bei der Rectification zuletzt über, und wird in den Branntweinbrennereien für sich aufgesammelt. Der Weingeist enthält aber, so wie er im Grossen gewonnen wird, immer auch etwas davon, und erhält dadurch einen fuseligen Geruch, der namentlich dann besonders deutlich wird, wenn man etwas auf die Hand schüttet und verdunsten lässt, wobei man die Verdunstung durch Reiben mit den Händen beschleunigt. Auf diese Weise kann man auch den Fuselgehalt des gewöhnlichen Schnapses constatiren. Weingeist mit starkem Fuselgehalt erhält dadurch die Eigenschaft, durch Wasser getrübt zu werden. Durch Schütteln mit Knochenkohle kann man ihn entfuseln, d. h. ihm das Fuselöl entziehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die stumpfe Betäubung, welche den Schnapsrausch charakterisirt und die schweren Nachwirkungen desselben, durch den Gehalt des gewöhnlichen Schnapses an Amylalkohol veranlasst sind. Der Amylalkohol ist unzweifelhaft ein Gährungsproduct und wird gleichzeitig mit dem Aethylalkohol durch Gährung des Zuckers erzeugt.

Vorkommen
und Bildung.

Wird durch
Gährung
gebildet.

Die Reindarstellung des Amylalkohols besteht darin, dass man das rohe käufliche Fuselöl durch Schütteln mit kalihaltigem Wasser von Weingeist und Säuren befreit und hierauf rectificirt. Zuerst, wenige Grade über 100° C., gehen Verunreinigungen: Wasser, Butylalkohol u. s. w. über, sowie aber die Temperatur auf 132° C. gestiegen ist, destillirt fast reiner Amylalkohol über, der durch wiederholte Rectificationen, zuletzt über Chlorcalcium, vollkommen rein erhalten wird.

Darstellung

In dem Kartoffelfuselöl ist neben dem optisch activen Amylalkohol auch ein optisch inactiver in wechselnden Mengen enthalten. Man trennt beide durch Darstellung der amylschwefelsauren Baryumsalze, und Benutzung der ungleichen Löslichkeit derselben (das optisch active Salz ist bedeutend löslicher in Wasser), noch besser aber dadurch, dass bei der Destillation eines mit Natron, oder Kali oder Chlorcalcium gesättigten Gemisches beider Alkohole der optisch active vorzugsweise übergeht.

Optisch
inactiver
Amylalko-
hol.

Durch Destillation des Gährungsamylalkohols mit einem Ueberschuss von Natronlauge erhält man einen den polarisirten Lichtstrahl rechts ablenkenden Amylalkohol.

Derivate des Gährungsamylalkohols. Dieselben sind in grosser Anzahl bekannt und in allen Stücken denen des Methyl- und Aethylalkohols analog.

Derivate des
Gährungs-
amylalko-
hols.

Es sind dargestellt: Amyläther, bei 176° siedende Flüssigkeit, einige gemischte Aether: Amylmethyl- und Amyläthyläther, sal-

petersaures Amyl, bei 148° siedendes Liquidum, salpetrigsaures Amyl, $C_5H_{11}NO_2$, Siedepunkt 96°. Wird als Heilmittel neuerer Zeit benutzt. Sein Dampf erregt heftige Kopfschmerzen, kohlen-saures Amyl, Siedepunkt 224°, Amylschwefelsäure, Amylphosphorsäure und zahlreiche Ester mit organischen Säuren.

o Ester
s Amyl
t orga-
chen
aren
d zum
cil sehr
hrrie-
nd und
der
rfümerie
gewandt.

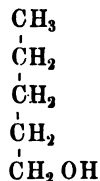
Die letzteren sind zum Theil durch lieblichen fruchteähnlichen Geruch charakterisirt, und werden deshalb in der Parfümerie angewandt. Sie werden durch Destillation der Säuren oder ihrer Salze, in letzterem Falle nach Zusatz von Schwefelsäure mit Amylalkohol dargestellt und es ist von Interesse, dass man aus einer so überriechenden Substanz, wie das Fuselöl, feine Wohlgerüche gewinnen kann.

Weiterhin kennt man Amylchlorid, Siedep. 102°, Amylbromid, Siedep. 119°, Amyljodid, Siedep. 147°, Amylsulfid, bei 216° siedend, Amylmercaptan, Siedep. 120°, eine Amylsulfonsäure, Amylamine, Phosphine und Organometalle des Amyls. Amylphosphin: $(C_5H_{11})H_2P$, farblose, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, bei 106 bis 107° siedend, Diamylphosphin: $(C_5H_{11})_2HP$, bei 210 bis 215° siedende Flüssigkeit, Triamylphosphin: $(C_5H_{11})_3P$, noch nicht rein dargestellt, ebenso Tetramylphosphoniumjodid: $(C_5H_{11})_4PJ$. Auch die Verbindungen Amylphosphinsäure: $(C_5H_{11})H_2PO_3$, Diamylphosphinsäure: $(C_5H_{11})_2HPO_2$ und Triamylphosphinoxyd: $(C_5H_{11})_3PO$, sind dargestellt, aber nicht näher studirt.

Die Darstellungsweisen dieser Derivate sind jenen der entsprechenden Methyl- und Aethyl-derivate vollkommen analog.

rmaler
ylalko-

2. Normaler Amylalkohol:

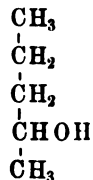


Wird in analoger Weise wie der normale Butylalkohol, durch Behandlung von Valeraldehyd ($C_5H_{10}O$) mit Wasserstoff *in statu nascendi* erhalten. Weniger unangenehm wie der Gährungsamylalkohol riechende, bei 137° siedende Flüssigkeit von 0.8296 specif. Gew., bei 0°. Ist in Wasser wenig löslich und giebt mit Oxydationsmitteln behandelt normale, von der gewöhnlichen etwas verschiedene Valeriansäure.

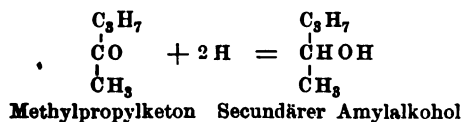
Von seinen Derivaten siedet das Chlorid bei 106°, das Bromid bei 128.7°, das Jodid bei 155.4°, das Acetat bei 148.4°.

thylpro-
carbinol.

3. Erster secundärer Amylalkohol: (Methylpropylcarbinol)



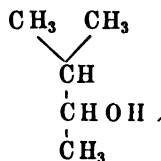
Wird erhalten, wenn man Isoamylen (Aethyl-Allyl), $C_5 H_{10}$, mit Jodwasserstoff behandelt, wobei nach der Formelgleichung $C_5 H_{10} + HJ = C_5 H_{11} J$ das Jodid dieses Alkohols entsteht. Man verwandelt dieses durch Behandlung mit essigsäurem Silber in den Essigsäureester, und diesen durch Destillation mit Kali in den Alkohol. Auch durch Einwirkung von Natriumamalgame auf Methylpropylketon wird dieser Alkohol erhalten.



Farblose, bei 120° siedende, nicht unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 0.825 specif. Gew. bei 0° . Liefert bei der Oxydation Methylpropylketon, bei andauernder Behandlung mit starken Oxydationsgemischen Essigsäure und Propionsäure.

Das Jodid siedet bei 146° .

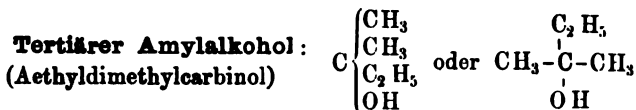
4. Zweiter secundärer Amylalkohol:
(Amylenhydrat
Methylisopropylcarbinol)



Methylisopropylcarbinol.

Bei der Einwirkung von Chlorzink auf Gährungsamylalkohol spaltet sich ein Kohlenwasserstoff $C_5 H_{10}$, Amylen, ab, der mit Jodwasserstoff das Jodid des in Frage stehenden Alkohols liefert, welches mit feuchtem Silberoxyd behandelt, den Alkohol selbst liefert. Bei 104 bis 108° siedende Flüssigkeit, beim Erhitzen auf 200° in Wasser und Amylen zerfallend ($C_5 H_{12} O = C_5 H_{10} + H_2 O$), daher der Name Amylenhydrat; liefert bei der Oxydation Kohlensäure und Essigsäure, daneben Ketone.

Das Jodid dieses Alkohols siedet bei 130° ; das Amylamin (Isoamylamin) bei 78.5° (Gährungsamylamin bei 95°).



Tertiärer Amylalkohol.

Dieser in ähnlicher Weise wie Trimethylcarbinol aus Propionylchlorid und Zinkmethyl dargestellte Alkohol ist noch sehr wenig gekannt. Er ist ein dickes, bis 101° siedendes Liquidum, welches bei der Oxydation nur Essigsäure liefert.

Von Nitroderivaten der Amylreihe ist ein Nitropentan, $C_5 H_{11} N O_2$, mittelst der für die Nitrokörper der Nitropentan.

Reihe geltenden allgemeinen Reaction dargestellt, aber weder rein erhalten noch bislang näher studirt.

Hexylreihe.

Stammkohlenwasserstoff: C_6H_{14} , **Hexan**.

Von diesem Stammkohlenwasserstoff sind nicht weniger wie fünf isomere Modificationen möglich. Vier davon sind bekannt, nämlich das normale Hexan, sodann Aethyltrimethyläthan, Aethylisobutyl und Diisopropyl.

Radical Hexyl. (Caproyl): C_6H_{13}' .

Hexylalkohole: $C_6H_{14}O$.

Hexylalkohole.

Wie wir bereits in der Erörterung der Structurtheorie hervorhoben, steigt mit der Anzahl der Kohlenstoffatome organischer Atomcomplexe die Anzahl der möglichen Isomerien; gleichzeitig aber wächst die Schwierigkeit, diese Isomerien zu deuten, und sie experimentell nachzuweisen. Wir werden daher bei den höheren Alkoholen, für welche alle diese Bemerkungen Gültigkeit haben, uns um so kürzer fassen können, als sie im Allgemeinen noch wenig studirt, und von keinem praktischen Interesse sind.

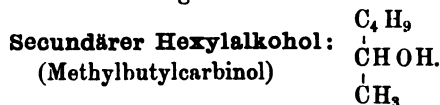
Es sind primäre, secundäre und tertiäre Alkohole dieser Formel bekannt.

Primäre Hexylalkohole.

Primäre Hexylalkohole hat man aus Capronaldehyd (durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi*), aus Weintrebernfuselöl, aus Steinöl und aus dem Oele von *Heracleum giganteum*, worin der Essigester eines Hexylalkohols neben dem Essigester des Octylalkohols vorkommt, erhalten. Sie liefern alle eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt: Capronsäure, nach der typischen Reaction: $C_6H_{14}O + 2O = C_6H_{12}O_2 + H_2O$. Ihre Siedepunkte liegen zwischen 150 bis 156·6°. Der aus *Heracleumöl* erhaltene scheint normaler zu sein.

Secundäre Hexylalkohole hat man aus Steinöl (neben primären) und aus Mannit dargestellt. Beide scheinen identisch zu sein, nämlich:

Secundärer Hexylalkohol.

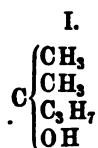


Der aus Mannit: $C_6H_8(OH)_6$, und aus dem isomeren Dulcit (s. w. u.) durch Einwirkung von Jodwasserstoff, wobei sich das bei 165·5° siedende Jodid bildet, dargestellte Alkohol ist am Genauesten studirt. Bei 135° siedende Flüssigkeit von 0·8306 specif. Gew. bei 0°. Liefert mit Schwefelsäure erhitzt Hexylen: C_6H_{12} , und bei der Oxydation zuerst Methyl-

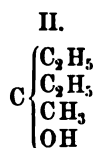
butylketon, $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, dann Kohlensäure, Essigsäure und normale Buttersäure.

Durch Einwirkung von Chlor auf normales Hexan aus Petroleum erhält man ein Gemisch von primärem und secundärem Hexylchlorid, die ihrerseits wieder Gemenge eines primären, bei der Oxydation Capronsäure, und eines secundären, dabei Methylbutylketon liefernden Alkohols geben. Ein dem ersteren ähnlicher, wo nicht damit identischer wurde aus elsässischem Steinöl durch Destillation mit Schwefelsäure dargestellt.

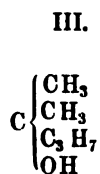
Tertiäre Hexylalkohole hat man erhalten I. aus Chlorbutyryl und Zinkmethyl, II. aus Chloracetyl und Zinkäthyl, und III. aus Isochlorbutyryl und Zinkmethyl, IV. aus Pinakolin: Tertiäre
Hexylalkohole.



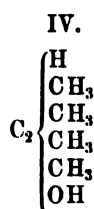
Dimethylpropylcarbinol.
Dicke, farblose, bei 115° siedende Flüssigkeit, bei der Oxydation Essigsäure und Propionsäure liefernd.



Diäthylmethylcarbinol.
Aehnliches, bei 120° siedendes Liquidum. Liefert bei der Oxydation Essigsäure.



Dimethylisopropylcarbinol.
Campherartig riechendes Liquidum, bei 112 bis 113° siedend, bei - 35° krytallisirend. Specif. Gew. 0·836 bei 0°. Liefert bei der Oxydation Aceton und Essigsäure.



Pinakolinalkohol.
Campherartig riechende, bei 120·5° siedende Flüssigkeit von 0·8347 bei 0° in der Kälte erstarrend.

H e p t y l r e i h e.

Stammkohlenwasserstoff: C₇H₁₆, Heptan.

Stammkohlenwasserstoffe dieser Formel sind neun theoretisch möglich; davon sind vier bekannt, nämlich: normales Heptan, Di-

methylbutylmethan (Aethylamyl), Triäthylmethan und Dimethyldiäthylmethan.

Radical: Heptyl, C_7H_{15}' .

Heptylalkohole: $C_7H_{16}O$.

Heptylalkohole.

Heptylalkohole sind auf verschiedenen Wegen dargestellt, aber im Ganzen noch wenig gekannt.

Normalen Heptylalkohol erhält man aus Oenanthol als ein klares aromatisch riechendes Liquidum bei 175.5 bis 177.5° siedend.

Einen primären Heptylalkohol erhält man neben secundärem aus Heptan des Petroleums und Steinkohlentheers, indem man die Kohlenwasserstoffe in die Chloride verwandelt, und diese durch Behandlung mit essigsauerm Kalium in die Acetate überführt, diese endlich mit Kali destillirt. Der primäre Heptylalkohol aus Heptan siedet bei 172° .

Einen zweiten primären Heptylalkohol erhält man aus Aethylamyl, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C_5H_{11} \end{matrix}$, aus Oenanthol (s. dieses), und aus Weintresternfuselöl. Er siedet bei 164 bis 165° .

Secundäre Heptylalkohole erhält man aus Heptan, aus Butyron und aus Diisopropylketon. Der erstere bildet sich neben primärem; er siedet bei 160° . Der aus Butyron wird bei der Einwirkung von Natrium-

amalgam auf Butyron $\begin{matrix} C_3H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ C_3H_7 \end{matrix}$ erhalten und besitzt demnach wohl die

Formel $\begin{matrix} C_3H_7 \\ | \\ CHOH \\ | \\ C_3H_7 \end{matrix}$.

Er siedet bei 149 bis 150° und hat bei $+25^{\circ}C$. das specif. Gew. 0.814 . Durch Oxydation wird er in Butyron zurückverwandelt. Der Alkohol aus Diisopropylketon siedet bei 131 bis 132° und hat bei 17° das specif. Gew. 0.8323 .

Einen tertiären Heptylalkohol: Triäthylcarbinol

$\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 - C - C_2H_5 \\ | \\ OH \end{matrix}$, erhält man durch Einwirkung von Propionylchlorid auf

Zinkäthyl als eine zwischen 140 bis 142° siedende Flüssigkeit von campherartigem Geruch, von 0.8593 specif. Gew. bei 0° . Liefert bei der Oxydation Essigsäure. Einen weiteren als

Dimethylisobutylcarbinol bezeichneten, $C \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \\ | \\ C_4H_9 \\ | \\ H \end{matrix}$, tertiären

Heptylalkohol erhält man bei der Einwirkung von Valerylchlorid auf Zinkmethyl. Siedep. 129 bis 131°. Bei -20° noch nicht erstarrend, aber dann dickflüssig. Liefert bei der Oxydation Isobuttersäure und Essigsäure.

Einen wahrscheinlich ebenfalls tertiären Heptylalkohol erhält man aus Oxyisocaprylsäure. Diese mit Wasser erhitzt, liefert einen Kohlenwasserstoff Pseudoheptylen: C_7H_{14} , welcher mit Jodwasserstoff in das Jodid verwandelt wird. Letzteres mit feuchtem Silberoxyd und Wasser erhitzt, liefert den Alkohol. Er geht bei der Destillation zwischen 123 bis 132° über, riecht campherartig, ist wenig löslich in Wasser, und giebt bei der Oxydation kein Keton, sondern Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

In die Heptylreihe gehört gewissermaassen auch das S. 110 beschriebene Triäthylsilicol, welches man als einen tertiären Heptylalkohol auffassen kann, in welchem 1 Atom Kohlenstoff durch Silicium substituiert ist: $SiC_6H_{15}OH$. Es giebt eine Natriumverbindung, welche beim Glühen Natriumcarbonat hinterlässt. Auch der Essigsäure-Ester dieses Alkohols: $SiC_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5O$, und Siliciumheptan: SiC_6H_{16} , sind dargestellt.

Octylreihe.

Stammkohlenwasserstoff: C_8H_{18} , Octan.

Bestandtheil des amerikanischen Petroleums. Siedep. 124°. Specif. Gew. 0.703 bei 0°.

Radical: Octyl, C_8H_{17}' .

Octylalkohole

$C_8H_{18}O$.

Es sind dargestellt:

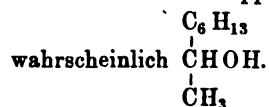
Primärer Octylalkohol (wahrscheinlich normaler) und dann: $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2OH$. Primärer Octylalkohol.

Wird aus dem ätherischen Oele von *Heracleum giganteum* und anderer *Heracleumarten*, welche den Essigester dieses und eines Hexylalkohols (s. oben) enthalten, sowie aus dem ätherischen Oele der Früchte von *Pastinacca sativa*, welches im Wesentlichen aus dem Buttersäureester dieses Alkohols besteht, gewonnen. Man erhält daraus den Alkohol als eine farblose, durchdringend aromatische Flüssigkeit von 0.83 specif. Gew. bei 16°, und 190 bis 191° Siedepunkt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation Octyl (Capryl-)säure: $C_8H_{18}O + 2O = C_8H_{16}O_2 + H_2O$. Es sind verschiedene Derivate dieses Alkohols gekannt:

Essigsaures Octyl. Nach Apfelsinen riechende, bei 207° siedende Flüssigkeit; Octylchlorid, bei 180° siedendes Liquidum; Octyljodid, bei 221° siedend, liefert mit Zink und Salzsäure Octan, C_8H_{18} , bei 124° siedend; Octylamin flüssig, unter 220° siedend, giebt mit Platinchlorid ein in gelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz; Dioctylamin ebenfalls flüssig, über 220° siedend, ebenfalls ein Platindoppelsalz gebend.

secundärer
Octylalko-
hol.

Secundärer Octylalkohol:
(Methylhexylcarbinol)



Entsteht bei der Destillation von Ricinölsäure mit Kalihydrat, wobei ausserdem Sebacinsäure und Wasserstoffgas auftreten: $(C_{18}H_{34}O_3 + 2H_2O = C_8H_{18}O + C_{10}H_{18}O_4 + 2H)$. Mit diesem Alkohol scheint ein aus dem Octan des Petroleums dargestellter identisch zu sein. Ebenso ein aus Caprylen erhaltener.

Oelige, klare Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether, bei 177 bis 178° C. siedend, von 0.823 specif. Gewicht. Verbindet sich mit Chlorcalcium zu einem schön krystallisirten Alkoholat. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Hexylmethylketon (Methylönanthol) und normale Capronsäure.

Das Chlorid dieses Alkohols siedet bei 175°; das Jodid bei 212°; lässt man auf letzteres Zink und Salzsäure einwirken, so erhält man einen Kohlenwasserstoff C_8H_{18} , welcher, wie es scheint, einen primären, jedoch von jenem aus *Heracleumöl* verschiedenen Alkohol liefert. Ein

tertiärer Octylalkohol:
$$C \begin{array}{l} C_3H_7 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ OH \end{array}$$
 aus Chlorbutyryl und Zink-
(Propyldiäthylalkohol)

äthyl erhalten, ist so gut wie nicht studirt. Zwischen 145 bis 155° siedende Flüssigkeit.

N o n y l r e i h e.

Stammkohlenwasserstoff: C_9H_{20} , Nonan.

Bestandtheil des amerikanischen Petroleums. Siedep. 136 bis 138°.

Specif. Gew. 0.741 bei 0°.

Radical: Nonyl, C_9H_{19} .

nylalko-

Nonylalkohol: $C_9H_{20}O = C_9H_{19}' \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O$, aus dem Kohlenwasserstoffe C_9H_{20} des Steinöls dargestellt, ist eine bei etwa 200° siedende, nicht näher studirte Flüssigkeit.

Eine sehr merkwürdige in diese Reihe gehörige Verbindung aber ist der Siliconönylalkohol, $\left. \begin{matrix} \text{Si C}_8 \text{H}_{19} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, dieser Formel nach ein Nonyl-Siliconönylalkohol, in welchem 1 At. Kohlenstoff durch 1 At. Silicium vertreten ist.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Verbindung ist Siliciumäthyl, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$; lässt man auf dieses Chlor einwirken, so erhält man $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})$, einfach gechlortes Siliciumäthyl, eine bei 185° siedende Flüssigkeit, welche mit essigsaurem Kalium erhitzt, den Essigester des Siliconönylalkohols liefert, $\left. \begin{matrix} \text{Si C}_8 \text{H}_{19} \\ \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \end{matrix} \right\} \text{O}$, welcher mit alkoholischer Kalilauge behandelt in den Alkohol übergeht. Er stellt eine in Wasser unlösliche, campherartig riechende Flüssigkeit dar.

Höhere Kohlenwasserstoffe und ihre Alkohole.

Die kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe sind sämtlich Bestandtheile des amerikanischen Petroleums, und werden ausserdem aus dem leichten Steinkohlentheeröle, durch trockne Destillation bituminöser Schiefer u. s. w. erhalten. Die über 300° übergelenden Antheile der Destillation dieser Materialien erstarren beim Abkühlen zu einer weissen, krystallinischen, wachsartigen, unter dem Namen Paraffin bekannten, und zu Kerzen verarbeiteten Masse. Das Paraffin ist ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe mit hohem Kohlenstoffgehalte. Die Schmelzpunkte dieser Paraffine liegen zwischen 45° und 65° .

Von hierher gehörigen Alkoholen erwähnen wir:

Dekatylalkohol: $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$, aus dem Dekatan des Petroleums dargestellt, ein bei 210° bis 215° siedendes Liquidum.

Hendekatylalkohol: $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{OH}$, durch Behandlung einer weingeistigen Lösung von Methylnonylketon, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$, mit Natrium er-

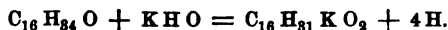
halten, demnach wohl ein secundärer Alkohol, $\begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_{19} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, Methylnonyl-

carbinol. Farblose, dickliche, bei 229° siedende Flüssigkeit. Alle diese Alkohole sind flüssig, die nun zu erwähnenden, aus verschiedenen Wachsarten erhaltenen dagegen fest; nämlich

Cetylalkohol: $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$.

Weisse, feste, krystallinische Masse, geruch- und geschmacklos, bei 49°C . schmelzend, und beim langsamen Erkalten in glänzenden Blättern erstarrend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen krystallisirend. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen, und verflüchtigt sich selbst beim Kochen mit Wasser in geringer Menge.

Entzündet brennt er wie Wachs mit helleuchtender Flamme. Durch Erhitzen mit Kalikalk verwandelt er sich in palmitinsaures Kalium:



ststellung. Zur Darstellung des Cetylalkohols erhitzt man Wallrath (s. unten; im wesentlichen Palmitinsäurecetylester) mit einer alkoholischen Auflösung von Kalihydrat, und vermischt die kochende Lösung mit einer lauwarmen Lösung von Chlorcalcium. Der Niederschlag, palmitinsaures Calcium und Cetylalkohol, wird getrocknet und in einem Verdrängungsapparate mit kochendem Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten der Alkohol ab, der mit Wasser gewaschen, und aus Aether unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Soll sich auch bei der trockenen Destillation eines Gemenges von Sebacinsäure und Aetzbaryt neben dem Kohlenwasserstoff, C_8H_{18} , bilden.

Derivate des Cetylalkohols sind in grosser Menge dargestellt; z. B. Cetylschwefelsäure, Cetylchlorid, Cetylbromid und Cetyljodid, Cetyläther, Cetylsulfid, Cetylmercaptan, Tricetylamin und einige gemischte Aether. Mit Ausnahme des Cetylchlorides, eines in Wasser unlöslichen Liquidums, sind es feste, krystallisirbare, leicht schmelzbare Körper.

yl-ohol. Cerylalkohol: $C_{27}H_{56}O = \left. \begin{matrix} C_{27}H_{55} \\ H \end{matrix} \right\} O$. Weisse, wachsartige, bei $79^{\circ}C$. schmelzende Masse, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Bei sehr hoher Temperatur lässt er sich nur theilweise unzersezt destilliren; ein Theil erleidet dabei eine Zersetzung in Wasser und Ceroten: $C_{27}H_{54}$. Mit Kalikalk geschmolzen, geht er unter Wasserstoffentwicklung in cerotinsaures Kalium über: $C_{27}H_{56}O + KHO = C_{27}H_{53}KO_2 + 4H$. Der Cerylalkohol wird aus dem chinesischen Wachs dargestellt, indem man selbes mit Kalihydrat schmilzt, das Product in heissem Wasser löst, mit Chlorbarium fällt, und aus dem Niederschlage den Cerylalkohol durch Alkohol oder Aether auszieht.

ricyl-ohol. Myricylalkohol. Syn. Melissyalkohol: $C_{30}H_{62}O = \left. \begin{matrix} C_{30}H_{61} \\ H \end{matrix} \right\} O$. Feste weisse Masse von seidenartigem Glanz, bei $85^{\circ}C$. schmelzend und beim Erkalten krystallinisch erstarrend. Beim Erhitzen verflüchtigt sich der Myricylalkohol zum Theil unverändert, zum Theil aber wird er zersezt. Mit Kalikalk erhitzt, verwandelt er sich in melissinsaures Kalium: $C_{30}H_{62}O + KHO = C_{30}H_{59}KO_2 + 4H$. Man erhält ihn durch Behandlung von Bienenwachs mit Kalihydrat in ähnlicher Weise wie den Cerylalkohol aus dem chinesischen Wachs. Ist auch im Carnaubawachs enthalten.

II. Den einwerthigen Alkoholen der Formel $C_n H_{2n+2} O$ entsprechende einwerthige einbasische Säuren.

A. Fette Säuren der Formel $C_n H_{2n} O_2$ und ihre Derivate.

Alle primären Alkohole gehen, wie S. 72 gezeigt wurde, unter der Allgemein-
Betrachtung
gen. Einwirkung oxydirender Agentien unter Austritt von 2 Atomen Wasserstoff zunächst in Aldehyde, weiterhin aber durch Eintritt von 1 Atom Sauerstoff in organische Säuren, d. h. organische Atomcomplexe von ausgesprochen saurem Charakter über, so dass jedem primären Alkohol ein sogenannter Aldehyd: Alkohol minus 2 At. H, und eine Säure: Alkohol minus 2 At. H, plus 1 At. O entspricht. Den von den Kohlenwasserstoffen der Formel $C_n H_{2n}$ sich ableitenden primären Alkoholen entsprechen Säuren, die als Fettsäuren bezeichnet werden.

Der Uebergang eines primären Alkohols in die dazu gehörige Säure erfolgt durch die Verwandlung der die primären Alkohole charakterisirenden Atomgruppe $CH_2 OH$ in die Atomgruppe $COOH$ (Carboxyl, Rest der Kohlensäure), und zwar durch Vertretung zweier einwerthiger Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Sauerstoffatom. Die Hydroxylgruppe OH ist demnach Alkoholen, wie Säuren gemeinsam; bei den Alkoholen ist dieselbe aber an CH_2 , bei den Säuren an CO (Carbonyl, Radical der Kohlensäure) angelagert. Die nun abzuhandelnden Säuren enthalten den Rest der Kohlensäure $\left. \begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \right\} O$ einmal, und sind demnach einbasische Säuren, da sie nur ein auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle oder metallähnliche Körper vertretbares Wasserstoffatom enthalten.

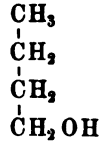
So wie der in den Alkoholen mit OH verbundene Molecularrest als einwerthiges Radical: als Alkoholradical fungirt, so fungirt der in den

Säuren mit OH verbundene Rest als einwerthiges Säureradical. Im Aethylalkohol z. B., $C_2 H_5 \left. \begin{array}{l} ' \\ H \end{array} \right\} O$, fungirt die Atomgruppe $C_2 H_5$ als einwerthiges Radical und lässt sich als solche, wie wir gesehen haben, in die Molecüle zahlreicher organischer und anorganischer Verbindungen übertragen. In der dem Aethylalkohol entsprechenden Essigsäure, $C_2 H_3 O' \left. \begin{array}{l} ' \\ H \end{array} \right\} O$, ist das Radical Aethyl: $C_2 H_5$, durch Austritt von 2 At. H und Eintritt von 1 At. O in das Säureradical Acetyl: $C_2 H_3 O$, übergegangen, welches ebenfalls einwerthig ist und, wie wir sehen werden, ebenso leicht wie das Aethyl den Wasserstoff in den Molecülen anderer Verbindungen ersetzen kann. Diese Säureradicalc sind sauerstoffhaltig und lassen sich, da sie alle die Atomgruppe CO, Carbonyl, enthalten, noch weiter auflösen, und zwar bei dem ersten Gliede in H und CO, bei den folgenden in ein Alkoholradical und CO; so ist das Radical der Ameisensäure HCO, jenes des zweiten Gliedes (Acetyl) $CH_3 CO$, jenes des dritten Gliedes (Propionyl) $C_2 H_5 CO$ u. s. w. Bei der Essigsäure verwandelt sich bei Anwendung der weiter aufgelösten Formeln der Säureradicalc die typische Formel $C_2 H_3 O \left. \begin{array}{l} ' \\ H \end{array} \right\} O$ in die Formel $CH_3 CO \left. \begin{array}{l} ' \\ H \end{array} \right\} O$ u. s. w. Bei dem Uebergange der Alkohole in die entsprechenden Säuren beschränkt sich demnach der Angriff des Sauerstoffs auf die Verwandlung der Atomgruppe $CH_2 OH$ in die Gruppe $CO OH$, und lässt den Rest des Alkoholmolecüls ungeändert. Es lassen sich daher die hierher gehörigen Säuren, ebenso wie ihre correspondirenden Alkohole von den gesättigten Kohlenwasserstoffen der Formel $C_n H_{2n}$ (Sumpfgasreihe) ableiten. So kann man die Ameisensäure, $CH_2 O_2$,



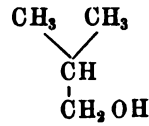
schreiben; die Säuren vom zweiten Gliede: der Essigsäure beginnend, lassen sich demgemäss vom Sumpfgase und seinen Homologen durch Vertretung von je einem Atom Wasserstoff durch Carboxyl: $CO OH$, ableiten. Ebenso klar ist es nach dem Gesagten, dass sich in der Structur der Säuren jene der Alkohole widerspiegeln muss, und dass die Isomerie primärer Alkohole sich bei den entsprechenden Säuren wiederfinden muss. So sieht die Theorie, wie S. 132 gezeigt wurde, zwei primäre Butylalkohole voraus, welche in der That bekannt sind, nämlich:

I.



(Normaler Butylalkohol)

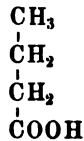
II.



(Isobutylalkohol)

s müssen daher die Säuren

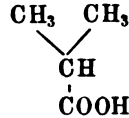
I.



(Normale Buttersäure)

und

II.



(Isobuttersäure)

existieren. Beide sind dargestellt. Mit der Anzahl der Kohlenstoffatome teigt natürlich auch hier die Zahl der möglichen Isomerien.

Flüchtige und eigentliche Fettsäuren.

a. Säuren.

Diese Säuren sind folgende:

Ameisensäure	C	H ₂	O ₂
Essigsäure	C ₂	H ₄	O ₂
Propionsäure	C ₃	H ₆	O ₂
Buttersäure	C ₄	H ₈	O ₂
Valeriansäure	C ₅	H ₁₀	O ₂
Capronsäure	C ₆	H ₁₂	O ₂
Oenanthylsäure	C ₇	H ₁₄	O ₂
Caprylsäure	C ₈	H ₁₆	O ₂
Pelargonsäure	C ₉	H ₁₈	O ₂
Caprinsäure	C ₁₀	H ₂₀	O ₂
Laurinsäure	C ₁₂	H ₂₄	O ₂
Myristinsäure	C ₁₄	H ₂₈	O ₂
Palmitinsäure	C ₁₆	H ₃₂	O ₂
Stearinsäure	C ₁₈	H ₃₆	O ₂
Hyaenasäure	C ₂₅	H ₅₀	O ₂
Cerotinsäure	C ₂₇	H ₅₄	O ₂
Melissinsäure	C ₃₀	H ₆₀	O ₂

Die in diese homologe Reihe gehörenden Säuren führen bis zur Caprinsäure incl. den Namen flüchtige Fettsäuren. Diese sind bei

Allgemei
Charakte
der flüch
tigen Fet
säuren.

gewöhnlicher Temperatur flüssig, meist ölartig und auf Papier zum Theil verschwindende Fettflecken erzeugend. Sie sind flüchtig, d. h. sie lassen sich unzersetzt destilliren, und gehen beim Kochen mit Wasser, wengleich ihr Siedepunkt höher als der des Wassers liegt, bei der Destillation mit den Wasserdämpfen über. Sie sind ausgezeichnet durch einen stechenden Geruch und brennenden Geschmack. Unter $0^\circ C$. erstarren sie krystallinisch. Einige davon sind im concentrirten Zustande entzündlich. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich; ihre Löslichkeit in Wasser nimmt aber mit der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ab, so dass sich die höheren Glieder der Reihe mit Wasser nicht mehr mischen. Ihre Lösungen röthen Lackmus stark. Mit Basen bilden sie meist lösliche und krystallisirbare Salze, wobei sich wieder die Regelmässigkeit zeigt, dass die Löslichkeit der Baryum- und Silbersalze in dem Maasse abnimmt, als der Kohlenstoffgehalt der Säure sich erhöht. Auch ihr Siedepunkt steht zu ihrer Zusammensetzung in einem constanten Verhältnisse. Um je CH_2 , welche sie mehr enthalten, steigt nämlich ihr Siedepunkt um etwa $19^\circ C$., doch verwischt sich bei den höheren Gliedern diese Regelmässigkeit mehr und mehr, und erstreckt sich nur auf die wirklich homologen Säuren, nicht aber auf ihre Isomeren.

de-
kte-
elmässigkeit
ten der
ichtigen
tsäuren.

gemeiner
arakter
eigen-
ten Fett-
ren.

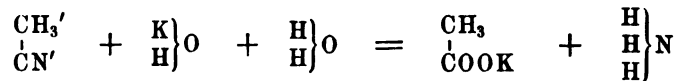
Die eigentlichen Fettsäuren, welche mit der Laurinsäure beginnen, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruch- und geschmacklos, machen auf Papier im geschmolzenen Zustande nicht wieder verschwindende Fettflecken, und lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich, löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten in Krystallen ausscheiden, leicht löslich in Aether. Ihre Lösungen röthen Lackmus 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 Kohlenstoffatome und zwar für je 1 At. C um 3 bis 4° steigt. Mit Metallen bilden sie Salze, von denen nur die mit Alkalien: die Seifen, von denen weiter unten näher die Rede sein wird, in Wasser löslich sind.

dung.

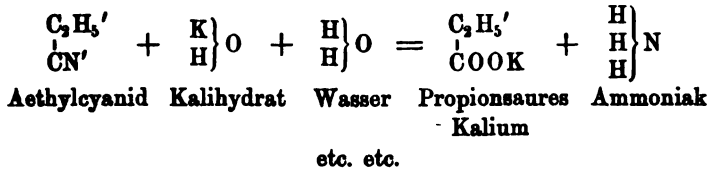
Bildungsweisen. Die wichtigeren sind nachstehende:

1. Oxydation der betreffenden Alkohole, deren Modus wir bereits ausführlich dargelegt haben.

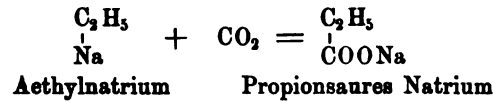
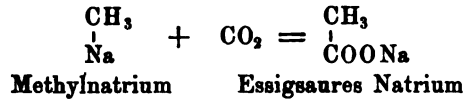
2. Kochen der Cyanide der Alkoholradicale mit Alkalien, wobei der Stickstoff des Cyans: CN, in der Form von Ammoniak austritt, während der Kohlenstoff desselben in die Gruppe COOK verwandelt wird, z. B.:



Methylcyanid Kalihydrat Wasser Essigsäures Ammoniak
Kalium

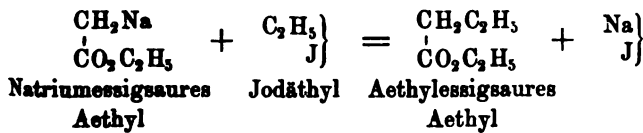
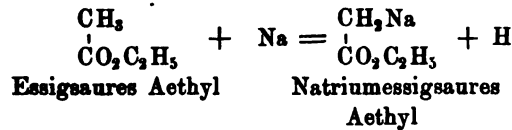


3. Man erhält fette Säuren auf synthetischem Wege, indem man Kohlensäure auf die Natrium- oder Kaliumverbindungen der Alkoholradicale in geeigneter Weise einwirken lässt, z. B.:

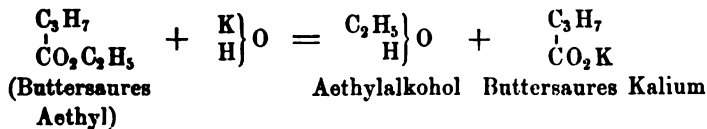


4. Behandelt man die Ester der fetten Säuren mit Natrium, so wird Wasserstoff des Radicals derselben durch Natrium substituirt. Lässt man nun auf die so erhaltene Verbindung das Jodid eines Alkoholradicals einwirken, so bildet sich Jodnatrium, das Alkoholradical substituirt das Natrium, und liefert den Ester einer kohlenstoffreicheren fetten Säure, z. B.:

Essigsaures Aethyl und Natrium geben Natriumessigsaures Aethyl und Wasserstoff:



Aethyllessigsäures Aethyl ist aber identisch mit buttersaurem Aethyl und liefert mit Alkalien destillirt: buttersaures Alkali und Aethylalkohol:



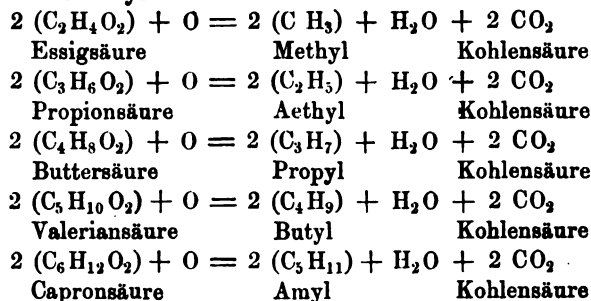
Die flüchtigen Fettsäuren finden sich zum Theil in pflanzlichen und thierischen Organismen, sie sind ferner Zersetzungsproducte pflanzlicher und thierischer Verbindungen durch mannigfache oxydirende Agentien.

ten. Unter den thierischen Substanzen liefern namentlich die Fette und Eiweissstoffe dieselben bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln und bei ihrer freiwilligen Zersetzung. Auch aus der Oelsäure kann die ganze Reihe durch Behandlung mit Salpetersäure gewonnen werden. Die eigentlichen Fettsäuren sind Bestandtheile der verschiedenen Fette des Pflanzen- und Thierreichs.

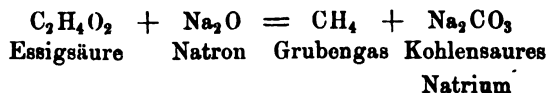
Wichtigere
Zersetzungen
der
selben.

Von ihren chemischen Beziehungen und Umsetzungen sind nachstehende als allgemein wichtig hervorzuheben:

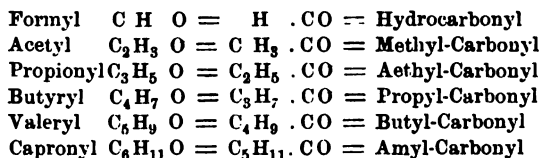
1. Die Salze der fetten Säuren werden durch Elektrolyse, so weit man dieses Verhältniss studirt hat, stets in der Weise zerlegt, dass die Säure in Kohlensäure und in ein Polymeres eines Alkoholradicals zerfällt, welches um 1 At. C weniger enthält als das Säureradical; so giebt bei der Elektrolyse



2. Werden die fetten Säuren mit überschüssigem Kalk- oder Natronhydrat geglüht, so zersetzen sie sich in einen Kohlenwasserstoff und kohlensaures Salz, z. B.:



Diese Umsetzungen zeigen unzweideutig, dass die Säureradical der fetten Säuren Carbonyl: CO, das Radical der Kohlensäure, — und ein Alkoholradical als nähere Bestandtheile enthalten, und man kann dieselben in weiter aufgelöster Form wie folgt schreiben:



Derivate
der fetten
Säuren.

Derivate. Die aus der Einwirkung verschiedener Agentien auf die fetten Säuren resultirenden Derivate entstehen daraus auf folgende Weise:

1. Der Wasserstoff des Hydroxyls (extraradicaler Wasserstoff) wird durch Metalle oder metallische Körper (Ammonium) ersetzt: Salze der fetten Säuren.

2. Derselbe Wasserstoff wird durch Alkoholradicale ersetzt: Ester der fetten Säuren.

3. Der Hydroxylwasserstoff wird durch dasselbe Säureradical, welches die Säure bereits enthält, oder durch ein anderes einwerthiges Säureradical substituirt: Anhydride und gemischte Anhydride der fetten Säuren; den Aethern und gemischten Aethern der Alkohole vergleichbar.

4. Der Sauerstoff der Hydroxylgruppe ist ohne Ersatz ausgetreten: Aldehyde der fetten Säuren.

5. Die von zwei Molecülen derselben Säure, oder verschiedener Säuren stammenden Alkoholreste (Alkoholcomponenten der Säureradical) vereinigen sich mit einem Carbonyl: CO derselben: Ketone und gemischte Ketone der fetten Säuren.

6. Die Hydroxylgruppe: OH, tritt aus und wird durch je 1 Atom Chlor oder Brom substituirt: Chloride und Bromide der fetten Säuren: den Haloidäthern der Alkohole entsprechende Verbindungen.

7. Es findet Substitution des Wasserstoffs von 1 Molecül Ammoniak durch die Säureradical statt: Amide der fetten Säuren, entsprechend den Aminbasen.

8. Der Hydroxylsauerstoff wird durch Schwefel ersetzt: Thiosäuren und Säuresulfide der fetten Säuren.

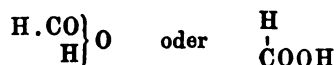
9. Ein Atom Wasserstoff des alkoholischen Componenten des Säureradicals tritt aus, und wird durch den Schwefelsäurerest SO_3H ersetzt: Sulfonsäuren der fetten Säuren. Dieselben sind, da sie neben dem Schwefelsäurerest SO_3H noch den Kohlensäurerest CO_2H (Carboxyl) enthalten, zweibasische Säuren.

10. Es tritt aus dem alkoholischen Componenten des Säureradicals von 1. Mol. Säure, und aus 1 Mol. Ammoniak je 1 Atom Wasserstoff aus, und der so resultirende Säurerest (die Carboxylgruppe noch enthaltend) tritt mit dem Ammoniakrest NH_2 zusammen: Amidosäuren der fetten Säuren.

Man sieht aus Vorstehendem, dass abgesehen von einigen eigenthümlichen Säurederivaten, sich die Säureradical ganz analog den Alkoholradicalen in die Molecüle anderer Verbindungen, so in das Molecül der Alkohole, in das Molecül der Säuren selbst, in das Molecül der Wasserstoffsäuren, des Schwefelwasserstoffs, des Ammoniaks u. s. w. übertragen lassen.

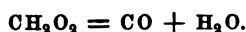
Wir betrachten in Folgendem zunächst die fetten Säuren selbst mit ihren nächsten Derivaten: Salzen und zusammengesetzten Aethern, und schliessen daran, nach einer näheren Charakteristik derselben, die übrigen entfernteren Derivate.

Ameisensäure.



Eigenschaf-

ten. Farblose, schwach rauchende, stechend und nach Ameisen riechende Flüssigkeit, unter $0^\circ C$. krystallinisch erstarrend, bei $99^\circ C$. siedend, von 1.253 specif. Gew. Ihr Dampf ist brennbar, ihr Geschmack ätzend und stark sauer; auf die Haut gebracht, bewirkt sie Blasenziehen und Röthung. Mit Wasser, Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. In verdünnter wässriger Lösung schmeckt sie angenehm sauer. Erwärmt man Ameisensäure mit concentrirter Schwefelsäure, so zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser:



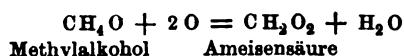
Mit Oxydationsmittel behandelt, verwandelt sie sich in Kohlen- säure und Wasser; die Oxyde edler Metalle reducirt sie aus ihren Lösun- gen regulinisch. Aus Quecksilberchloridlösung fällt sie Quecksilberchlorür.

Vorkom-

men. Freie Ameisensäure und ameisen-saure Salze sind in der Natur ziemlich verbreitet, auch ist sie eines der häufigsten Oxyda- tionsproducte organischer Körper. Von physiologischem Interesse ist ihr Vorkommen in den Ameisen (woher ihr Name), in den Giftorganen und Brennstacheln gewisser Insecten, in den Brennhaaren der Processions- raupen, in den Brennesseln (*Urticeen*), ferner in verschiedenen thierischen Secreten und parenchymatösen Säften. Auch in den Fichtennadeln, in Mineralquellen, im sogenannten Mineralmoor, und im Guano wurde sie nachgewiesen.

Bildung und Dar-

stellung. Bildung und Darstellung. In Bezug auf die Bildung der Amei- sen-säure ist zunächst die aus dem Methylalkohol oder Holzgeist durch oxydirende Agentien, sowie unter dem Einflusse des Platinmohrs zu erwähnen:



Bringt man auf eine Glasplatte eine Uhrschale mit Methylalkohol, darüber auf einem Drahtdreifuss ein Schälchen mit Platinmohr, und stülpt man über das Ganze eine Glocke mit Tubulus, durch den man einen befeuchteten Lack- muspapierstreifen in die Glocke herabhängen lässt, der mittelst eines lose auf- sitzenden Korks in die Tubulatur eingeklemmt ist, so sieht man schon nach wenigen Minuten den Lackmuspapierstreifen sich röthen; gleichzeitig entwickelt sich der durchdringende charakteristische Geruch der Ameisensäure. Die Con- struction des einfachen Apparates versinnlicht Fig. 12.

Auf synthetischem Wege erhält man sie, wenn man 1) Kohlenoxydgas bei 100° C. längere Zeit mit Kalihydrat in Berührung lässt.

Bildung der Ameisensäure durch Synthese.

Fig. 12.



Das Kohlenoxyd wird allmählich absorbirt und es entsteht ameisen-saures Kalium: $\text{CO} + \text{KHO} = \text{CHKO}_2$, und 2) wenn Kalium unter einer mit Kohlensäure gefüllten und durch lauwarmes Wasser abgesperrten Glocke, auf einer Schale in dünner Schichte mehrere Stunden mit der feuchten Kohlensäure in Wechselwirkung tritt. Die Bildung des ameisen-sauren neben doppelt kohlen-saurem Kalium erfolgt hier nach beistehender Formelgleichung: $2\text{K} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CHKO}_2 + \text{KHCO}_3$; 3) wenn Natriumamalgam auf eine concentrirte wässrige Lösung von kohlen-saurem Ammonium einwirkt.

In reichlicher Menge bildet sie sich beim Erhitzen von Oxalsäure mit möglichst entwässertem Glycerin neben Kohlensäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$). Diese Bildung wird durch die Gegenwart des Glycerins in unaufgeklärter Weise begünstigt.

Die Bildung der Ameisensäure durch Oxydation der Albuminstoffe und Kohlehydrate erklärt ihr Vorkommen im Thierorganismus. Auch aus vielen anderen organischen Stoffen kann sie übrigens durch Oxydationsmittel erhalten werden.

Man hat früher die Ameisensäure durch Destillation der Waldameisen mit Wasser dargestellt. Gegenwärtig aber gewinnt man sie vortheilhafter in nachstehender Weise: man erhitzt Oxalsäure mit möglichst wasserfreiem Glycerin, wobei, wenn die Temperatur auf 90° gestiegen ist, verdünnte Ameisensäure überdestillirt. Man fügt zum Rückstande abermals Oxalsäure, destillirt abermals, wobei eine concentrirtere Säure übergeht und fährt damit so lange fort, bis die Säure 58procentig ist. Aus dieser wässrigen Ameisensäure stellt man die wasserfreie Säure dar, indem man sie an Blei bindet und das trockene ameisen-saure Blei durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die frei gewordene Säure wird abdestillirt, und über trockenem ameisen-saurem Blei rectificirt.

Zweckmäßigste Darstellung.

Ameisensäure Salze. Dieselben sind alle in Wasser löslich, die ameisen-sauren Alkalien zerfliesslich. In Alkohol lösen sich nur wenige. Gegen Schwefelsäure und die Lösungen edler Metalloxyde verhalten sie sich wie die freie Säure. Eisenoxydsalze färben sie roth. Mit Schwefelsäure und Weingeist übergossen, entwickeln sie beim Erwärmen Ameisen-äther, erkennbar an seinem lieblichen Geruche. Beim Glühen hinterlassen sie kohlen-saure Salze, Oxyd oder Metall. Man erhält sie durch Auflösen der Metalloxyde, oder der Metallcarbonate in der wässrigen Säure.

Ameisensäure Salze

Ameisensaures Ammonium geht beim Erhitzen in Blausäure über.

Ameisensaures Ammonium, $CH(NH_4)O_2$, krystallisirt in rechtwinkligen Prismen. Wird es rasch erhitzt, so verliert es 2 Mol. Wasser und verwandelt sich in das Nitril der Ameisensäure: Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure, $CH(NH_4)O_2 - 2H_2O = CNH$ (vgl. unter Cyanwasserstoff w. unten).

Ameisensaures Calcium, $(CHO_2)_2Ca''$, krystallisirt in rhombischen Krystallen, löst sich in 8 bis 10 Thln. kaltem Wasser, nicht in Alkohol. Liefert bei der trockenen Destillation neben anderen Producten Methylalkohol.

Ameisensaures Blei.

Ameisensaures Blei, $(CHO_2)_2Pb''$, krystallisirt in glänzenden weissen Säulen. Es ist in Wasser schwer, in Weingeist fast gar nicht löslich. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, zerlegt es sich in Schwefelblei und Ameisensäure.

Ester der Ameisensäure.

Ester der Ameisensäure. Es sind Salze der Ameisensäure, in welchen das Metall durch ein Alkoholradical vertreten ist.

Ameisensaures Methyl.

Ameisensaures Methyl: $\left. \begin{array}{l} H \cdot CO \\ CH_3 \end{array} \right\} O$. Wasserhelle, ätherisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, und zwischen 36 bis 38° C. kochend.

Wird durch Destillation von schwefelsaurem Methyl mit ameisen-saurem Natrium erhalten.

Ameisensaures Aethyl.

Ameisensaures Aethyl: $\left. \begin{array}{l} H \cdot CO \\ C_2H_5 \end{array} \right\} O$. Wasserhelle Flüssigkeit von 1·915 specif. Gewicht, bei 54° C. siedend. Riecht stark und angenehm nach Pfirsichkernen, oder auch wohl nach Rum oder Arrak, und schmeckt gewürzhaft. Ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und wird in schlecht schliessenden Gefässen bald sauer. Mit Kali behandelt, setzt es sich in Alkohol und ameisensaures Natrium um.

Wird durch Destillation von ameisen-saurem Natrium, Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Auch bei der Einwirkung von Alkohol auf concentrirte Ameisensäure, und bei der Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein, Schwefelsäure und Alkohol bildet es sich.

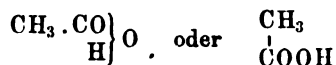
Es wird bei der Fabrikation künstlichen Rums und Arraks verwendet.

Ameisensaures Amyl.

Ameisensaures Amyl: $\left. \begin{array}{l} H \cdot CO \\ C_5H_{11} \end{array} \right\} O$. Wasserhelles Fluidum von 0·874 specif. Gew., bei 116° C. siedend, von angenehmem Obstgeruch. Wenig löslich in Wasser.

Wird durch Destillation einer Mischung von ameisen-saurem Natrium, Amylalkohol und Schwefelsäure dargestellt.

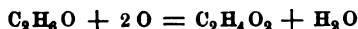
Essigsäure.



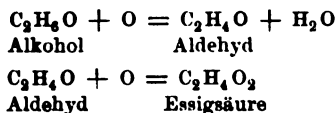
Völlig wasserfrei farblose Flüssigkeit, unter + 17° C. krystallisirend, ^{Eisessig.} und deshalb auch Eisessig, *Acidum aceticum glaciale* genannt, von 1·056 specif. Gew. bei + 15·5° C. und bei + 119° C. siedend. Ihr Dampf riecht stechend, mit Luft gemengt angenehm sauer (Geruch des Essigs) und ist brennbar. Ihr Geschmack ist stark und rein sauer. Auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Sie röthet Lackmus stark, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen. Gemische von Essigsäure und Wasser führen den Namen ^{Verdünnte Essigsäure} verdünnte Essigsäure: (*Acidum aceticum dilutum*); der Essig, *Acetum*, ist verdünnte Essigsäure mit gewissen Beimengungen. Die wässerige Lösung der Essigsäure zersetzt sich bei Gegenwart von organischen Körpern unter Schimmelbildung. Sie löst einige Metalle und Metalloxyde auf, sie löst Camphor, andere ätherische Oele, gewisse Harze, Eiweissstoffe, beim Kochen auch Phosphor.

Vorkommen. An Basen gebunden, sonach in der Form von ^{Vorkommen.} essigsauren Salzen kommt die Essigsäure in mehreren Pflanzensäften, namentlich im Saft vieler Bäume vor. Im Thierreiche finden sich essigsaure Salze, und vielleicht auch freie Essigsäure im Schweiße, und mehreren parenchymatösen Säften.

Bildung. Die Essigsäure bildet sich auf sehr mannigfaltige Weise, vor Allem durch Oxydation des Aethylalkohols, dessen ^{Die Essigsäure ist ein Oxydationsproduct des Aethylalkohols.} eigenthümliche Säure sie ist:



Für sich und im concentrirten Zustande verändert sich der Alkohol an der Luft nicht; wird er aber im verdünnten Zustande und bei Gegenwart stickstoffhaltiger, oder anderer organischer Materien der Luft dargeboten, so verwandelt er sich zunächst durch Oxydation von 2 At. H zu Wasser in Aldehyd, und dieser geht durch Aufnahme von 1 At. O in Essigsäure über:



Die Essigbildung ist keine Gährung, sondern eine Oxydation.

Die Essigbildung aus Alkohol ist demnach keine Gährung, wie man früher glaubte, weshalb man sie auch Essiggährung nannte, sondern eine Oxydation, eine Art Verwesung. In Folge dieser Oxydation wird der Weingeist nicht unmittelbar in Essigsäure verwandelt, sondern zunächst geht er, indem er Wasserstoff verliert, in Aldehyd über, und dieser wird erst zu Essigsäure oxydirt. Es versteht sich übrigens wohl ohne weitere Erörterung, dass in der Wirklichkeit diese beiden Phasen des Processes unmerklich in einander übergehen.

Die sogenannten Essigfermente.

Die Essigbildung geht am besten bei Gegenwart von Sauerstoffaufnahme vermittelnden Körpern, bei einer Temperatur von $+ 25^{\circ}$ bis 35° C. vor sich. Die sogenannten Essigfermente oder Essigbildner sind entweder sauerstoffverdichtende Stoffe, oder solche, welche mechanisch dadurch wirken, dass sie eine sehr feine Vertheilung des Weingeistes und dadurch eine bedeutende Flächenvermehrung veranlassen, sonach die Angriffspunkte für den Sauerstoff vervielfältigen; oder endlich sind es solche Substanzen, die nach Art des Stickoxyds bei der Schwefelsäurebildung, d. h. Sauerstoff übertragend wirken. Die bei der Essigbildung in dieser Beziehung in Betracht kommenden Stoffe sind namentlich: Platinmohr, Hobelspäähne, Albumin, Kleber, Malzextract, Bierhefe, Honig, Weintrestern.

Mycoderma aceti.

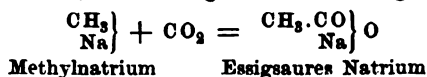
Bei der Essigbildung entwickelt sich eine eigenthümliche Schimmelpflanze: *Mycoderma aceti*, die nach neueren Untersuchungen insoferne als wirkliches Ferment anzusehen ist, als sie verdünnten Weingeist in Essigsäure zu verwandeln vermag, aber nur so lange, als sie unter abnormen Bedingungen vegetirt und mit der Luft in Berührung ist. Die sogenannte Essigmutter, d. h. der auf dem Boden der Gefässe sich bildende Absatz, ist ohne Einfluss auf die Essigbildung. Die Wirkung der *Mycoderma aceti* ist demnach wohl auch als eine Sauerstoff übertragende zu betrachten.

Der Platinmohr verwandelt auch concentrirten Weingeist, wenn er mit ihm oder seinen Dämpfen in Berührung kommt, sehr rasch in Essigsäure. Mittelst des in Fig. 12 abgebildeten Apparates und auf dieselbe Weise, wie dort bei der Ameisensäure angegeben ist, kann man die beinahe momentane Bildung der Essigsäure aus Alkohol mittelst Platinmohr veranschaulichen.

Weitere Bildungsweisen der Essigsäure sind: trockene Destillation der meisten nichtflüchtigen organischen Stoffe, unter Anderen des Holzes (Holzessig); Fäulniss vieler organischer Stoffe; Behandlung von Eiweissstoffen mit energischen Oxydationsmitteln; Schmelzen gewisser stickstofffreier organischer Substanzen, wie Stärke, Zucker, Weinsäure mit Kalihydrat u. s. w.

Synthetische Darstellung der Essigsäure.

Auf synthetischem Wege erhält man Essigsäure durch Einwirkung von Kohlensäure auf Methylnatrium. Man erhitzt Natrium-methyl mit Kohlensäure, wobei essigsäures Natrium gebildet wird:



Reine Essigsäure stellt man dar durch Destillation von vollkommen trockenen essigsauren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure, oder saurem schwefelsaurem Kalium. Der Ausgangspunkt für die meisten essigsauren Salze aber ist der Bleizucker (s. unten), welchen man durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig erhält; insofern muss man auch den Essig als den Ausgangspunkt für die Darstellung der reinen Essigsäure betrachten.

Darstellung
des Essig-
säure-
hydrats.

Essig. Der Essig ist im Wesentlichen eine mit Wasser sehr verdünnte Essigsäure, der aber noch andere von den Materialien zur Essigbereitung stammende Stoffe beigemischt sind. Die Menge der Essigsäure im Essig beträgt durchschnittlich 2 bis 3 Proc. Der sogenannte Doppel-essig und der Essigsprit sind reicher an Essigsäure und können bis zu 13 Proc. davon enthalten. Die gewöhnlichen Essigsorten sind der Weinessig, Bieressig, Obstessig, Branntweinessig und Holzessig. Wein-, Bier- und Obstessig enthalten neben Essigsäure gewöhnlich noch geringe Mengen von Zucker, Gummi, Eiweissstoffen, Farbstoffen, Pflanzensäuren, verschiedenen Salzen, und wahrscheinlich auch Essigäther. Dem Geschmache nach steht im Werthe der Weinessig obenan, und zwar theils wegen seines Gehaltes an sogenanntem Weinbouquet, theils weil er ausserdem noch Weinstein und freie Weinsäure enthält.

Essig.

Arten des
selben.

Die Materialien zur Essigbereitung sind meist weingeistige Flüssigkeiten, deren Alkohol durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in Essigsäure übergeht; doch wird auch durch trockene Destillation des Holzes Essig: der Holzessig, gewonnen.

Holzessig.

Die Bereitung des Essigs geschieht nach verschiedenen Methoden:

Nach dem älteren Verfahren gewinnt man 1) den Bieressig, indem man einen Malzauszug gähren lässt, und die gegohrene Maische in offenen Gefässen, mit etwas Sauerteig versetzt, in geheizten und gut ventilirten Stuben (Essigstuben) längere Zeit stehen lässt, — 2) den Weinessig, indem man sauer gewordene geringe Weine mit etwas Essig ansäuert und hierauf in offenen Kufen, die ganz oder zum Theil mit Weintrestern angefüllt sind, längere Zeit der Einwirkung der Luft darbietet.

Essig-
fabrikation

Nach dem neueren Verfahren der Schnell-essigfabrikation wird das Essiggut: die in Essig zu verwandelnde Flüssigkeit, — gewöhnlich wird bei der Schnell-essigfabrikation mit Wasser verdünnter Branntwein angewendet, — tropfenweise durch Fässer sickern gelassen, welche mit Hobelspänen gefüllt sind.

Schnell-
essigfabri-
kation.

Derartige Fässer werden Essigbildner genannt und haben die in Fig. 13 (a. f. S.) versinnlichte Einrichtung. Bei *a* haben diese Fässer *A* einen Siebboden, ebenso bei *c*. Der Raum zwischen diesen beiden Böden ist mit Hobelspänen angefüllt, die vorher gut mit Essig getränkt werden. Bei *a* und bei *c* sind rund um das Fass Löcher angebracht, wodurch bei der im Inneren des Fasses, in Folge der chemischen Action stattfindenden Temperaturerhöhung, ein fort-

während der Luftwechsel im Fasse selbst vermittelt wird. Bei der Anwendung dieses Apparates lässt man das Essiggut durch den oberen Siebboden *cde*, in Tropfen zertheilt, auf die Hobelspähne fließen, wo es nun die letzteren allmählich durchsickert, auf seinem Wege mit unendlich vervielfältigter Oberfläche

Fig. 13.



der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt ist, wobei überdies die verwesenden Hobelspähne Sauerstoff übertragend zu wirken scheinen, und endlich bis auf den eigentlichen Boden des Fasses gelangt, wo es nun theilweise in Essig verwandelt ist. Der sich unten ansammelnde Essig fließt durch das heberförmige Rohr *f* in ein vorgestelltes Gefäß *B*. Gewöhnlich muss man den Essig zwei- bis dreimal durch den Essigbildner laufen lassen, bis er fertig ist.

Man sieht leicht, dass die Schnelllessigfabrikation nichts weiter ist, wie eine ingeniose Anwendung einer richtigen Theorie auf die Praxis.

Auch mittelst Platinschwamm oder Platinmohr hat man hier und da angefangen, Schnelllessig im Grossen zu erzeugen.

Der Holzessig wird ebenfalls fabrikmässig gewonnen, und zwar durch trockene Destillation des Holzes an und für sich, oder als Nebenproduct bei der Holzgasbereitung in den Gasfabriken. Der durch trockene Destillation des Holzes gewonnene Essig verlangt aber, um verwendbar zu sein, ein höchst umständliches Reinigungsverfahren, dessen Beschreibung in das Gebiet der chemischen Technologie gehört.

Holzessig-
fabrikation.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendung ist der Essig vielfachen Verfälschungen unterworfen. Die gewöhnlichsten sind die mit Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure; sodann mit Weinsäure und mit scharfen Pflanzenstoffen. Von nicht flüchtigen Verunreinigungen kann man den Essig durch Destillation befreien: *Acetum destillatum*.

Verfälschungen
des Essigs

In der Pharmacie und Medicin wendet man den Essig zu verschiedenen Arzneicompositionen an. So zur Bereitung des Gewürzessigs: *Acetum aromaticum*, des Camphoressigs: *Acetum camphoratum*, des Meerzwiebel-essigs: *Acetum scilliticum* u. a. m.

Essigsäure Salze. Die essigsäuren Salze sind krystallisirbar, und meist in Wasser und Weingeist löslich. Die Salze mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden werden beim Glühen unter Bildung von Aceton (s. d.) zersetzt; mit Kalihydrat geglüht, zerfallen sie in Sumpfgas und kohlen-saures Kalium. Aus den essigsäuren Salzen wird durch stärkere Säuren die Essigsäure ausgetrieben; mit Weingeist und Schwefelsäure erwärmt, geben sie Essigäther, erkennbar am lieblichen Geruch, mit arseniger Säure erhitzt Kakodyloxyd.

Essigsäure
Salze:

Die wichtigeren essigsäuren Salze sind folgende:

Essigsäures Kalium: $C_2H_3KO_2$. Zerfliessliches, in Wasser äusserst leicht lösliches, und ebenso auch in Alkohol lösliches Salz, in weissen Blättchen krystallisirend. Das *Kali aceticum liquidum* (*Liquor Terrae foliatae Tartari*) der Pharmacopöen erhält man durch Sättigung einer Auflösung von reinem kohlen-sauren Kalium mit Essigsäure.

Essigsäure
Kalium.

Essigsäures Natrium: $C_2H_3NaO_2$. Farblose, durchsichtige, an trockener Luft verwitternde, kühlend-salzig schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche, prismatische Krystalle. Krystallisirt enthält es 3 Mol. Krystallwasser.

Essigsäure
Natrium.

Findet in der Medicin unter dem Namen *Natrum aceticum* oder *Terra foliata Tartari crystallisata* Anwendung. Man erhält es durch Sättigen von kohlen-saurem Natrium mit Essigsäure, und Abdampfen zur Krystallisation. In ähnlicher Weise das Kaliumsalz.

Essigsäures Ammonium: $C_2H_3(NH_4)O_2$, weisse, krystallinische, leicht lösliche Masse von unangenehm salzigem Geschmack. Seine Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak, und ein Theil des Salzes verflüchtigt sich unzer-setzt mit den Wasserdämpfen. Wird erhalten durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Eisessig. Seine wässrige Lösung verwandelt sich nach längerer Zeit in eine Lösung von kohlen-saurem Ammoniak. Der *Liquor Ammonii aceticum* und der *Spiritus Mindereri* der Pharmacie sind ebenfalls Lösungen dieses Salzes, letzterer eine sehr verdünnte, durch Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniakflüssigkeit erhalten.

Essigsäure
Ammonium

Essigsäures Eisenoxyd ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Beim Auflösen von metallischem Eisen in concentrirter Essigsäure entsteht essigsäures Eisenoxydul, welches durch Sauerstoffaufnahme an der Luft rasch in Oxydsalz übergeht. Auch durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in Essigsäure erhält man eine Lösung des essigsäuren Eisenoxyds von dunkel-rother Farbe, die beim Kochen alles Eisenoxyd fallen lässt. Das *Ferrum aceticum liquidum* der Pharmacopöen ist eine solche Lösung.

Essigsäure
Eisenoxyd

Neutrales essigsäures Blei (Bleizucker): $C_2H_3O_2\} Pb''$. Dieses Salz, welches eine ausgedehnte Anwendung findet, und im gewöhnlichen Leben Blei-

Neutrales
essigsäures
Blei.

zucker genannt wird, wird im Grossen fabrikmässig durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt. Es bildet grosse, wasserhelle, an der Luft aber bald verwitternde, vierseitige Prismen, hat einen anfangs süssen, später widrig metallischen Geschmack, ist in Wasser und Weingeist löslich und verliert beim Erhitzen über $100^\circ C$. sein Krystallwasser. Bei stärkerer Hitze liefert es Aceton (s. w. unten). Es ist sehr giftig. In der Medicin findet es als Arzneimittel Anwendung. Auserdem dient es zur Bereitung gewisser Farben sowie zu anderen technischen Zwecken mehr.

Basisch-essigsäures Blei.

Zweifach basisch-essigsäures Blei, $\left. \begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix} \right\} Pb'' + PbO$, auch drittel-essigsäures Bleioxyd genannt, entsteht beim Kochen einer Bleizuckerlösung mit Bleioxyd; beim Vermischen der Lösung mit Weingeist scheiden sich feine durchsichtige Nadeln des Salzes aus. Die stark alkalische wässrige Lösung dieses Salzes führt den Namen Bleiessig, und wird zur Darstellung von kohlen-säurem Blei, in der Medicin als äusseres Heilmittel angewendet. Eine verdünnte Auflösung von Bleiessig mit etwas Weingeist versetzt, führt den Namen *Aqua Goulardi*, Goulard'sches Wundwasser; sie findet als äusserliches Heilmittel Anwendung. Die milchige Trübung, welche dasselbe zeigt, rührt von einer partiellen Zersetzung des Salzes her.

Neutrales essigsäures Kupfer.

Neutrales essigsäures Kupfer: $\left. \begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix} \right\} Cu''$. Schöne, glänzende, dunkelgrüne, rhombische Säulen, die in Wasser mit blaugrüner Farbe löslich sind. Man erhält dieses Salz, welches in der Praxis sonderbarer Weise den Namen destillirter Grünspan führt (*Aerugo crystallisata*), durch Auflösen von Kupferoxyd, oder basisch-essigsäurem Kupferoxyd in Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation. Es wird als Malerfarbe und zur Darstellung des Schweinfurtergrüns benutzt.

Basisch-essigsäures Kupfer.

Grünspan.

Basisch-essigsäures Kupfer enthält der Grünspan des Handels. Man unterscheidet grünen und blauen Grünspan; der grüne enthält vorzugsweise halb-basisches, $2(C_2H_3O)CuO_2 + Cu_2H_2O_2$, der blaue einfach-basisches Salz, $2(2C_2H_3O)CuO_2 + Cu_2H_2O_2$. Beide finden als Malerfarbe zur Darstellung des Schweinfurtergrüns und anderer Kupferfarben Anwendung, und sind sehr giftig. Auch in der Färberei und zum Zengdruck werden sie benutzt. Der Grünspan wird im Grossen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure, oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer oxydirt sich und das Oxyd verbindet sich mit der Essigsäure zu Grünspan, der die Platten allmählich in Gestalt einer dicken Kruste überzieht, die man von Zeit zu Zeit abklopft.

Es ist übrigens hervorzuheben, dass man unter Grünspan auch wohl den Kupferrost, d. h. basisch-kohlen-säures Kupfer versteht (vergl. Bd. I. 5. Aufl. Seite 619).

Arsenig-essigsäures Kupfer.

weiner Grün.

sehr giftig und

Arsenig-essigsäures Kupfer: die unter dem Namen Schweinfurter-Grün bekannte schön hellgrüne Malerfarbe, ein Doppelsalz von arsenig-säurem und essigsäurem Kupfer, erhält man, indem man in eine kochende wässrige Lösung von arseniger Säure einen dünnflüssigen Brei von Grünspan und Wasser schüttet, einige Zeit kocht und etwas Essig zufügt. Die Farbe ist höchst giftig und hat schon häufig Vergiftungen veranlasst. Auch als Anstrich auf Wänden, Tapeten, Fensterrouleaux u. s. w. wirkt sie leicht nachtheilig auf die Gesundheit, und muss deshalb vermieden werden. Das Nachtheilige ist hier der sich stets ablösende feine Staub.

Das Schweinfurter-Grün wird fabrikmässig dargestellt und enthält so, wie es in den Handel kommt, gewöhnlich noch freie arsenige Säure, ausserdem etwas Gyps, Schwerspath oder Kreide beigemengt.

wirkt auch als Wand- und Tapezenanstrich nachtheilig auf die Gesundheit.
Essigsaures Silber.

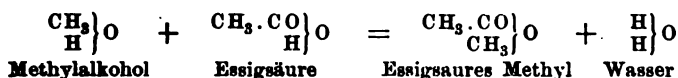
Essigsaures Silber, $C_2H_3AgO_3$, glänzende Nadeln, in kochendem Wasser löslich. Wird durch Vermischen der Lösungen von essigsaurem Natrium und salpetersaurem Silber erhalten.

Zusammengesetzte Aether (Ester) der Essigsäure. Sie sind essigsaure Salze, in welchen die Metalle durch Alkoholradicale substituirt sind, oder was dasselbe ist, Alkohole, in welchen der typische Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist.

Zusammengesetzte Aether der Essigsäure.

Essigsaures Methyl: $\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} O$, entsteht bei der Destillation eines Gemisches von Methylalkohol, essigsaurem Kalium und Schwefelsäure:

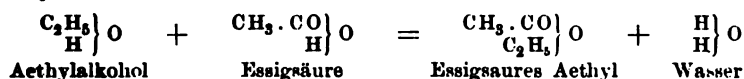
Essigsaures Methyl.



Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0.919 specif. Gewicht und 58° C. Siedepunkt. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist. Kommt im rohen Holzgeist vor.

Essigsaures Aethyl. (Essigäther): $\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} O$, wird in analoger Weise bei der Destillation eines Gemisches von essigsaurem Natrium, Aethylalkohol und Schwefelsäure erhalten:

Essigsaures Aethyl (Essigäther).



Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0.905 specif. Gewicht bei + 17° und 72.7° C. Siedepunkt. Besitzt einen sehr lieblichen erfrischenden Geruch und schmeckt brennend. Brennbar, wenn rein, vollkommen neutral, und sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischend. Wenn er wasser- oder weingeisthaltig ist, wird er allmählich sauer. Er findet in der Medicin Anwendung.

Man erhält den Essigäther, indem man 10 Thle. krystallisirtes essigsaures Natrium mit einem Gemische von 18 Thln. Schwefelsäurehydrat und 6 Thln. Weingeist von 80 Proc. der Destillation unterwirft, und das Destillat durch Schütteln mit Kalkmilch von mit übergegangener freier Säure und, durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium im Wasserbade, von Wasser befreit. Auch durch Destillation von essigsaurem Blei, Weingeist und Schwefelsäure wird er erhalten.

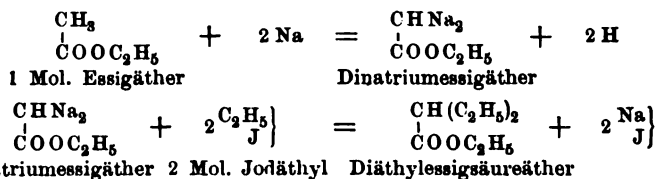
Darstellung.

Der *Spiritus acético-aethereus* der Pharmacopöen ist ein Gemisch von 1 Thl. Essigäther und 3 Thln. *Spiritus vini rectificatissimus*.

Durch die Einwirkung von Natrium auf Essigäther bei hoher Temperatur und starkem Drucke erhält man sehr interessante Verbin-

Producte
der Einwirkung
von Natrium auf
Essigäther.

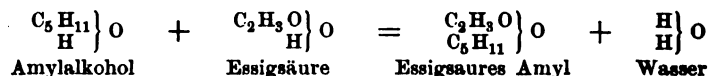
dungen, in welchen der Wasserstoff der Methylgruppe (CH_3) der Essigsäure durch Natrium ersetzt erscheint. Lässt man auf diese natriumhaltigen Verbindungen die Jodide der Alkoholradicale: Methyl-Aethyljodid u. s. w. einwirken, so tritt das Natrium an Jod gebunden aus, das Alkoholradical dagegen ein, und man erhält so die Aethylester kohlenstoffreicherer Säuren, z. B.:



Neben diesen interessanten Producten der Einwirkung des Natriums und der Jodide der Alkoholradicale auf essigsaurer Aethyl bilden sich aber auch solche, welche sich von einer Verdoppelung des Molecüls des essigsaurer Aethyls ableiten. Sie werden als Carboketonsäure-Aether bezeichnet, weil die darin enthaltenen Säuren leicht in Kohlensäure und Ketone zerfallen. Ueber ihre Constitution ist Uebereinstimmung noch nicht erzielt.

Essigsaurer
Amyl.

Essigsaurer Amyl: $\left. \begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \\ C_5H_{11} \end{array} \right\} O$. Die Bildung dieses zusammengesetzten Aethers ist jener der übrigen analog:



Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0.857 specif. Gewicht und 133° C. Siedepunkt. Besitzt einen starken ätherischen Geruch nach Birnen, der besonders beim Verdünnen mit Alkohol hervortritt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Wird dargestellt durch Destillation von essigsaurer Kalium, Amylalkohol und Schwefelsäure.

Die alkoholische Auflösung des essigsaurer Amyls, welche das angenehme Aroma der Jargonelle-Birne zeigt, findet in der Parfümerie und zur Aromatisirung von Gerstenzucker (*pear-drops*), namentlich in England, unter dem Namen Birnöl oder *pear-oil*, ausgedehnte Anwendung.

Essigsaurer
Hexyl.

Essigsaurer Hexyl: $\left. \begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \\ C_6H_{13} \end{array} \right\} O$, ist ein Bestandtheil des ätherischen Oeles von *Heracleum giganteum* und anderer Heracleumarten. Farblose ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0.889 specif. Gewicht, bei + 17.5°, und 169 bis 170° Siedepunkt.

Essigsaurer
Octyl.

Essigsaurer Octyl: $\left. \begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \\ C_8H_{17} \end{array} \right\} O$. Bestandtheil desselben ätheri-

schen Oeles, angenehm nach Apfelsinen riechende bewegliche Flüssigkeit von 207° Siedepunkt.

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate der Essigsäure.

Durch Einwirkung von Chlor können in der Essigsäure successive alle drei der Methylgruppe angehörende Wasserstoffatome durch Chlor substituirt werden und man erhält so Mono-, Di- und Trichloressigsäure.

Monochloroessigsäure: $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, entsteht bei der Einwirkung Monochloroessigsäure von Chlor auf concentrirte Essigsäure bei Gegenwart von Jod. Bei 62° schmelzende, bei 185 bis 187° siedende rhombische Tafeln. Starke Säure, leicht löslich in Wasser, ätzend. Liefert krystallisirbare Salze und Ester. Geht bei der Behandlung mit Kaliumamalgam unter Austritt des Chlors wieder in gewöhnliche Essigsäure über. Liefert beim Erhitzen mit Alkalien Glycolsäure (s. w. unten), beim Erhitzen mit Ammoniak Amidoessigsäure (s. w. unten).

Dichloroessigsäure: $\left. \begin{array}{l} \text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, entsteht, wenn man in mit Dichloroessigsäure Jod versetzte wässrige Essigsäure Chlorgas einleitet, während man zum Sieden erhitzt. Ihr Aethylester bildet sich neben anderen Producten bei der Einwirkung von Chloralhydrat auf Cyankalium. Mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erwärmt, zerfällt er in Aethylchlorid und freie Dichloroessigsäure. Bei 195° siedende ätzende Flüssigkeit, in völlig reinem Zustande, wie es scheint krystallisirbar. Ebenfalls starke, wohlcharakterisirte Säure.

Trichloroessigsäure: $\left. \begin{array}{l} \text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, entsteht bei Einwirkung von Trichloroessigsäure überschüssigem Chlor auf Essigsäure im directen Sonnenlichte, und bei der Oxydation von Chloral mittelst rauchender Salpetersäure oder mittelst Kaliumpermanganat. Zerfliessliche, rhomboedrische Krystalle, bei 46° schmelzend. Siedepunkt 195 bis 200°. Liefert, sowie die vorhergehende Säure, wohlcharakterisirte Salze, und kann durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Essigsäure zurückverwandelt werden.

Von den Bromsubstitutionsderivaten erhält man die:

Monobromoessigsäure: $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, durch Erhitzen von Eis- Monobromoessigsäure. essig mit Brom im zugeschmolzenen Rohre. Zerfliessliche Krystalle, Siedepunkt 208°.

- Dibrom-essigsäure.** **Dibromessigsäure:** $\left. \begin{array}{l} CHBr_2 \cdot CO \\ H \end{array} \right\} O$, auf gleiche Weise bei Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Essigsäure als eine krystallinische, bei 232° siedende Masse; endlich
- Tribrom-essigsäure.** **Tribromessigsäure:** $\left. \begin{array}{l} CBr_3 \cdot CO \\ H \end{array} \right\} O$, bei der Einwirkung von Wasser auf Tribromacetylbromid: $C_2 Br_3 O, Br$, und bei der Oxydation von Bromalhydrat mit rauchender Salpetersäure; bei 130° schmelzende, bei 245° siedende, an der Luft zerfliessliche rhombische Krystalle.
- Mono- und Dijodessigsäure.** Auch **Mono- und Dijodessigsäure:** sind dargestellt. Sie sind beide krystallisierbar und werden bei der Einwirkung von Jodkalium auf Monobrom- und Dibromessigäther erhalten. Monojodessigsäure entsteht auch, wenn ein Gemenge von Essigsäureanhydrid, Jod und Jodsäure auf 140° erhitzt wird.
- Cyanessigsäure.** Endlich ist auch eine **Cyanessigsäure:** $\left. \begin{array}{l} CH_2(CN) \cdot CO \\ H \end{array} \right\} O$, in welcher 1 At. Wasserstoff der Methylgruppe durch Cyan: GN, ersetzt ist, dargestellt. Man erhält sie durch Erhitzen von Monochloressigäther mit einer wässerigen Lösung von Cyankalium.

Sulfoderivate der Essigsäure.

Wir handeln unter dieser Bezeichnung nachstehende Derivate der Essigsäure ab:

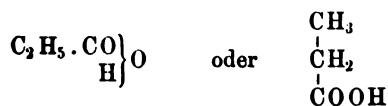
- Thiacetsäure.** **Thiacetsäure:** $\left. \begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \\ H \end{array} \right\} S$ oder $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ COSH \end{array}$, bildet sich bei der Destillation von Phosphorpentasulfid mit Eisessig als eine farblose, bei etwa 93° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und Essigsäure erinnerndem Geruch. Giebt Salze, von denen das Bleisalz in Wasser und Alkohol löslich ist. Auch der Aethyl-ester der Säure, eine bei 117° siedende Flüssigkeit, ist dargestellt. Lässt man Jod auf thiaccetsaure Salze einwirken, so erhält man:
- Acetylpersulfid.** **Acetylpersulfid:** $(C_2 H_3 O')_2 S_2$, farblose, hepatisch riechende Krystalle, bei + 20° schmelzend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Für sich, oder mit Wasser erhitzt, sich in Schwefel und Thiacetsäure zersetzend.
- Sulfoessigsäure.** **Sulfoessigsäure, Essigschwefelsäure:** $\begin{array}{c} CH_2 SO_3 H \\ | \\ COOH \end{array}$. Diese zwei basische, weil den Schwefelsäurerest $SO_3 H$ und den Kohlensäurerest $CO_2 H$ enthaltende Säure, in welcher 1 At. Wasserstoff der Methylgruppe der Essigsäure durch die Atomgruppe $SO_3 H$ ersetzt ist, entsteht beim gelinden Erwärmen eines Gemisches von Eisessig und Schwefelsäure-

anhydrid. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryum, bringt das Baryumsalz zur Krystallisation, und zerlegt es durch Schwefelsäure.

Bei 62° schmelzende, bei 160° sich zersetzende, an der Luft zerfliessliche Krystalle, welche 1½ Mol. Krystallwasser enthalten. Die Lösungen reagiren und schmecken stark sauer. Bildet mit Basen krystallisirbare, sämmtlich in Wasser lösliche Salze.

Durch Einwirkung von Zinkmethyl und Natrium auf Kieselsäureester soll der Ester der Silicoessigsäure, $\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, entstehen, eine bei etwa 145° siedende Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Jodwasserstoff Silicoessigsäure, $\text{CH}_3\text{SiO}_2\text{H}$, ein in Wasser unlösliches, in Aether und concentrirter Kalilauge lösliches weisses amorphes Pulver liefert, das erst bei hoher Temperatur zu Kieselsäure, Kohlensäure und Wasser verbrennt. Diese Verbindungen sind noch sehr wenig genau studirt.

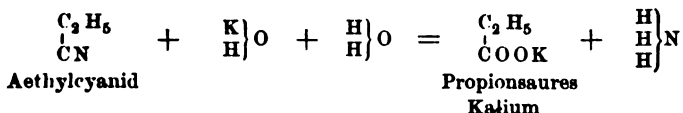
Propionsäure.



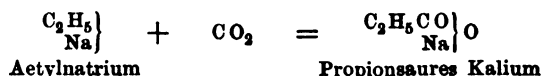
Wasserhelle, eigenthümlich penetrant riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit, in niederer Temperatur krystallinisch erstarrend, von 0.992 specif. Gew. bei + 18°, und bei 138 bis 140° siedend. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, wird aber aus der wässerigen Lösung durch Phosphorsäure, oder Chlorcalcium als ölige Schicht abgeschieden.

Die theoretisch wichtigeren Bildungsweisen dieser Säure sind nachstehende:

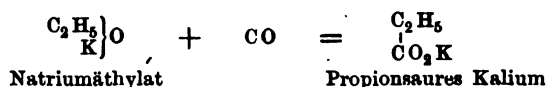
1. Oxydation des ihr entsprechenden normalen Propylalkohols (vergl. S. 127).
2. Oxydation gewisser Ketone (vergl. unten).
3. Einwirkung kaustischer Alkalien auf Kohlenhydrate.
4. Reduction von Milchsäure mittelst Jodwasserstoffsäure: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{HJ} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$.
5. Reduction von Glycerinsäure durch Jodwasserstoff: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4 + 4\text{HJ} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + 4\text{J}$.
6. Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl, wobei dasselbe unter Aufnahme von 2 Moleculen Wasser in propionsaures Kalium verwandelt wird:



7. Synthetisch und zwar: a. Einwirkung von Aethylnatrium auf Kohlensäure, wobei sich beide Molecüle einfach zu propionsaurem Natrium addiren:

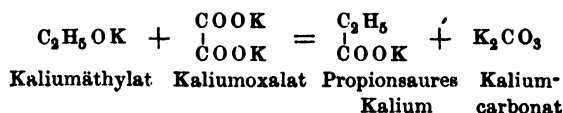


- b. Einwirkung von Natriumäthylat auf Kohlenoxydgas:



- c. Behandlung von Natriumessigäther mit Jodmethyl, wobei methylessigsäures Aethyl, d. h. propionsaures Aethyl erzeugt wird.

- d. Erhitzen von Kaliumäthylat mit neutralem Kaliumoxalat:



Darstellung. Am Leichtesten stellt man reine Propionsäure aus Cyanäthyl und Kalilauge dar, indem man ersteres tropfenweise zu erhitzter starker Kalilauge fließen lässt, zur Trockne verdampft und den Rückstand, propionsaures Kalium, mit Schwefelsäure destillirt. Auch durch Erhitzen von Milchsäure mit gesättigter Jodwasserstoffsäure kann Propionsäure vortheilhaft dargestellt, endlich auch aus vergohrenen Lederabfällen, und aus vergohrener Weizenkleie, durch Destillation mit Schwefelsäure und fractionirte Rectification reine Propionsäure gewonnen werden.

Propionsaure Salze. Dieselben sind krystallisirbar und in Wasser meist leicht löslich, nur das Silbersalz ist darin schwer löslich. Die Alkalisalze fühlen sich fettig an. Sie werden durch Neutralisation der freien Säure mit dem betreffenden Metalloxyde, oder seinem kohlen-sauren Salze dargestellt. Propionsaures Baryum krystallisirt in rhombischen Säulen mit 1 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser löslich. Das propionsaure Silber bildet kleine Nadeln, die beim Erhitzen theilweise unter Bräunung reducirt werden.

Propionsaures Aethyl. $\begin{array}{c} C_3H_5O \\ \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \\ C_2H_5 \end{array} O$, öartiges, auf Wasser schwimmendes Liquidum von angenehmem Obstgeruch, siedet bei 100° C.

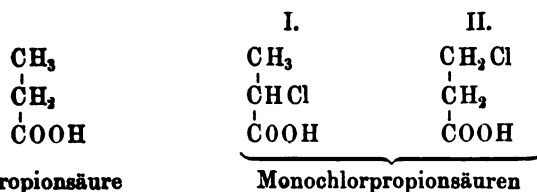
Wird bei der Destillation von propionsauren Salzen mit Weingeist und Schwefelsäure, sowie bei der Einwirkung von Natriumessigäther auf Jodmethyl erhalten. Durch wässriges Ammoniak wird dieser zusammengesetzte Aether nach längerer Zeit in Propionamid verwandelt.

Propionsaures Amyl. $\begin{array}{c} C_3H_5O \\ \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \\ C_5H_{11} \end{array} O$, nach Ananas riechende, in Wasser wenig lösliche, bei ungefähr 155° C. siedende Flüssigkeit.

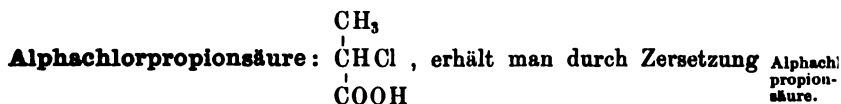
Wird bei der Destillation eines Gemenges von amylschwefelsaurem und propionsaurem Kalium erhalten.

Substitutionsderivate der Propionsäure.

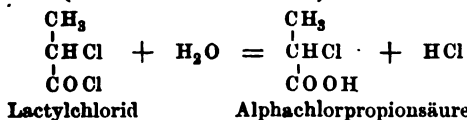
Bei diesen Derivaten, soferne sie durch Vertretung des Wasserstoffs der Säure durch Chlor, Brom und Jod entstehen, lässt die Theorie der chemischen Structur mehrere Isomerien vorhersehen, je nachdem die Substitution in der Methylgruppe CH₃, oder in der Gruppe CH₂ (an dem mittleren Kohlenstoffatome) erfolgt. So sind zwei isomere Monochlorpropionsäuren theoretisch möglich:



Dasselbe gilt natürlich für die Brom- und die Jodderivate. In der That sind zwei Chlór-, Brom-, Jod- und auch zwei Cyanpropionsäuren bekannt, welche als Alpha- und Betasäuren bezeichnet werden. Den Alphasäuren schreibt man auf Grund ihrer Bildungsweisen die unter I., den Betasäuren die unter II. gegebene Structur zu.

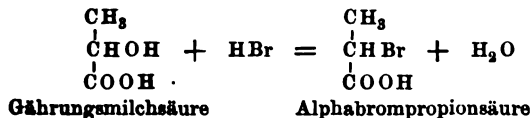


des Lactylchlorids (s. w. unten Milchsäure) mit Wasser:



Farblose, bei 186° siedende Flüssigkeit. Es sind Salze und der Aethylester dieser Säure dargestellt. Letzterer siedet bei 144°.

Alphabrompropionsäure entsteht neben Dibrompropionsäure beim Erhitzen von Brom mit Propionsäure in zugeschmolzenen Röhren, sowie beim Erhitzen von Gährungsmilchsäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure: Alphabrompropionsäure.



Bei 202° siedendes, bei — 17° krystallinisch erstarrendes Liquidum.

Alphajodpropionsäure.

Alphajodpropionsäure. Wird durch Einwirkung von Jodphosphor auf Gährungsmilchsäure erhalten. Dickes, in Wasser wenig lösliches Oel.

Betachlorpropionsäure.

Betachlorpropionsäure: $\begin{array}{c} CH_2 Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$, bildet sich durch Einwirkung

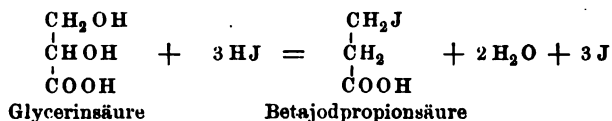
von Phosphorchlorid auf Glycerinsäure, wobei das Chlorid der Chlorpropionsäure entsteht, welches bei der Behandlung mit Alkohol den Chlorpropionsäureester liefert. Dieser mit Alkalien gekocht, giebt die Säure: bei + 65° schmelzende Krystalle.

Betabrompropionsäure.

Betabrompropionsäure wird durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Betajodpropionsäure erhalten. Bei 61° schmelzende Krystalle.

Betajodpropionsäure.

Betajodpropionsäure bildet sich bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerinsäure:



Es sind ferner dargestellt eine

Dichlor- u. Dibrompropionsäuren.

Dichlorpropionsäure: $C_3 H_4 Cl_2 O_2$, aus Dichlorallylalkohol durch Oxydation mit Salpetersäure und zwei **Dibrompropionsäuren:** $C_3 H_4 Br_2 O_2$:

Alphadibrompropionsäure, $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ COOH \end{array}$, durch Einwirkung von Brom auf Alphamonobrompropionsäure dargestellt und

Betadibrompropionsäure, $\begin{array}{c} CH_2 Br \\ | \\ CH Br \\ | \\ COOH \end{array}$, durch Oxydation des Allylkohlbromides mit Salpetersäure dargestellt.

Nitropropionsäure.

Die Structur dieser Säuren ist übrigens keineswegs mit Sicherheit festgestellt. Endlich ist eine als Nitropropionsäure, $C_3 H_5 NO_2 O_2$, angesprochene Nitroverbindung bekannt, welche man durch Behandlung von Butyron mit Salpetersäure erhält: ein gelbgefärbtes Oel, krystallisirbare, beim Erhitzen verpuffende Salze liefernd.

pro- säure.

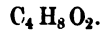
Silicopropionsäure: $C_2 Si H_6 O_2$, oder $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ Si OO H \end{array}$. Diese der Silicouessigsäure homologe Verbindung bildet sich auf eine ziemlich umständ-

liche Weise. Behandelt man Siliciumchlorid mit Alkohol, so erhält man Triäthylkieselensäurechlorid, $\text{Si Cl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Dieses mit Zinkäthyl und Natrium behandelt, liefert

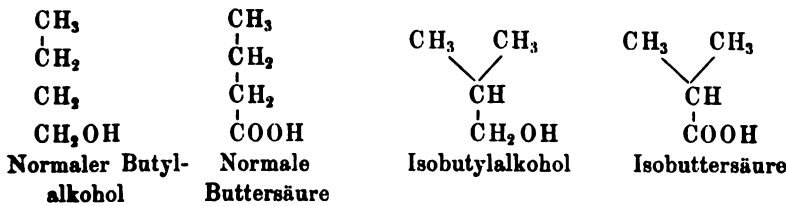
Aethosilicopropionsäureäther, $\text{Si C}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, welcher durch Kali verseift das Kaliumsalz der Säure liefert, die reiner übrigens durch Behandlung des Silicopropionsäureäthers mit Acetylchlorid erhalten wird; das so gewonnene Chlorid mit Wasser zersetzt, liefert die Säure rein.

Amorphe weisse, beim Erhitzen verglimmende Masse, unlöslich in Wasser. Die kalischen Lösungen verhalten sich zu Säuren wie Kiesel säurelösungen.

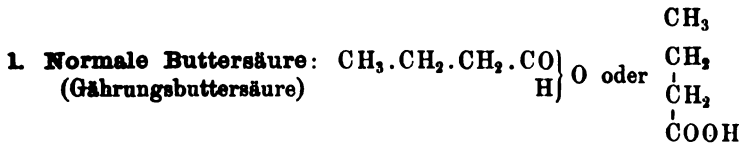
Buttersäuren.



Da es, wie S. 132 gezeigt wurde, zwei primäre Butylalkohole giebt, so muss es auch zwei Buttersäuren obiger empirischer Formel geben, deren Structur in demselben Sinne verschieden ist, wie jene der beiden primären Butylalkohole, wie dies nachstehende Formeln anschaulich machen:



Beide Säuren sind in der That bekannt.



Farblose, ölige, nach ranziger Butter riechende Flüssigkeit von 0°888 specif. Gew. bei 0°, und 162°63° Siedepunkt. Ihr Dampf ist entzündlich. Erstarrt in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz krystallinisch. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen, wird aber aus der wässerigen Lösung durch Salze in Gestalt einer Oelschicht wieder abgeschieden.

Durch einige oxydirende Agentien wird sie in Essigsäure und Kohlensäure zerlegt. Bei andauernder Einwirkung von Salpetersäure liefert sie

Bernsteinsäure. Ein Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure greift sie nicht an.

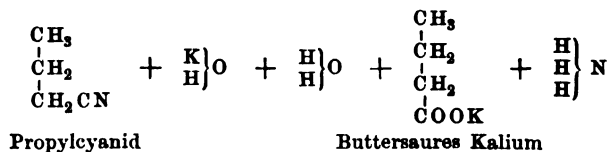
Bildung
und Vor-
kommen.

Die normale Buttersäure ist vor Allem das Oxydationsproduct des ihr zugehörigen (normalen) Butylalkohols. Als Glycerid ist sie ein Bestandtheil der Butter, bei deren Ranzigwerden sie frei wird. Sie entsteht auch bei der Gährung von Zucker, Stärke, milchsauren Salzen, bei der trockenen Destillation des Tabacks (buttersaures Ammoniak ist ein Bestandtheil des Tabacksaftes) und bei der Oxydation des Coniins; auch die aus den Hexylalkoholen, aus Mannit und Dulcit entstehende Buttersäure ist normale. Ob die in verschiedenen thierischen Säften und Geweben, sowie die in dem übelriechenden Saft vieler Laufkäfer (Gattung *Carabus*), welche dieselben aus einer am After liegenden Drüse ausspritzen, nachgewiesene Buttersäure normale oder Isobuttersäure ist, ist noch zu ermitteln. Dasselbe gilt von derjenigen Buttersäure, welche bei der Fäulniss der Eiweisskörper auftritt.

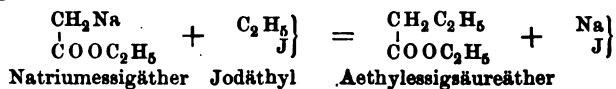
Bildungs-
weisen.

Von ihren Bildungsweisen sind nachstehende theoretisch interessant:

1. Man erhält normale Buttersäure, indem man Propylycyanid so lange mit Kali kocht, als noch Ammoniak entweicht, und das so gebildete Kaliumsalz der Buttersäure durch Schwefelsäure zerlegt:



2. Durch successive Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigäther:

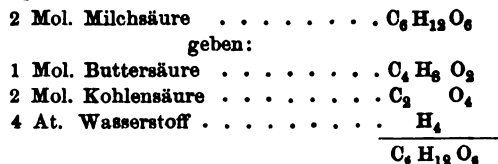


Aethylessigsäureäther ist aber identisch mit normalem Buttersäureäther.

Butter-
säure-
Gährung.

3. Buttersäuregährung des Zuckers. Daher der Name Gährungsbuttersäure.

Darstellung. In reichlicher Menge erhält man normale Buttersäure aus Zucker, indem man denselben mit Kreide, faulem Käse und Wasser gähren lässt. Es wird hierbei zuerst Milchsäure gebildet, die ihrerseits durch die Buttersäuregährung in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt wird:



3 Kilo Rohrzucker, 15 Grm. Weinsäure in 13 Kilo siedenden Wassers gelöst, werden einige Tage stehen gelassen, dann etwa 120 Grm. fauler Käse in 4 Kilo saurer Milch vertheilt, und $1\frac{1}{2}$ Kilo Kreide hinzugefügt, und die Mischung bei $+ 30$ bis 35° der Gährung überlassen. Nach 5 bis 6 Wochen wird das gleiche Volum Wasser und 4 Kilo krystallisirter Soda zugesetzt, vom gefällten Calciumcarbonat abfiltrirt, das Filtrat auf 5 Kilo verdunstet, und mit $2\frac{3}{4}$ Kilo vorher mit Wasser verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich der grösste Theil der Buttersäure als ölige Schicht abscheidet. Mittelst des Scheidetrichters getrennt, wird sie durch Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Durch Destillation der wässrigen Salzlösung mit Schwefelsäure kann noch weitere Buttersäure gewonnen werden.

Normale buttersaure Salze sind krystallisirbar, in trockenem Zustande geruchlos, in feuchtem aber nach Butter riechend. Die Salze der Alkalien sind zerfliesslich, sie und die Salze der alkalischen Erden zerfallen bei schwacher Glühhitze in kohlensaure Salze und Butyron. Alle sind in Wasser mehr oder weniger löslich, einige lösen sich auch in Weingeist.

Normales buttersaures Calcium, $\left. \begin{matrix} C_4H_7O_2 \\ C_4H_7O_2 \end{matrix} \right\} Ca'' + H_2O$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in rhombischen Blättchen, beim Erwärmen der Lösungen auf $+ 30$ bis 40° in rhombischen Prismen. 100 Thle. Wasser von $+ 22^{\circ}$ lösen 19.61 Thle.

Normales buttersaures Baryum, $\left. \begin{matrix} C_4H_7O_2 \\ C_4H_7O_2 \end{matrix} \right\} Ba''$, krystallisirt mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser in perglänzenden, in Wasser und Weingeist löslichen Blättchen. Auf Wasser geworfen, rotiren die Krystalle ähnlich dem Campher, bis sie gelöst sind.

Normales buttersaures Silber, $\left. \begin{matrix} C_4H_7O \\ Ag \end{matrix} \right\} O$, stellt in heissem Wasser lösliche, am Lichte sich schwärzende, glänzende, dendritenförmig gruppirte Nadelchen dar.

Normales buttersaures Zink, $\left. \begin{matrix} C_4H_7O_2 \\ C_4H_7O_2 \end{matrix} \right\} Zn'' + 2H_2O$, monoklinödrische Prismen; 100 Thle. Wasser lösen bei $+ 16^{\circ}$ 10.7 Thle.

Buttersaure und essigsäure Salze zu gleichen Molecülen vermischt, krystallisiren aus Lösungen zu den butteressigsäuren Salzen, die den propionsäuren Salzen isomer sind. Man hat darin eine eigenthümliche Säure: die Butteressigsäure, angenommen.

Von Estern der normalen Buttersäure führen wir nachstehende auf:

Buttersaures Methyl: $\left. \begin{matrix} C_4H_7O \\ CH_3 \end{matrix} \right\} O$. Wasserhelle Flüssigkeit von 1.029 specif. Gew. und $102^{\circ} C$. Siedepunkt, von Reinetten ähnlichem, angenehmem Geruch, in Wasser wenig löslich.

Das sich erhaltende Gemisch von 2 Thln. Buttersäure, 2 Thln. Methylalkohol und 1 Thl. Schwefelsäure zerfällt sogleich in zwei Schichten, wovon die obere buttersaures Methyl ist. Sie wird abgenommen, für sich destillirt und durch Entwässern und Rectificiren gereinigt.

Buttersaures Methyl: $\left. \begin{matrix} C_4H_7O \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} O$.

Ist mit Weingeist verdünnt das Ananasöl des Handels.

Wasserhelles, bewegliches Fluidum von 0·901 specif. Gewicht und 119° C. Siedepunkt. Riecht sehr angenehm nach Ananas, Reinetten, oder wohl auch nach gutem Rum, schmeckt süß und etwas brennend, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich und sehr leicht entzündlich. Wird vielfach angewendet. Es dient zum Aromatisiren schlechter Rumsorten, und zur Bereitung eines künstlichen Rums. Unter dem Namen Ananas-Oel (*pine apple oil*) kommt eine Essenz in den Handel, welche nichts wie mit Weingeist verdünntes buttersaures Aethyl ist. Wird in der Parfümerie, zum Aromatisiren von Confituren und in England zur Bereitung eines limonadeartigen Getränkes, des *pine apple ale*, angewendet. Es ist möglich, dass der Geruch alten edlen Rums, das Bouquet gewisser Bordeauxweine, vielleicht auch das Arom einiger Obstarten, von geringen Mengen Buttersäureesters herrührt.

Darstellung. Man erhält den Buttersäureester beim Vermischen von Buttersäure mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol und Schwefelsäurehydrat; der Ester scheidet sich sogleich ab und wird durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt. Im Grossen, zur Anwendung in der Industrie stellt man ihn dar, indem man Butter mit Kali verseift, die erhaltene Seife in möglichst wenig starkem Alkohol in der Wärme löst, mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und destillirt. Das Destillat wird wie oben gereinigt. Der so dargestellte Ester enthält wahrscheinlich noch Capron-, Caprin- und Caprylsäureester, die aber ebenfalls wohlriechend sind, und daher die Anwendung nicht beeinträchtigen.

Buttersaures Isobutyl.

Buttersaures Isobutyl, $\left. \begin{array}{l} C_4 H_7 O \\ C_4 H_9 \end{array} \right\} O$, aromatisch riechende Flüssigkeit von 0·8798 specif. Gew. bei 0°, bei 180 bis 183° siedend.

Buttersaures Amyl.

Buttersaures Amyl, $\left. \begin{array}{l} C_4 H_7 O \\ C_5 H_{11} \end{array} \right\} O$, ist noch wenig gekannt. Sehr angenehm nach Aepfeln und Birnen riechende, bei 176° C. siedende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Wird durch Destillation eines Gemisches von buttersaurem Natrium, Amylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.

Buttersaures Hexyl und Octyl.

Buttersaures Hexyl und buttersaures Octyl sind Bestandtheile des ätherischen Oeles von *Heracleum giganteum*; letzteres auch ein Bestandtheil des ätherischen Oeles der Früchte von *Pastinacca sativa*.

Substitutionsderivate der normalen Buttersäure.

Substitutionsderivate der normalen Buttersäure.

Es sind mehrere Chlor- und Bromsubstitutionsderivate dargestellt, aber im Allgemeinen wenig studirt; auch ihre Structur ist ungewiss.

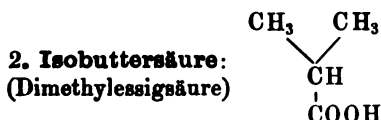
Monochlorbuttersäure, $C_4 H_7 Cl O_2$, erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Buttersäure bei Gegenwart von Jod. Ist krystallisirbar.

Trichlorbuttersäure, $C_4H_5Cl_3O_2$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor, oder von unterchloriger Säure auf citraconsaure Salze. Zerfällt beim Erhitzen ihrer Salze mit Wasser und überschüssiger Basis in Chlormetalle und dichlorcrotonsaure Salze. Sie ist krystallisirbar und bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar. Trichlorbuttersäure

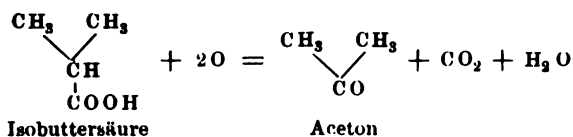
Monobrombuttersäure, $C_4H_7BrO_2$, entsteht beim Erhitzen von Buttersäure mit Brom auf 130 bis 140° in zugeschmolzenen Röhren. Nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit. Auch eine Dibrombuttersäure, $C_4H_5Br_2O_2$, ist in ähnlicher Weise dargestellt. Sie ist krystallisirbar; endlich auch eine Tetrabrombuttersäure, $C_4H_4Br_4O_2$, beim Erhitzen von Monobrombuttersäure mit Brom und Wasser erhalten, und eine Monochlordibrombuttersäure, durch einfache Addition von Brom zu Monochlorcrotonsaure dargestellt. Monobrombuttersäure

Von den Sulfoderivaten der Buttersäure erwähnen wir die in analoger Weise wie die Thiacetsäure, nämlich durch Einwirkung von Phosphor-pentasulfid auf Buttersäure dargestellte:

Thiobuttersäure: $C_4H_7O\left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right. S$, eine sehr unangenehm riechende, leicht zersetzbare Flüssigkeit. Thiobuttersäure



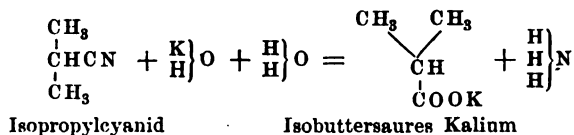
Der normalen Buttersäure ähnliche, aber weniger unangenehm und haftend riechende, ölige Flüssigkeit von 0.96° specif. Gew. bei 0°, und bei 149 bis 151° nach den Einen, nach Anderen bei 155.5° siedend. Etwas schwerer löslich in Wasser wie die normale Säure (sie bedarf 3 Thle. Wasser zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur). Wird durch längere Einwirkung eines Oxydationsgemisches von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure zu Essigsäure und Kohlensäure, und zwar leichter wie normale Buttersäure oxydirt. Mit Chromsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, liefert sie Aceton, Kohlensäure und Wasser: Isobuttersäure



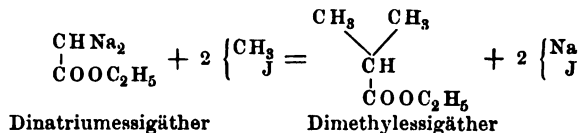
Die Isobuttersäure ist in reichlicher Menge im Johannisbrod (*Siliqua dulcis*) enthalten und kann daraus mit Vortheil dargestellt werden, indem man die Frucht, fein zerstoßen und mit Wasser angerührt, mit Käse und Kreide vergähren lässt, und im Uebrigen wie bei der Darstellung der Normalbuttersäure aus vergohrenem Zucker verfährt. Vorkommen und Bildung

Man erhält ferner Isobuttersäure 1. durch Oxydation des Gährungs-

butylalkohols, d. h. des ihr correspondirenden Alkohols; 2. synthetisch beim Kochen von Isopropylecyanid mit Kali:



3. endlich durch Behandlung von Dinatriumessigäther mit Jodmethyl:



Dimethylessigäther mit Kali destillirt, liefert die freie Säure.

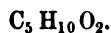
ivate
Iso-
tersäure.

Es sind mehrere Derivate der Isobuttersäure dargestellt, welche, soferne sie flüssig und flüchtig sind, durchschnittlich einen niedrigeren Siedepunkt zeigen wie die parallel gehenden der Normalsäure. So siedet das isobuttersaure Methyl bei 93° , das isobuttersaure Aethyl bei 113° , das isobuttersaure Isobutyl bei 144 bis 147° .

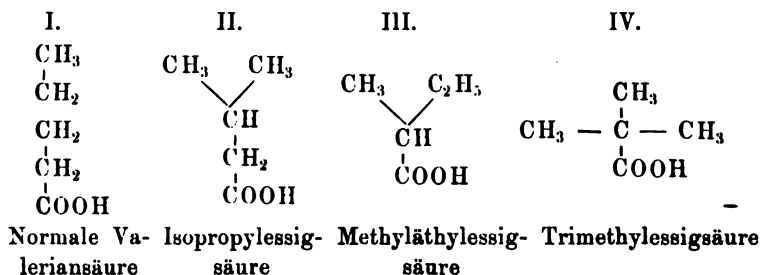
Isobuttersaures Calcium, mit 5 Mol. Krystallwasser krystallisirend, ist in Wasser bedeutend löslicher (100 Thle. Wasser lösen bei $+ 18^\circ$ 36 Thle.). Es krystallisirt in monoklinoëdrischen Nadeln. Das Zinksalz enthält nur 1 Mol. Krystallwasser; das Silbersalz krystallisirt in tafelförmigen Blättchen.

Auch eine Monobromisobuttersäure ist dargestellt. Bei $+ 45^\circ$ schmelzende Krystalle.

V a l e r i a n s ä u r e n .



Nach der Theorie der chemischen Structur wären vier Säuren dieser Formel möglich, nämlich:



Nur drei davon sind bekannt: die dem normalen Amylalkohol (vgl. S. 140) entsprechende normale Valeriansäure I., die dem Gährungsamylalkohol (vgl. S. 139) entsprechende Valeriansäure II. und die unter IV. als Trimethyllessigsäure bezeichnete.

1. Normale Valeriansäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

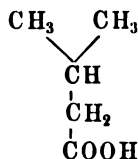
Farblose, der Buttersäure ähnlich riechende ölige Flüssigkeit, auch bei -16° noch nicht fest, von 0.9577 specif. Gew., bei 184 bis 185° siedend. In dem 27fachen Volum Wasser löslich. Normale
Valerian-
säure.

Wurde bislang nur auf einem Wege: durch Zersetzung von normalem Butylcyanid mittelst Kali dargestellt (typische Reaction zur Darstellung der fetten Säuren).

Die normalen valeriansauren Salze sind in Wasser meist löslich und zum grossen Theil krystallisirbar. Das Baryumsalz krystallisirt in kleinen Blättchen, das Calciumsalz enthält 1 Mol. Krystallwasser, und ist in kaltem Wasser löslicher wie in heissem. Das Zinksalz zersetzt sich, bis auf 100° erhitzt nicht. Normales valeriansaures Aethyl siedet bei 144.6° bei 736.5 Mm. B. St. Specif. Gew. 0.894 bei 0° .

2. Gewöhnliche Valeriansäure:

(Isopropylelessigsäure)



Farblose, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, lange haftendem, käseartigem Geruch und scharfem Geschmack. Siedet bei 175 bis 178°C ., spezifisches Gewicht 0.95 bei 0° ; schwimmt daher auf Wasser, mit dem sie sich nur schwierig mischt. Bedarf 30 Theile Wasser zur Auflösung, und wird aus der wässerigen Lösung durch Salze als Oelschicht abgetrennt. Gewöhnliche
Valerian-
säure.

Die gewöhnliche Valeriansäure kommt in der Baldrianwurzel: *R. Valeriana officinalis* (daher ihr Name), in den Beeren und der Rinde von *Viburnum opulus*, der Angelicawurzel, der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum* etc., im Oele mehrerer Delphinarten, namentlich *Delphinus globiceps* und im Käse, insbesondere im gefaulten vor. Ihre Bildungsweisen sind ähnliche wie jene der Buttersäure. Als die dem optisch inactiven Gährungsamylalkohol entsprechende Säure entsteht sie durch Oxydation desselben, sodann bei dem Erhitzen von Isobutylcyanid mit Kali, und bei der Behandlung von Natriumessigäther mit Isopropyljodid; der so gebildete Isopropylessigäther wird, um die Säure zu gewinnen, durch Kali zerlegt. Ob die beim Ranzigwerden der Fette, bei der Oxydation und der Fäulniss der Eiweisskörper, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen flüchtigen Säuren der Reihe, bei der Oxy-

Vorkommen
und
Bildung.

dation des Leims durch Chromsäure, bei dem Schmelzen der Eiweisskörper, oder auch wohl des Leucins mit Kalihydrat, und auf mehrfach andere Weise gebildete Valeriansäure mit der gewöhnlichen identisch ist, erscheint zweifelhaft. Sicher aber ist, dass aus optisch activem Gährungsamylalkohol durch Oxydation eine optisch active dextrogyre Valeriansäure erhalten wird, die sich von der gewöhnlichen durch einen etwas niedrigeren Siedepunkt: 172 bis 173°, und dadurch unterscheidet, dass ihr Baryumsalz nicht krystallisirbar ist. Auch die aus Leucin dargestellte Säure dreht nach rechts, aber viel schwächer (optisch active Säure + 48·7, aus Leucin gewonnene + 17 bei 22° C.). Die gewöhnliche Säure ist optisch inactiv. Die optisch active Säure wird übrigens durch Erhitzen mit einigen Tropfen Schwefelsäure ebenfalls optisch inactiv.

Darstellung. Die beste Methode ihrer Darstellung besteht darin, Gährungsamylalkohol mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure zu destilliren. Das Destillat enthält freie Valeriansäure, valeriansaures Amyl und Valeraldehyd. Durch Schüttern mit Kalilauge löst sich die Valeriansäure als valeriansaures Kalium auf, während valeriansaures Amyl und Valeraldehyd ungelöst bleiben. Man trennt die unlösliche Oelschicht von der Lösung, verdunstet letztere und zerlegt das valeriansaure Kalium durch Destillation mit Schwefelsäure.

Valeriansaure Salze. Die Salze der gewöhnlichen Valeriansäure mit Alkalien sind sehr leicht löslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten, die meisten übrigen Salze krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen; alle schmecken und riechen namentlich im feuchten Zustande baldrianartig. In höherer Temperatur verhalten sie sich analog den buttersauren. Das Kaliumsalz verliert beim Erhitzen anfänglich reine Valeriansäure, das Calcium- und Baryumsalz geben Valeron und andere Ketone. Man erhält die valeriansauren Salze durch Sättigen der betreffenden Basen, oder ihrer kohlen-sauren Verbindungen mit freier Valeriansäure, oder durch doppelte Zersetzung.

Valeriansaures Baryum, krystallisirt in glänzenden, leicht zerreiblichen Säulen und ist in Wasser leichter löslich, wie das Salz der normalen Säure.

Valeriansaures Zink, krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen und Blättchen; es riecht nach Baldriansäure, fühlt sich fettig an, und ist in Wasser ziemlich schwer, leichter in Alkohol löslich. Ueber 80° erhitzt, zersetzt es sich. Es ist als Heilmittel officinell.

Valeriansaures Silber entsteht beim Vermischen der Lösungen von baldriansaurem Kalium oder Natrium und salpetersaurem Silber als weisser käsiger Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist; aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das valeriansaure Silber in feinen silberglänzenden Blättchen aus.

Von den Estern der Valeriansäure verdient besondere Erwähnung:

Valeriansaures Aethyl, $\left. \begin{matrix} C_5 H_9 O \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right\} O$, bei 133 bis 135° siedendes Liquidum; sodann:

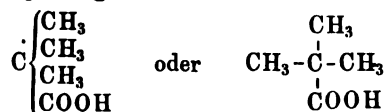
Valeriansaures Aethyl.

Valeriansaures Amyl, $\left. \begin{array}{l} C_5H_9O \\ C_5H_{11} \end{array} \right\} O$. Bewegliche, durchdringend nach Aepfeln riechende, bei 196° C. siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Mit Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Die weingeistige verdünnte Lösung hat einen angenehmen Aepfelgeruch und wird unter dem Namen Apfelöl, *apple-oil*, in der Parfümerie angewandt.

Das valeriansaure Amyl kommt mit Weingeist verdünnt unter dem Namen Apfelöl in den Handel.

Von Substitutionsderivaten der Valeriansäure sind mehrere dargestellt, worunter eine Monobromvaleriansäure, durch Erhitzen von Valeriansäure mit Brom; zwei gechlorte Säuren (Tri- und Tetrachlorvaleriansäure) und Nitrovaleriansäure: $C_5H_9(NO_2)O_2$, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Capron- und Valeriansäure erhalten.

3. Trimethylessigsäure:



Bei gewöhnlicher Temperatur farblose, feste, durchscheinende, halb krystallinische Masse, bei + 35·3 bis 35·5° schmelzend, bei 163·7 bis 163·8° siedend, auf Wasser schwimmend und darin wenig löslich, von stark saurem Geruch und Geschmack und von gleichzeitig an Essigsäure und Valeriansäure erinnerndem Geruch.

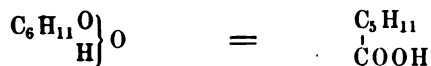
Trimethylessigsäure.

Wird durch Einwirkung von tertiärem Butyljodid auf Cyankalium, oder zweckmässiger auf Kaliumquecksilbercyanid und Zerlegung des gebildeten Cyanides durch Kalilauge erhalten. Liefert krystallisirbare Salze: ein Calcium- und ein Baryumsalz mit 5 Mol. Krystallwasser und ein Silbersalz: büschelförmig vereinigte Blättchen.

Eine durch Oxydation des Pinacolinalkohols (vgl. S. 143) mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhaltene, als Pivalinsäure bezeichnete Säure der Formel $C_5H_{10}O_2$ ist mit Trimethylessigsäure identisch.

Pivalinsäure.

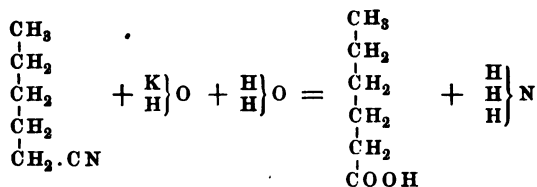
Capronsäuren.



Säuren dieser empirischen Formel sind vier bekannt, aber nur wenig studirt.

1. **Normale Capronsäure:** $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wurde synthetisch aus normalem Amylcyanid durch Erhitzen mit Kali nach der typischen Reaction dargestellt.

Normale Capronsäure.



Normales Amylcyamid

Normale Capronsäure

Wasserklare, mit Wasser nicht mischbare, scharf sauer schmeckende Flüssigkeit. Bei -6° noch nicht fest, schwächer und weniger unangenehm riechend, wie die unten folgende gewöhnliche Capronsäure. Siedet bei 204.5 bis 206° . Specif. Gew. bei 0° 0.9449 .

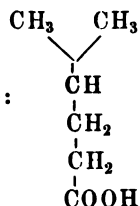
Mit der so dargestellten Säure scheinen die aus dem Hexylalkohol des *Heracleumöls* erhaltene, sowie die aus käuflicher Gährungsbuttersäure dargestellte, sogenannte Gährungscapronsäure, identisch zu sein.

Von Derivaten dieser Säure erwähnen wir:

Derivate. Calciumcapronat: $\left. \begin{array}{l} C_6 H_{11} O_2 \\ C_6 H_{11} O_2 \end{array} \right\} Ca'' + H_2 O$. Die gesättigte Lösung (bei $+18.5^\circ$) enthält 2.7 Thle. wasserfreies Salz.

Aethylcapronat: $\left. \begin{array}{l} C_6 H_{11} O \\ C_2 H_5 \end{array} \right\} O_2$, siedet bei 165 bis 166° . Obstartig riechend. Specif. Gew. bei 17.5° 0.8765 .

2. Gewöhnliche Capronsäure: (Isobutylelessigsäure)

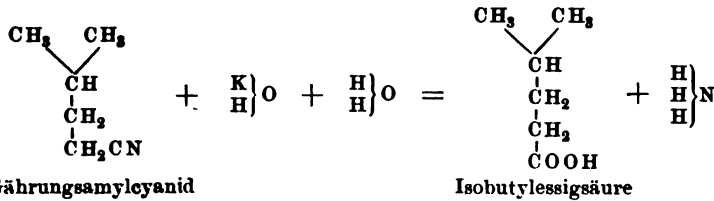


Gewöhnliche
Capron-
säure.

Wasserhelle, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Schweissgeruch, von 0.922 specif. Gewicht und 195 bis $198^\circ C$. Siedepunkt, erstarrt bei $+5^\circ$ krystallinisch. Besitzt einen brennenden Geschmack, schwimmt auf Wasser, ist darin nur schwer löslich, löst sich aber in Alkohol in jedem Verhältnisse.

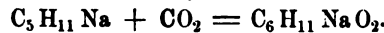
Vorkommen
und Bil-
dung.

Diese Capronsäure ist neben anderen Säuren der Reihe in der Butter enthalten, ferner im Cocosnussöl, der Wurzel von *Arnica montana*, in *Satyrrium hircinum*, im Fruchtfleische von *Gingko biloba*, im menschlichen Schweiße und im Limburger Käse. Man erhält sie aus Gährungsamylcyanid beim Kochen mit Kali, was für ihre Structur Aufschluss gebend ist:



Sie bildet sich ferner bei der Oxydation der Albuminstoffe durch Braunstein und Schwefelsäure, sowie auch wahrscheinlich bei der Fäulniss derselben, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure und jener des Oenanthaldehyds und der Oenanthylsäure.

Auch auf synthetischem Wege ist eine Capronsäure zu erhalten, nämlich durch Behandlung von Amylnatrium mit Kohlensäure:

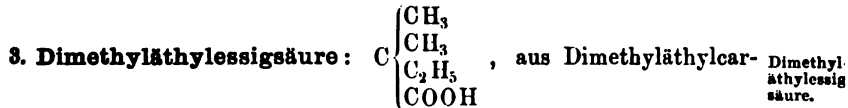


Gewöhnliche capronsäure Salze. Dieselben schmecken und riechen der Säure sehr ähnlich, sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar. Das Calciumsalz krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser, das Baryumsalz krystallisirt in langen büschelförmig vereinigten seidglänzenden Nadeln mit 2 Mol. Wasser; das Silbersalz in grossen Blättern.

Capronsäure Salze und Ester derselben.

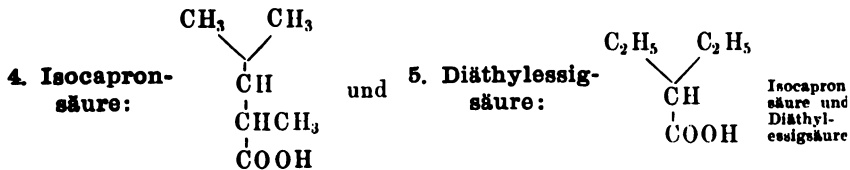
Die Ester der Capronsäure sind aromatisch riechende Liquida. Capronsäures Aethyl siedet bei 160·4°. Capronsäures Hexyl und capronsäures Octyl sind Bestandtheile des ätherischen Oeles verschiedener *Heracleumarten*.

Noch ist zu erwähnen, dass die aus gewöhnlichem Cyanamyl dargestellte Capronsäure die Polarisationssebene nach rechts ablenkt, wenn das Cyanamyl aus optisch activem Amylalkohol bereitet wurde, während, wenn dazu inactiver Amylalkohol diene, auch die Säure inactiv ist.



Dimethyläthyllessigsäure.

binol durch Ueberführung desselben in Jodid und dann in Cyanid etc. erhalten, ist eine farblose, in Wasser unlösliche ölige Flüssigkeit von schwachem Fettsäuregeruch; erstarrt in einer Kältemischung, siedet bei 187°, liefert zum Theil krystallisirbare Salze.

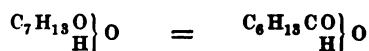
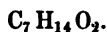


erstere aus dem Cyanid des Methylisopropylcarbinols (vergl. S. 141) nach der typischen Reaction, letztere aus Dinatriumessigäther und Jodäthyl

dargestellt (vergl. S. 166), aber auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumessigäther, sowie durch Behandlung von Diäthylsäureäther mit Phosphorchlorid, und Zersetzung des so gebildeten Chloräthers mittelst Natriumamalgam erhalten, sind ihren Eigenschaften nach kaum gekannt. Beide Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Von den nun folgenden höheren Gliedern der Reihe der fetten Säuren sind Isomerien mit Sicherheit nicht bekannt, und ihre Constitution unerforscht.

Heptylsäuren.



Säuren von dieser Formel sind vier dargestellt: eine aus primärem Hexylalkohol des Heracleumöles, eine zweite aus normalem Heptan als Oxydationsproduct des normalen Heptylalkohols erhaltene, eine durch Oxydation des Oenanthols gewonnene und als Oenanthylsäure bezeichnete, endlich die aus Aethyl-Amyl dargestellte Isoenanthylsäure. Die erstgenannten drei Säuren scheinen identisch und normale Säure zu sein.

1. Normale Heptylsäure: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem Talggeruch, bei 223 bis 234° siedend, bei -10.5° krystallinisch erstarrend. Specif. Gew. bei $+12^\circ$: 0.9212, ist in Wasser wenig löslich.

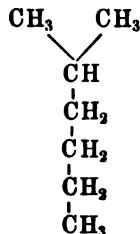
Das Calciumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in dünnen flachen, büschelförmig vereinigten Nadeln, das Silbersalz in kochendem Wasser schwierig löslich, in kurzen dicken Prismen.

Heptylsaures Aethyl, $C_{17} H_{13} O \left. \begin{array}{l} \\ C_2 H_5 \end{array} \right\} O$, obstartig riechende Flüssigkeit von 0.874 specif. Gew. bei $+24^\circ$, bei 187 bis 188° siedend.

Man erhält normale Heptylsäure: 1. Durch Verwandlung von normalem Heptan, $C_7 H_{16}$, in das Chlorid, Ueberführung dieses in das Acetat, Abscheidung des Alkohols daraus und Behandlung desselben mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. 2) Durch Ueberführung von normalem Hexylalkohol aus Heracleumöl durch Kochen mit Cyankalium in das Cyanid und Erhitzen des letzteren mit Kali, wobei das Ammoniumsalz der Säure gebildet wird (allgemeine Reaction zur Synthese der Säuren der Reihe). 3. Man oxydirt Oenanthol durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure, neutralisirt die als leichtere Schicht sich abscheidende

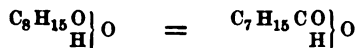
Oenanthylsäure mit Natronlauge, und zersetzt das Natriumsalz durch Schwefelsäure.

2. Isoeanthylsäure: Diese Säure, aus Alkoholen durch Oxydation dargestellt, welche synthetisch aus Aethylamyl: Isoeanthylsäure.



erhalten wurden, ist ein farbloses öliges, unangenehm riechendes Liquidum, bei 210 bis 213° siedend. Sie liefert theilweise krystallisirbare Salze, ist aber noch sehr wenig studirt.

Octylsäuren.



Es sind zwei Säuren dieser Formel bekannt: eine als Octylsäure bezeichnete und durch Oxydation des primären Octylalkohols erhalten, und die als Caprylsäure schon länger gekannte. Octylsäuren.

Letztere ist ein Bestandtheil ranziger Fette, der Butter, des Cocosnussöls, des Runkelrübenfuselöls, des Weinfuselöls, des Käses, soll auch in der Wurzel von *Arnica montana* vorkommen, und wird durch Oxydation der Oelsäure, und vieler Fette mittelst Salpetersäure ebenfalls erhalten. Beide sind wahrscheinlich identisch und normal.

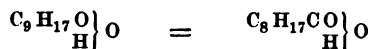
Die Caprylsäure krystallisirt in Blättchen bei etwa + 10°, schmilzt bei + 16 bis 16.5° und siedet bei 236 bis 237°. In Wasser ist sie sehr wenig löslich. In Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Wird am Leichtesten durch Verseifung von Cocosnussöl, Zersetzung der gebildeten Seifen und fractionirte Destillation der abgeschiedenen Säuren erhalten. Caprylsäure

Die caprylsauren Salze sind im Allgemeinen schwerer löslich als die der vorhergehenden Säuren. Nur die mit alkalischer Basis sind leicht löslich in Wasser. Das caprylsaure Baryum krystallisirt in feinen fettglänzenden Schüppchen. Caprylsäure Salze.

Von den Estern der Caprylsäure sind das caprylsaure Methyl und Aethyl dargestellt. Das caprylsaure Aethyl hat einen lieblichen Geruch nach Ananas und siedet zwischen 207 und 208°. Ester der Caprylsäure.

Pelargonsäure.

(Nonylsäure.)

Pelargon-
säure.

Oelartige Flüssigkeit, in der Kälte krystallinisch erstarrend, bei $+ 10^\circ$ schmelzend, und bei 253 bis $254^\circ C.$ siedend. In Wasser ist die Pelargonsäure so gut wie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Vorkom-
men.

Die Pelargonsäure ist in den Blättern von *Pelargonium rosëum*, einer unter dem Namen „rosenduftender Kranichschnabel“ bekannten Pflanze aus der Familie der *Geraniaceae* enthalten, und entsteht durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette, sowie des Rautenöles. Die Salze und Ester der Pelargonsäure sind noch wenig studirt, von ersteren sind nur die der Alkalien in Wasser löslich.

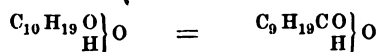
Nonylsäure.

Eine mit der Pelargonsäure wahrscheinlich identische, als Nonylsäure bezeichnete Säure wurde aus Octylalkohol durch Ueberführung des Jodids in Cyanid und Zersetzung dieses mit Kali dargestellt. Diese Säure bildet mit Basen gut krystallisirende Salze.

Isononyl-
säure.

Eine als Isononylsäure beschriebene, aus Caprylalkohol aus Ricinusöl erhaltene, und zwar durch Ueberführung in das Jodid und Cyanid, ist eine ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 0.90325 bei $+ 18^\circ$ und bei 244 bis 246° siedend. Ihr Calciumsalz hält 1 Mol. Krystallwasser. Sie ist möglicher Weise Hexylmethylelessigsäure.

Caprinsäure.

Caprin-
säure.

Weisse krystallinische Masse von schwachem Schweiss- oder Bocksgeschmack, die bei $+ 29.5^\circ C.$ schmilzt, sich mit Wasserdämpfen bei der Destillation in wenig erheblicher Menge verflüchtigt, für sich aber erst bei 268 bis $270^\circ C.$, wobei sie sich gelblich färbt, destillirt. In Wasser wenig löslich, schwimmt auf demselben, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Vorkommen
und
Bildung.

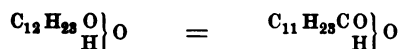
Die Caprinsäure ist ein Bestandtheil der Butter der Kuh- und Ziegenmilch, des Cocosnussöls, des Leberthrans, des Fuselöls der schotti-

schen Branntweinbrennereien, des Fuselöls des aus Rübenmelasse gewonnenen Branntweins, und des Weinfuselöls.

Caprinsäure Salze. Von diesen sind nur die mit Alkalien in Wasser leicht löslich. Caprinsaures Baryum krystallisirt in feinen fettglänzenden Nadeln oder Schüppchen, löst sich sehr schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Caprinsaures Aethyl ist eine obstartig riechende, bei 243° C. siedende Flüssigkeit von 0.862 specif. Gewicht. Auch der Methyl- und Amylester sind dargestellt.

Caprinsäure
Salze und
Ester.

Laurinsäure.



Schuppig krystallinische Masse, oder aus Alkohol krystallisirt, spießige, nadelförmige Krystalle. Sie schmilzt bei + 43.6° C., ist geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich aber in Alkohol und Aether.

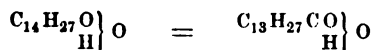
Laurinsäure.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der mit alkalischer Basis in Wasser unlöslich, in Alkohol aber zum Theil löslich. Das laurinsäure Aethyl, welches man erhält, indem man durch die alkoholische Lösung der Laurinsäure Chlorwasserstoffgas leitet, und hierauf den Ester mit Wasser fällt, ist ein dickliches, angenehm obstartig riechendes Oel, bei 269° C. siedend.

Die Laurinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes verschiedener Lorbeerarten, namentlich der Früchte der Lorbeeren, ferner der Pichurimbohnen: *Fabae Pichurim minores* (von *Ocotea pichury minor Mart.*), daher der Name Pichurimtalgsäure für Laurinsäure, des Fettes von *Coccus Axin*, einer auf *Schinus*-Arten in Mexico lebenden *Coccus*-art (als Arzneimittel unter der Bezeichnung *Age* oder *Axin* in Mexico benutzt), des Dikabrotes (Früchte von *Mangifera Galonensis*, Afrika), des Cocosnussöls, des Knochenmarkfettes und des Walraths.

Vorkommen.

Myristinsäure.



Schneeweisse, krystallinische, bei + 53 bis 54° C. schmelzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation geht ein Theil der Säure unzersetzt über. Von den Salzen der Myristinsäure gilt das von den laurinsäuren Salzen Gesagte. Myristinsäures

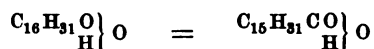
Myristinsäure.

Aethyl, auf analoge Weise, wie das laurinsäure Aethyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, harten Krystallen, die leicht schmelzbar sind.

Vorkommen.

Die Myristinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes der Früchte von *Myristica moschata*: der Muskatbutter, ausserdem ist sie im Walrath, im Cocosnussöl, im Dikabrote (vergl. oben) und im Fette der Insektengattung *Coccus* enthalten. Auch ein Bestandtheil der Kuhbutter wäre sie nach einigen Chemikern.

Palmitinsäure.



Palmitinsäure.

Schöne weisse, büschelförmig vereinigte, sich fettig anfühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln, bei $+62^\circ C$. schmelzend, und beim Erkalten in der Form zusammengehäufter, krystallinischer Schuppen erstarrend. In Wasser ist sie unlöslich, löslich dagegen in kochendem Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren deutlich sauer. Bei vorsichtigem Erhitzen können kleine Quantitäten unzersetzt verflüchtigt werden.

Vorkommen.

Als Glycerid ist die Palmitinsäure ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich ein vorwiegender Bestandtheil der festweichen, salbenartigen und überhaupt der thierischen Fette, so des Menschen- und Schweinefettes, der Kuhbutter, des Hammeltalgs u. s. w.; als freie Säure ist sie in altem Palmöl: dem pomeranzengelben, butterartigen Fette aus den grünen Früchten von *Avoira Elaëis* oder *Elaëis Guineensis* aufgefunden; als palmitinsaures Cetyl bildet sie den Hauptbestandtheil des Walraths und als palmitinsäures Myricyl den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Aus dem Cetylalkohol, dessen correspondirende Säure sie ist, wird sie durch Erhitzen mit Natronkalk, aus der Oelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten.

Die Salze der Palmitinsäure gleichen denen der übrigen Fettsäuren. Die palmitinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber durch einen Ueberschuss von Wasser in freies Alkali und sich ausscheidende saure Salze zerlegt. Auch durch Kochsalz werden die palmitinsauren Alkalien aus der Lösung ausgeschieden.

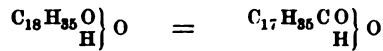
Von den Estern der Palmitinsäure ist das palmitinsäure Aethyl, Amyl und Cetyl dargestellt.

Palmitinsäures Cetyl ist der Hauptbestandtheil des Walraths.

Palmitinsaures Cetyl: $C_{16}H_{31}O \left. \vphantom{C_{16}H_{31}O} \right\} O$, ist der Hauptbestandtheil des Walrathes: *Sperma Ceti*, *Cetaceum*, aus dem es durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Walraths rein erhalten werden kann. Auch im Fett der Delphine soll es vorkommen. Dasselbe stellt weisse,

glänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen dar, die bei + 53° C. schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, löslich in kochendem Alkohol, in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Bei vorsichtigem Erhitzen und Luftabschluss kann es unzersetzt destillirt werden. Weingeistiges Kali zerlegt es leicht in palmitinsaures Kalium und Cetylalkohol.

Stearinsäure.



Farblose, glänzende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse, oder aus heissem Alkohol krystallisirt, silberglänzende, weisse Blättchen und Schuppen. Schmilzt bei 69·2° C. und erstarrt zu einer wachsartigen krystallinischen Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, leichter als dieses, löslich in Alkohol und Aether, und röthet in ihren Lösungen Lackmus stark. Kleine Mengen davon können bei Luftabschluss unzersetzt destillirt werden.

Stearin-
säure.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich in Palmitinsäure, Palmiton und einen öligen Kohlenwasserstoff. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie in mehrere niedrigere Glieder der homologen Säurereihe verwandelt. Als Glycerid kommt sie in den meisten Fetten vor, namentlich aber fehlt sie in keinem thierischen Fette und macht den vorwiegenden Bestandtheil der Talgarten der Pflanzenfresser, insbesondere des Hammeltalgs aus: daher der Name Talgsäure. Je reicher ein Fett an Talgsäure, desto fester ist es, und je mehr darin die Talgsäure gegenüber der Palmitinsäure und Oelsäure zurücktritt, desto weicher oder flüssiger ist es.

Vorkom-
men.

Von den stearinsäuren Salzen sind nur die stearinsäuren Alkalien in Wasser löslich; die Lösungen schäumen und werden durch viel Wasser in sich ausscheidende saure Salze, und in gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Auch in Weingeist sind die Alkalisalze löslich. Gegen Kochsalz verhalten sich die wässerigen Lösungen wie jene der palmitinsäuren Alkalien. Die stearinsäuren Alkalien sind Hauptbestandtheile unserer Seifen, von denen weiter unten ausführlich die Rede sein wird.

Stearin-
säure Salze

Die Ester der Stearinsäure werden so wie die der Palmitinsäure dargestellt. Es sind feste krystallinische, leicht schmelzbare Substanzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Ester der
Stearin-
säure.

Die Stearinsäure wird technisch angewandt. Unsere sogenannten Stearinkerzen bestehen aus Stearinsäure, und es gründet sich ihre Anwendung zu Kerzen darauf, dass sie ein Material darstellt, welches alle Vorzüge des Wachses bei viel niedrigerem Preise in sich vereinigt.

Anwendung
zu den Stea-
rinkerzen.

In den Stearinkerzen-Fabriken wird die Stearinsäure im Grossen aus Hammeltalg dargestellt. Zu diesem Behufe werden Hammeltalg, oder harte Talg-

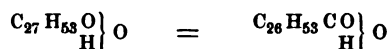
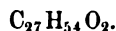
Gewinnung

sorten überhaupt mit Kalkmilch verseift, die erhaltene Kalkseife: die Kalksalze der im Talg enthaltenen fetten Säuren, mit Schwefelsäure zersetzt, und die so abgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure: eine gelbe halb feste Masse darstellend, unter die hydraulische Presse zwischen erwärmte Platten gebracht, um die flüssige Oelsäure zu entfernen. Die ausgepresste Masse: im Wesentlichen ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure mit Vorwiegen der ersteren, wird durch wiederholtes Umkrystallisiren bis zum constanten Schmelzpunkte gereinigt.

Bassin- und Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

Die aus dem Bassiaöl, dem durch Auspressen gewonnenen Oele der Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, dargestellte Bassinsäure, sowie die aus den Kokkelskörnern dargestellte Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

Cerotinsäure.



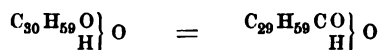
Cerotinsäure.

Weisse, wachsartige, krystallinische, bei $+ 78^{\circ}C$. schmelzende Masse, bei Luftabschluss und vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung destillirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in feinen Körnern aus. Von den Salzen und Estern dieser Säure gilt alles von den entsprechenden Verbindungen der Stearinsäure Gesagte.

Cerotinsäure ist ein Bestandtheil des Bienenwachses.

Diese Säure im freien Zustande macht den in Weingeist löslichen Theil des Bienenwachses aus, und ist in Verbindung mit Ceryl als cerotinsaures Ceryl ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Aus dem Cerotylalkohol erhält man sie durch Erhitzen mit Natronkalk: $C_{27}H_{56}O + KHO = C_{27}H_{53}KO_2 + 4H$.

Melissinsäure.



Melissinsäure.

Die Melissinsäure erhält man durch Erhitzen des Myricylalkohols mit Natronkalk. Letzterer aber wird aus dem Bienenwachs gewonnen, in welchem er nicht als solcher enthalten ist. Das Bienenwachs enthält nämlich unter anderen Bestandtheilen palmitinsaures Myricyl, welches durch Kali in palmitinsaures Kalium und Myricylalkohol übergeführt wird. Dieser, mit Natronkalk erhitzt, geht in Melissinsäure über.

Die Melissinsäure gleicht der Cerotinsäure, hat aber einen höheren Schmelzpunkt. Sie schmilzt nämlich bei $+ 88^{\circ}C$.

Ausser diesen Säuren sind noch einige andere Glieder der Reihe dargestellt, aber noch wenig studirt, so die Margarinsäure: $C_{17}H_{34}O_2$ (nicht zu verwechseln mit dem früher so bezeichneten Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure), aus Cetyljodid und Cyankalium und Behandlung des so erhaltenen Cetylcyanides mit Kalilauge erhalten, die Hyänsäure, $C_{25}H_{50}O_2$, aus dem Inhalte der Analdrüsentaschen der Hyäne (*Hyaena striata*), welcher ein butterartiges Fett darstellt, die Arachinsäure aus dem Fett der Erdnuss: *Arachis hypogaea*, und die Behensäure, aus dem Behenöl, welches durch Auspressen der Behennüsse, der Samen der *Moringa pterygosperma* gewonnen wird. Die Formel der Arachinsäure ist: $C_{30}H_{40}O_2$, die der Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$.

Weitere wenig studirte Säuren der Reihe.

Allgemeiner Weg zur Trennung der festen fetten Säuren. Die festen fetten Säuren kommen in den Fetten nie einzeln, sondern immer mehrere gleichzeitig gemengt vor. Wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften ist es schwierig, sie von einander zu trennen und rein darzustellen. Ein Weg ihrer Trennung besteht darin, die betreffenden Fette mit Kali zu verseifen, d. h. die Säuren an Kali zu binden und die Kaliumsalze durch Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen. Die gefällten Säuren werden in Alkohol gelöst und daraus umkrystallisirt. Dabei scheiden sich als die schwerer löslichen: die Säuren mit dem höchsten Kohlenstoffgehalte immer zuerst aus, die Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalte dagegen später. Man fährt mit dem Umkrystallisiren fort, bis die Säuren einen constanten Schmelzpunkt zeigen.

Allgemeiner Weg zur Trennung der Säuren.

Eine andere Methode ist die der partiellen Fällung. Die Säuren werden in Alkohol gelöst, Ammoniak bis zur Neutralisation zugesetzt und nun ein Theil der Säuren durch eine alkoholische Lösung von essigsäurem Magnesium gefällt. Hierbei scheiden sich zuerst die Säuren von höchstem Kohlenstoffgehalte ab. Man filtrirt, fällt das Filtrat abermals mit essigsäurem Magnesium und erhält so einen Niederschlag, welcher die Säuren von niederem Moleculargewicht enthält. Diese Niederschläge löst man auf, fällt sie wieder partiell, und erhält so immer reineres Material, welches man endlich in Gestalt einer Reihe von Niederschlägen getrennt, durch Salzsäure zerlegt, und die abgetrennten Säuren schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkte reinigt.

Methode der partiellen Fällung.

b. Anhydride.

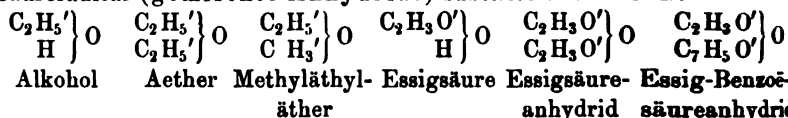
Sowie den anorganischen Oxysäuren sogenannte Anhydride entsprechen, welche keinen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff mehr enthalten, und die man sich aus den ersteren in der Weise entstanden denken kann, dass dieser Wasserstoff in Verbindung mit von der Säure stammendem Sauerstoff als Wasser ausgetreten ist, so entsprechen auch den organischen Säuren Anhydride: Verbindungen, welche keinen extraradicalen, durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoff mehr enthalten.

Allgemeiner Begriff.

Man hat die Anhydride ein- und mehrbasischer organischer Säuren zu unterscheiden.

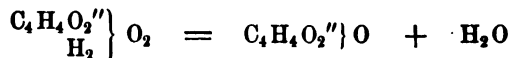
Anhydride
einbasischer
Säuren.

Die Anhydride einbasischer organischer Säuren, mithin auch die Anhydride der fetten Säuren sind den Aethern vollkommen analoge Atomcomplexe. Sowie die letzteren aus ihren Alkoholen durch Substitution des extraradicalen Wasserstoffatoms durch das im Alkohol bereits enthaltene Alkoholradical (Aether schlechthin), oder durch ein anderes Alkoholradical (gemischte Aether) entstehen (vergl. S. 74 u. 75), so sind die Anhydride der einbasischen organischen Säuren, Säuren, deren extraradicales, auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom durch das in der Säure bereits enthaltene Säureradical (reine Anhydride), oder durch ein anderes einwerthiges Säureradical (gemischte Anhydride) substituirt ist. Z. B.



Anhydride
mehrbasischer
Säuren.

In den Anhydriden der einbasischen organischen Säuren ist mithin das extraradical Wasserstoffatom ausgetreten, aber kein Sauerstoff; wesentlich anders aber verhalten sich die Anhydride zwei- und mehrbasischer organischer Säuren zu letzteren selbst; es tritt nämlich bei ihrer Bildung Wasserstoff und Sauerstoff und zwar beide extraradical, aus den Säuren aus. Z. B.

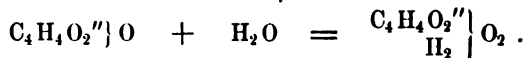


Bernsteinsäure Bernsteinsäureanhydrid

Eigen-
schaften der
Anhydride.

Alle Anhydride sind vollkommen neutrale Körper, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unfähig Salze zu bilden, alle aber weiterhin dadurch charakterisirt, dass sie in Berührung mit Wasser, zuweilen schon an feuchter Luft von selbst, immer aber beim Kochen damit, in die wirklichen Säuren zurückverwandelt werden.

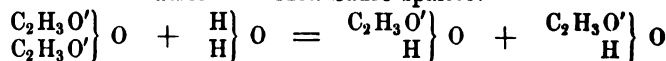
Bei zweibasischen organischen Säuren erfolgt dieser Uebergang durch einfache Aufnahme von Wasser, z. B.



Bernsteinsäureanhydrid

Bernsteinsäure

Bei den einbasischen Säuren in der Art, dass 1 Mol. Anhydrid sich mit 1 Mol. Wasser in 2 Mol. Säure spaltet:



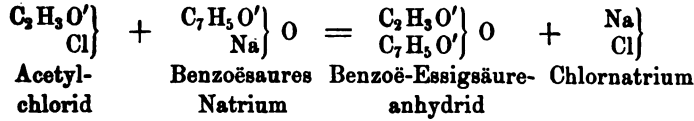
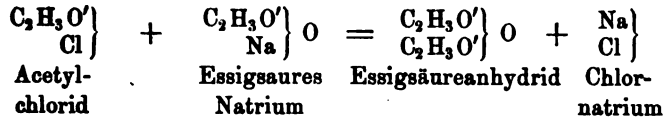
Essigsäureanhydrid

1 Mol. Essigsäure 1 Mol. Essigsäure

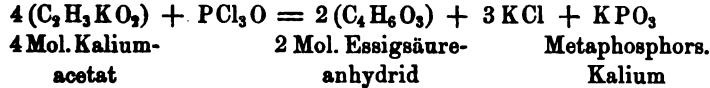
Bildungs-
weisen.

Die wichtigeren Bildungsweisen der Anhydride sind folgende:

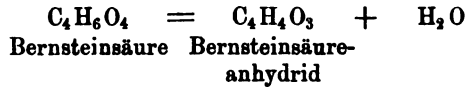
1. Man erhält die Anhydride einbasischer Säuren, wenn man die Chloride der Säureradical auf das Natriumsalz derselben Säure, oder einer anderen einbasischen Säure (gemischte Anhydride) einwirken lässt, z. B.



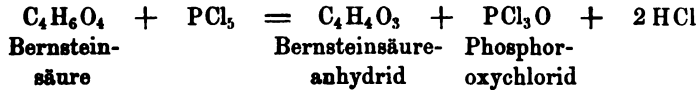
2. Indem man auf die Salze der betreffenden Säuren Phosphoroxchlorid: PCl_3O , einwirken lässt, z. B.



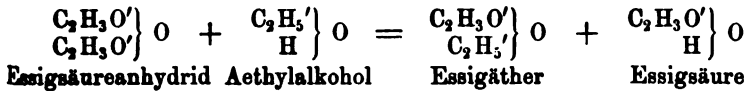
3. Die Anhydride mehrbasischer Säuren erhält man durch Erhitzen der Säurehydrate für sich, oder mit Phosphorsäureanhydrid:



4. Ebenso aber auch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Säuren:



Die Anhydride der fetten Säuren sind flüssig oder fest, ebenso wie die entsprechenden Säuren selbst; die flüssigen lassen sich unzersetzt destilliren, allein ihr Siedepunkt liegt durchschnittlich höher, wie jener der Säuren; der Schmelzpunkt der festen dagegen scheint tiefer zu liegen; in Alkohol und Aether sind sie löslich, unlöslich dagegen in Wasser, mit welchem längere Zeit in Berührung oder gekocht, sie in 2 Mol. der entsprechenden Säuren übergehen (siehe oben). Gegenwart von Alkalien beschleunigt diese Umwandlung. Mit Alkoholen erwärmt, verwandeln sie sich, der Zerlegung durch Wasser vollkommen analog, in 1 Mol. eines Esters und 1 Mol. Säure. Z. B.



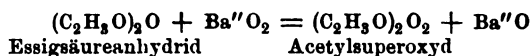
Die bis nun mehr oder weniger gekannten Anhydride der fetten Säuren sind folgende:

Essigsäureanhydrid, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$.

Der Essigsäure nicht unähnlich riechende, wasserhelle Flüssigkeit von 1.073 specif. Gew. und 138° Siedpunkt. Wird am besten durch Einwir-

kung von Acetylchlorid auf essigsäures Natrium dargestellt. Behandelt man es mit Barymsuperoxyd, so erhält man eine sehr merkwürdige, sich wie ein Superoxyd verhaltende Verbindung:

Acetylsuperoxyd: $(C_2 H_3 O)_2 O_2$, nach der Formelgleichung:



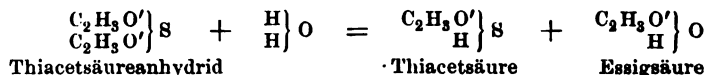
Acetyl-
superoxyd.

Zähe Flüssigkeit von stechendem Geschmack, beim Erwärmen unter Zertrümmerung der Gefäße explodirend. Wirkt als energisches Oxydationsmittel, entfärbt Indigo, scheidet Jod aus Jodkalium aus, und verwandelt gelbes Blutlaugensalz in rothes. Kann auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Barymsuperoxyd erhalten werden.

Durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Essigsäureanhydrid, oder auf Essigsäure erhält man eine Verbindung, die als ein intermediäres Anhydrid von Kieselsäure und Essigsäure betrachtet werden kann: $SiO_4(C_2 H_3 O)_4$. Weisse krystallinische Masse, sich mit Wasser in gallertige Kieselsäure und Essigsäure zersetzend.

Thiacet-
säure-
anhydrid.

Thiacetsäureanhydrid: $(C_2 H_3 O)_2 S$, wird bei der Destillation von Essigsäureanhydrid mit Phosphorpentasulfid erhalten. Es ist eine bei 121° siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser gekocht, sich in Essigsäure und Thiacetsäure spaltet:



Propion-
säure-
anhydrid.

Propionsäureanhydrid, $(C_3 H_5 O)_2 O$,

farblose, mit Wasser nicht mischbare, der Baldrianwurzel ähnlich riechende Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, bei 165° siedend.

Butter-
säure-
anhydrid.

Buttersäureanhydrid, $(C_4 H_7 O)_2 O$,

wahrscheinlich aus Gährungsbuttersäure dargestellt, dem Buttersäureäther ähnlich riechende, bei etwa 190° siedende Flüssigkeit von 0.978 specif. Gew. bei 12.5° .

Valerian-
säure-
anhydrid.

Valeriansäureanhydrid, $(C_5 H_9 O)_2 O$,

nach Aepfeln riechendes, bei 215° etwa siedendes, aber bei der Destillation sich partiell zersetzendes Liquidum von 0.934 specif. Gew. bei $+15^{\circ}$,

Capron-
säure-
anhydrid.

Capronsäureanhydrid, $(C_6 H_{11} O)_2 O$,

farbloses Oel, von der Capronsäure ähnlichem Geruch; geht an feuchter Luft sehr leicht in die Säure über.

Oenanthylsäureanhydrid, (C₇H₁₃O)₂O,

ölige, in der Kälte nach ranziger Butter, beim Erwärmen aromatisch riechende Flüssigkeit von 0.92 specif. Gew. bei + 11°.

Oenanthyl-
säure-
anhydrid.

Caprylsäureanhydrid, (C₈H₁₅O)₂O,

widerlich riechendes Oel, unter 0° schmelzend, bei etwa 290° siedend.

Capryl-
säure-
anhydrid.

Pelargonsäureanhydrid, (C₉H₁₇O)₂O,

unter + 5° fest, über dieser Temperatur flüssig.

Pelargon-
säure-
anhydrid.

Die Anhydride der kohlenstoffreicheren Säuren sind nicht, oder nur sehr wenig gekannt; die Isomerien aber überhaupt bei den Anhydriden nicht verfolgt.

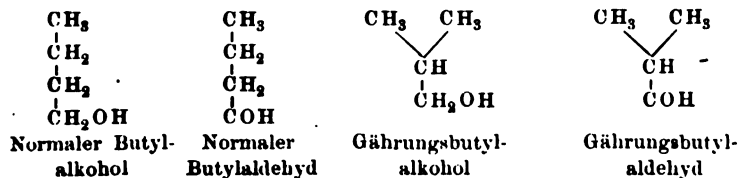
c. A l d e h y d e.

Allgemeiner
Begriff.

Bereits S. 69 wurde gezeigt, dass der Uebergang der primären Alkohole in die correspondirenden Säuren mit einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen kein unmittelbarer sei, indem unter der Einwirkung des Sauerstoffs zunächst zwei Atome Wasserstoff zu Wasser oxydirt werden und als solches austreten, wodurch intermediäre Producte entstehen, die unter der weiteren Einwirkung des oxydirenden Agens ein Atom Sauerstoff fixiren, und dadurch in Säuren übergehen. Diese intermediären Oxydationsproducte der primären Alkohole sind die Aldehyde.

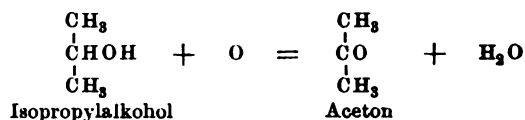
Hieraus ergibt sich die chemische Zusammensetzung der Aldehyde ohne Weiteres. Aldehyde sind primäre Alkohole minus 2 At. Wasserstoff (daher der Name von Alcohol dehydrogenatus). Vom Standpunkte der Theorie der Atomverkettung entstehen die Aldehyde aus den correspondirenden primären Alkoholen, indem aus der die letzteren charakterisirenden Atomgruppe: CH₂OH 2 At. Wasserstoff ohne Ersatz austreten; die Aldehyde enthalten daher die sie charakterisirende Atomgruppe COH.

Es ist weiterhin klar, dass isomeren primären Alkoholen isomere Aldehyde entsprechen müssen; z. B.



secundäre
d. tertiäre
kohole
fern keine
dehyde.

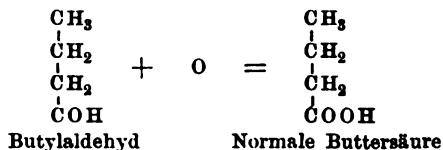
Nicht minder einleuchtend ist es, dass secundäre und tertiäre Alkohole, da sie die Gruppe CH_2OH nicht enthalten, auch keine Aldehyde liefern können. Treten aus den secundären Alkoholen, welche die Atomgruppe $CHOH$ enthalten (s. S. 72), unter der Einwirkung oxydirender Agentien 2 At. Wasserstoff aus, so entstehen sogenannte Ketone; z. B.



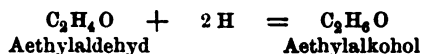
Die Aldehyde, meist flüchtige und flüssige Körper, sind vorzugsweise durch folgende Eigenschaften charakterisirt:

gen-
haften.

1. Alle Aldehyde gehen unter der Einwirkung des Sauerstoffs mehr oder weniger rasch, zuweilen schon einfach in Berührung mit Luft unter Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in die correspondirenden Säuren über, von welchen sie sich durch einen Mindergehalt von 1 At. Sauerstoff unterscheiden; die Atomgruppe COH verwandelt sich dabei in die Carboxylgruppe $COOH$ oder CO_2H ; dabei nehmen sie, ursprünglich ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, saure Reaction an. Z. B.

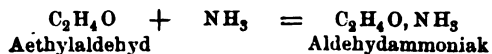


2. Vermöge ihrer ausgesprochenen Neigung, durch Aufnahme von Sauerstoff in Säuren überzugehen, wirken sie stark reducirend auf die Auflösungen der Metalloxyde, und scheiden bei gelindem Erwärmen aus Silberlösungen metallisches Silber in Gestalt schöner, an die Glaswand sich anlegender Silberspiegel aus.
3. Mit Kali erwärmt, verharzen sie (Aldehydharze), geben aber auch wohl das Kaliumsalz der entsprechenden Säure, unter Entwicklung von Wasserstoffgas.
4. Durch Wasserstoff *in statu nascendi*, z. B. durch Natriumamalgam, werden sie in die entsprechenden Alkohole zurückverwandelt; z. B.



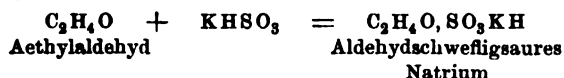
dabei wird die Atomgruppe COH in die Atomgruppe CH_2OH zurückverwandelt.

5. Mit Ammoniak verbinden sich die meisten Aldehyde direct zu krystallisirbaren Verbindungen (Aldehyd-Ammoniak); z. B.



Aehnliche Verbindungen gehen sie mit Amidon und mit Urethanen (Carbaminsäureäthern) (s. w. unten) ein. Die Bildung der letzteren Verbindungen geschieht jederzeit so, dass 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Urethan unter Austritt von 1 Mol. Wasser den neuen Körper liefert.

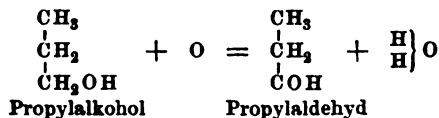
6. Mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen erhitzt, liefern die Aldehyde zum Theil ausgezeichnete Farbstoffe.
7. Sie verbinden sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirbaren eigenthümlichen ihrer Constitution nach noch nicht völlig aufgeklärten Verbindungen: den sogenannten aldehydschwefligsauren Salzen, die sehr leicht zersetzbar sind, und bei der Destillation mit Natriumcarbonat wieder das ursprüngliche Aldehyd liefern:



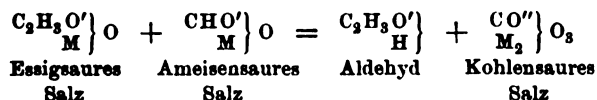
8. Die Aldehyde endlich haben grosse Neigung entweder von selbst, oder durch die Einwirkung nicht selten sehr geringer Mengen bisher in unerklärter Weise wirkender, anderer Körper sich zu polymerisiren, d. h. in Verbindungen von gleicher empirischer Zusammensetzung, aber verdoppeltem oder vervielfachtem Moleculargewicht überzugehen.

Die theoretisch wichtigen Bildungsweisen der Aldehyde sind nachstehende:

1. Vorsichtige, innerhalb bestimmter Grenzen gehaltene Oxydation vermittelst Platinmohr, Platinschwamm, Kohle, oder durch Oxydationsgemische von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, oder von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure; endlich Oxydation der stark mit Wasser verdünnten Alkohole an der Luft bei unvollständigem Luftzutritte. In allen diesen Fällen treten 2 Atome Wasserstoff des Alkohols als Wasser aus; z. B.



2. Man unterwirft ein Gemenge gleicher Molecüle von einem Salz der betreffenden Säure, und dem entsprechenden Ameisensauren Salze der trockenen Destillation; wenn wir mit M ein beliebiges einwerthiges Metall bezeichnen, nach dem typischen Reactionsschema:



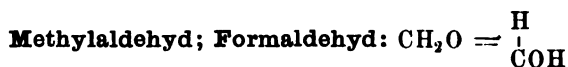
1 kann
ch eine
he von
ctionen
den
ren zu
Aldehy-
und von
en zu
Alkohol-
gelan-

Dieses Verhalten ist deshalb theoretisch sehr wichtig, weil es uns in den Stand setzt, von den Säuren zurück zu den Aldehyden, und von diesen zu den Alkoholen zu gelangen. So stellte man aus der als normal erkannten Gährungsbuttersäure auf diesem Wege den bis dahin unbekannt normalen Butylalkohol, und in analoger Weise den normalen Amylalkohol dar. Indem man ferner die Säuren auf dem angegebenen Wege in die Aldehyde, diese durch Wasserstoff *in statu nascendi* in die Alkohole überführt, aus den letzteren die entsprechenden Jodide darstellt, diese durch Kochen mit Cyankalium in die Cyanide, und letztere endlich durch Kochen mit Kali in kohlenstoffreichere Säuren verwandelt, gelingt es von den kohlenstoffärmeren zu den kohlenstoffreicheren Säuren der Reihe aufzusteigen.

lehyde
fetten
ren.

Die Aldehyde der flüssigen fetten Säuren sind ebenfalls flüssig, jene der eigentlich fetten Säuren, soweit man sie kennt, ebenfalls fest; die kohlenstoffärmeren Glieder der Reihe sind sehr flüchtig und haben durchschnittlich niedrigere Siedepunkte, wie die entsprechenden Alkohole, und die entsprechenden Säuren; sämmtliche sind völlig neutral, leichter wie Wasser, die meisten derselben in Wasser nicht oder wenig löslich. Ihr sonstiges Verhalten ist das der Aldehyde überhaupt.

thyl-
dehyd.



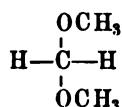
amethyl-
dehyd und
thylsulf-
dehyd.

Farbloses, stechend riechendes Gas, Augen und Nase heftig reizend, an der Luft sich rasch zu Ameisensäure oxydierend. Die Lösung des Methylaldehyds in Amylalkohol absorbiert ebenfalls rasch Sauerstoff und scheidet aus Silberlösungen metallisches Silber als Silber Spiegel aus. Abgedampft, hinterlässt diese Lösung eine polymere Modification: Paramethylaldehyd: $C_3H_6O_3$, eine weisse krystallinische Masse, bereits unter 100° sublimierend, aber in verschlossenen Gefässen bei 152° schmelzend. Bei noch höherer Temperatur beginnt das Paramethylaldehyd zu siedend und geht dabei wieder in 3 Mol. des gewöhnlichen Methylaldehyds über. Methylaldehyd verwandelt sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Methylsulfaldehyd: $C_2H_4S_2$, demnach trimoleculares Paramethylaldehyd, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Feine, bei 218° schmelzende, nadelförmige Krystalle, ohne Zersetzung flüchtig, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

7.

Die Bildungsweisen des Methylaldehyds sind mehrfache. Man erhält ihn durch Oxydation des Methylalkohols, indem man die Dämpfe des letzteren, gemengt mit Luft über eine glühende Platindrahtspirale leitet. Bildet sich aber auch bei der trockenen Destillation des ameisensauren Calciums, des glykolsauren Calciums, bei der Behandlung von Methyljodid mit Silberoxyd und wie es scheint, durch die Einwirkung des Funkenstroms auf ein Gemenge von Wasserstoffgas und Kohlensäure: $CO_2 + 4H = CH_2O + H_2O$.

Methylal, $C_3H_8O_2 = CH_2O(CH_3)_2O$, bildet sich bei der Oxydation des Methylalkohols mit Braunstein und Schwefelsäure. Angenehm riechende Flüssigkeit von $+ 42^\circ$ Siedpunkt und 0.855 specif. Gew. bei $+ 18^\circ$, in 3 Thl. Wasser löslich. Seine Constitution ist jedenfalls jener des Dimethylacetals (S. 201) entsprechend; es ist Dimethylformal, demnach



Aethylaldehyd; Acetaldehyd: $C_2H_4O = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ COH \end{array}$

Aethyl-
aldehyd.

Bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem, zum Husten reizenden Geruch und 0.807 specif. Gew. bei 0° . Sehr flüchtig, siedet bei $+ 21.8^\circ$ und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, oxydirt sich aber in Berührung mit Luft sehr rasch zu Essigsäure. Scheidet aus Silberlösungen Silber Spiegel aus, verharzt beim Erwärmen mit Alkalien, und geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Aethylalkohol über. Spuren von Salzsäure, schwefliger Säure, Schwefelsäure, Chlorzink, auch von Carbonylchlorür: $COCl_2$, verwandeln den Aethylaldehyd in zwei polymere Modificationen:

Paraldehyd: $C_6H_{12}O_3$ (3 Mol. Aldehyd verdichtet), eine farblose, unter $+ 10^\circ$ krystallinisch erstarrende, und bei 124° siedende Flüssigkeit von 0.989 specif. Gew. bei $+ 15^\circ$. In warmem Wasser weniger löslich wie in kaltem. Entsteht aus dem Aldehyd unter Einwirkung obiger Agentien bei gewöhnlicher Temperatur.

Paraldehyd
und
Metaldehyd

Metaldehyd entsteht bei der Einwirkung obiger Körper auf Aldehyd bei einer Temperatur unter 0° . Feine weisse Nadeln, unlöslich in Wasser, und wenig löslich in den anderen indifferenten Lösungsmitteln. Sublimirt bei raschem Erhitzen, geht aber beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren wieder vollständig in gewöhnlichen Aldehyd über. Beide polymere Modificationen verwandeln sich auch bei der Destillation mit wenig Schwefelsäure wieder vollständig in gewöhnlichen Aldehyd, und liefern mit Phosphorchlorid behandelt, Aethylidenchlorid (s. w. unten). Die Moleculargröße des Metaldehyds ist unbekannt.

Durch wasserentziehende Mittel geht der gewöhnliche Aldehyd sehr rasch in Crotonaldehyd über (vergl. weiter unten). Auch durch Einwirkung von Natrium und von Zink auf Aldehyd entstehen Condensationsproducte desselben. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Aldehyd und Wasser in niedriger Temperatur entsteht das dem Aldehyd polymere Aldehyd der Betaoxybuttersäure: $C_4H_8O_2$ (vergl. weiter unten).

Aethylaldehyd ist (neben Metaldehyd) in grosser Menge in dem bei der Spiritusdestillation erhaltenen sogenannten „Vorlaufe“ (die flüchtigen Bestandtheile des Rohrschneidens) enthalten. Er entsteht zunächst

Vorkommen
u. Bildung

durch vorsichtige Oxydation des Aethylalkohols, bei der Verbrennung desselben oder des Aethers bei ungenügendem Luftzutritte, bei der Destillation eines Gemenges von essigsäurem und Ameisensäurem Calcium; ausserdem aber bei der Behandlung zahlreicher anderer organischer Verbindungen mit Oxydationsmitteln, oder einfach beim Erhitzen derselben für sich.

Herstellung
des reinen
in dem
Küflichen:

Aus dem jetzt in den Handel kommenden rohen Aldehyd erhält man denselben leicht rein, indem man ihn bei sehr guter Abkühlung rectificirt, das Destillat durch Chlorcalcium entwässert, dann abermals destillirt, das Destillat mit dem gleichen Volum wasserfreien Aethers mischt, und mit trockenem Ammoniakgas sättigt. Die bald in Krystallen sich ausscheidende Ammoniakverbindung (Aldehyd-Ammoniak) liefert mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Wasserbade destillirt, reinen Aldehyd, der durch abermalige Rectification über Chlorcalcium völlig entwässert wird. — Oder man übergiesst 3 Gewthe. Kaliumdichromat, welche sich in einem stark erkalteten Destillationsgefässe befinden, mit einem ebenfalls erkaltetem Gemisch von 2 Gewthln. Alkohol, 4 Gewthln. Schwefelsäure und 12 Gewthln. Wasser, und entfernt das Destillationsgefäss aus der Kältemischung, wobei die Einwirkung alsbald beginnt; man destillirt am aufsteigenden Kühler, der auf etwa 50° erwärmt wird, und fängt die im Kühler nicht verdichteten Dämpfe in Aether auf. Die so erhaltene ätherische Lösung wird wie oben mit Ammoniak behandelt, und aus der Ammoniakverbindung durch verdünnte Schwefelsäure der reine Aldehyd abgeschieden.

aus Alkohol.

Verbindungen des Aethylaldehyds.

Aldehyd-
ammoniak.

Aldehyd-Ammoniak: C_2H_4O, NH_3 . Glänzende, farblose, rhomboëdrische, eigenthümlich riechende Krystalle, welche zwischen + 70 und 80° schmelzen und in höherer Temperatur sich verflüchtigen. Löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Bei längerem Aufbewahren zersetzen sie sich unter Bräunung; dabei entstehen amorphe basische Verbindungen; ebenso beim Erwärmen des Aldehyd-Ammoniaks mit Weingeist. Beim Erwärmen mit Säuren geht das Aldehyd-Ammoniak wieder in Aldehyd über.

Wird durch Behandlung einer ätherischen Lösung von Aldehyd mit trockenem Ammoniakgas erhalten (s. oben). Leitet man in die weingeistige Lösung des Aldehyd-Ammoniaks schwefligsaures Gas bis zur Sättigung ein, so bildet sich

Schweflig-
sures
Aldehyd-
ammoniak.

Schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak, C_2H_4O, NH_3, SO_2 , kleine in Wasser leicht lösliche Nadeln. Eine ähnliche Verbindung: schwefligsaures Aldehyd-Natrium: C_2H_4O, SO_2, KH , entsteht beim Schütteln von Aethylaldehyd mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium.

Di-
d.

Diacetylaldehyd (Essigsäure-Aldehyd), $C_2H_4O, (C_4H_6O_3)_2$, bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aldehyd durch directe Vereinigung sich bildend, ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare bei 169° siedende Flüssigkeit.

Cyan-
wasserstoff-
aldehyd.

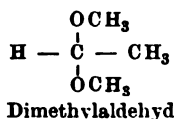
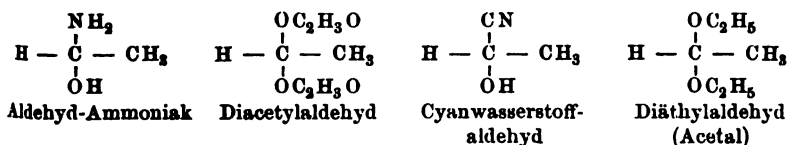
Cyanwasserstoffaldehyd, C_2H_4O, CNH , bildet sich ebenfalls durch directe Vereinigung von Blausäure (Cyanwasserstoff) mit Aldehyd.

Farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 183° siedende Flüssigkeit, welche aber bei dieser Temperatur partiell in ihre Componenten zerfällt.

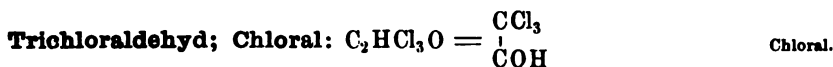
Dimethylaldehyd (Dimethylacetal), C_2H_4O , $(CH_3)_2O$, in rohem Holzgeist enthalten, bildet sich bei der Einwirkung eines Oxydationsgemisches von Braunstein und Schwefelsäure auf ein Gemenge von Methyl- und Aethylalkohol, sowie beim Erhitzen von Aldehyd und Methylalkohol auf 100°. Bei + 64° siedende Flüssigkeit. Dimethylaldehyd.

Diäthylaldehyd (Acetal), C_2H_4O , $(C_2H_5)_2O$, ist im Rohspiritus enthalten, bildet sich bei der Oxydation des Weingeistes durch verschiedene oxydirende Agentien, und wird direct durch Erhitzen eines Gemenges von Aldehyd und Aethylalkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhalten. Bei 105° siedendes alkoholisch-riechendes Liquidum, in Wasser wenig löslich. Geht in Berührung mit Platinmohr und Luft in Aldehyd über: $C_6H_{14}O_2 - 2H + O = 3(C_2H_4O)$. Diäthylaldehyd.

Die wahrscheinliche Structur dieser Verbindungen lässt sich durch nachstehende Formeln ausdrücken:



Substitutionsderivate des Aethylaldehyds. Durch Einwirkung von Chlor, Brom und von Schwefelwasserstoff auf Aethylaldehyd, oder auch wohl auf Aethylalkohol entstehen zahlreiche Derivate, von welchen einige von besonderem Interesse sind.

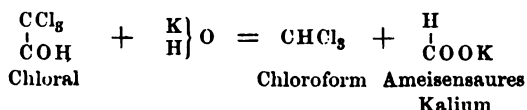


Farblose Flüssigkeit von penetrantem, die Nerven angreifendem Geruch, 1.052 specif. Gew., bei 94.4° siedend. Verwandelt sich beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen in eine feste polymere Modification, welche durch Erhitzen auf 180° wieder in gewöhnliches Chloral übergeht. Verbindet sich mit wenig Wasser in Berührung sofort zu

Chloralhydrat: C_2HCl_3O, H_2O , weisse, dem Chloral selbst ähnlich, aber weniger penetrant riechende Krystalle, bei + 46° schmelzend und bei 98 bis 99° siedend. Doch weichen die Angaben über seinen Siedepunkt nicht unbeträchtlich ab. Das Chloralhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich, und zerfällt durch concentrirte Schwefelsäure wieder in Chloral und Wasser. Chloralhydrat.

Chloral-
alkoholat.

Auch mit Alkohol vereinigt das Chloral sich zu einer krystallisirenden Verbindung: dem Chloralalkoholat, C_2HCl_3O , C_2H_6O , welches bei $+56$ bis 57° schmilzt und bei 115° bis 117° siedet. Das Chloral vereinigt sich endlich, so wie der Aldehyd selbst, mit Ammoniak, sauren schwefligsauren Alkalien und mit Amidon (s. unten). Mit Cyanwasserstoff verbindet es sich zu Cyanchloralhydrat, welches beim Erwärmen in Chloroform, Ameisensäure und Blausäure zerfällt. Durch Einwirkung von Blausäure und rauchender Salzsäure auf Chloralhydrat entsteht Trichlormilchsäure, $C_3H_3Cl_3O_3$. Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert es Trichloressigsäure, als deren Aldehyd es betrachtet werden kann, und spaltet sich beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien in Chloroform und Ameisensäure:

Chloral
spaltet sich
beim Er-
wärmen mit
Alkalien in
Chloroform
u. Ameisen-
säure.

In saurer Lösung mit Wasserstoff *in statu nascendi* behandelt, geht Chloral mit Leichtigkeit wieder in Aldehyd über. Durch Einwirkung von Eisessig auf Chloral entsteht eine krystallinische Masse, von der Zusammensetzung des Chloralhydrats, welche aber bereits bei 80° schmilzt (isomeres Chloral); derselbe Körper scheint sich als eines der Producte der Einwirkung von Trimethylamin auf Chloral zu bilden.

Darstellung
und Anwen-
dung.

Das Chloral lässt sich direct durch Einwirkung von Chlor auf Aethylaldehyd (bei Gegenwart von Wasser und Salzsäure) erhalten; wird aber zweckmässiger durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Aethylalkohol, so lange es noch absorbirt wird und Salzsäure entweicht, dargestellt. Der Inhalt des Gefässes erstarrt nach vollendeter Einwirkung meist zu einer Krystallmasse von Chloralhydrat, welche bei 0° rasch abgepresst, und mit etwas Kreide der Destillation unterworfen wird. Der Vorschriften zur Darstellung des Chlorals und Chloralhydrats sind übrigens sehr viele. Bei der Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol entstehen häufig direct Chloralalkoholat, und als Nebenproducte Aethylchlorid und andere gechlorte Körper.

Wirkt
schlafbrin-
gend.

Das Chloralhydrat ist ein gegenwärtig sehr häufig angewendetes wirksames Heilmittel, welches mehrstündigen ruhigen Schlaf ohne üble Nachwirkungen hervorruft. Diese seine Wirkung wird kaum mit Unrecht darauf zurückgeführt, dass es in dem alkalisch reagirenden Blute eine ähnliche Zersetzung erleidet, wie durch wässrige Alkalien, mithin in Chloroform und Ameisensäure zerfällt. Diese Umsetzung durch wässrige Alkalien hat den Vorschlag, es als Heilmittel anzuwenden, in der That veranlasst. Hier ist noch hervorzuheben, dass für Chloralhydrat Chloralalkoholat zuweilen in den Handel gebracht wird, dessen physiologische Wirkungen von denen des Chloralhydrats verschieden zu sein scheinen.

Von weiteren Haloidsstitutionsderivaten des Aldehyds sind dargestellt: Dichloraldehyd, $C_2H_2Cl_2O$, Dibromaldehyd, $C_2H_2Br_2O$, Tribromaldehyd (Bromal), C_2HBr_3O , dem Chloral in jeder Hinsicht gleichend, Dichloracetal, CH_2Cl_2O , $(C_2H_5)_2O$, und Trichloracetal, $CHCl_3O$, $(C_2H_5)_2O$. Die beiden letztgenannten Derivate entstehen ebenfalls bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol. Bromal vereinigt sich mit Blausäure zu Bromalecyanhydrat, C_2HBr_3O , HCN, welche Verbindung durch Salzsäure zersetzt Tribrommilchsäure, $C_3H_3Br_3O_3$ liefert.

Sulfaldehyd, $C_6H_{12}S_3$, eine trimoleculare Verbindung, entstanden durch Verdichtung dreier Molecüle Aldehyd, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, $(CH_3.CSH)_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf stark erwärmten Aldehyd. Es scheidet sich dabei ein schweres, lauchartig riechendes Oel, eine Verbindung von Aldehyd mit dem eigentlichen monomolecularen Sulfaldehyd: C_2H_4O , C_3H_4S , ab, welches bei der Zersetzung mit Säuren sich polymerisirt, und den trimolecularen Sulfaldehyd liefert. Weisse, lauchartig riechende, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, bereits bei $+45^0$ sublimirend.

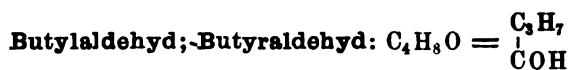
Thialdin, $C_6H_{13}NS_2$, entsteht, wenn eine wässrige Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird: $3(C_2H_4O, NH_3) + 3H_2S = C_6H_{13}NS_2 + (NH_4)_2S + 3H_2O$. Farblose, glänzende, bei $+42^0$ schmelzende Krystalle, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren zu krystallisirenden Salzen und zerfällt, mit salpetersaurem Silber erwärmt, in Aldehyd, Ammoniak und Schwefelsilber. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak entsteht das dem Thialdin in allen Stücken ähnliche Selenaldin, $C_6H_{13}NSe_2$; durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff eine krystallisirende Verbindung: Carbothialdin, $C_5H_{10}N_2S_2$, welche schwach basische Eigenschaften zeigt. Ueber die Constitution dieser Verbindungen lässt sich vorläufig nichts Bestimmtes aussagen.



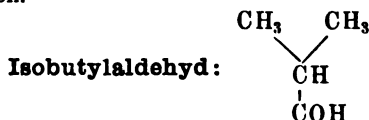
Propylaldehyd.

Dem Aethylaldehyd sehr ähnliche, erstickend riechende Flüssigkeit von 0.8327 specif. Gew. bei 0^0 und bei 48.77^0 siedend. Geht in Berührung mit Luft sehr leicht in Propionsäure über. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels, liefert aber, wie es scheint, mit doppelt-schwefligsaurem Natrium keine krystallisirende Verbindung.

Wird durch Behandlung von Gährungspropylalkohol mit einem Oxydationsgemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, oder durch Destillation eines Gemenges von propionsaurem und ameisensaurem Calcium erhalten.

Butyl-
aldehyd.

Farblose, erstickend riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, bei etwa 75° siedend. Löst sich in 27 Theilen Wasser und reducirt Silberlösungen. Liefert mit doppelt-schwefligsauren Salzen, wie es scheint, keine krystallisirende Verbindung, und geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in normalen Butylalkohol über. Wurde durch Destillation eines Gemenges von normalem buttersaurem und ameisensaurem Calcium erhalten.

Isobutyl-
aldehyd.

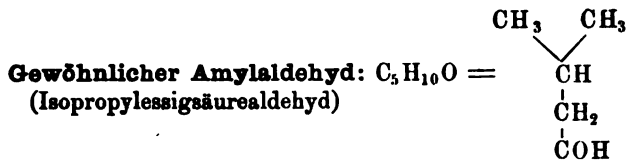
durch vorsichtig geleitete Oxydation von Gährungsbutylalkohol erhalten, ist eine stark lichtbrechende, bei 61° siedende, stechend riechende Flüssigkeit von 0.8226 specif. Gew. bei 0°. Giebt mit Ammoniak eine schwierig krystallisirbare Verbindung, vereinigt sich aber mit Natriumbisulfit zu einer leicht krystallisirenden Doppelverbindung. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung der Ammoniakverbindung erhält man Isobutyraldin, $C_{12}H_{22}NS_2$, durch Behandlung des Aldehyds mit Schwefelkohlenstoff Carboisobutyraldin, $C_9H_{18}N_2S_2$. Beide Derivate sind sehr unvollkommen gekannt. Geht durch Oxydation sehr leicht in Isobuttersäure über.

Paraiso-
butyl-
aldehyd.

Das Isobutylaldehyd verwandelt sich unter der Einwirkung des Chlors unter gewissen Bedingungen in das polymere trimoleculare Paraisobutylaldehyd: $C_{12}H_{24}O_3$, feine seideglänzende, bei + 59 bis 60° schmelzende, sublimirbare Nadeln, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Amylalde-
hyd (norma-
ler).

Dieser dem normalen Amylalkohol (vergl. S. 140) und der normalen Valeriansäure entsprechende Aldehyd, stellt durch Destillation eines Gemenges von normalem valeriansaurem und ameisensaurem Calcium erhalten, ein unangenehm riechendes, bei etwa 102° siedendes Liquidum dar, ist wenig löslich in Wasser, verwandelt sich durch Oxydation in normale Valeriansäure, durch Wasserstoff *in statu nascendi* in normalen Amylalkohol, und vereinigt sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einer krystallisirenden Verbindung.

Amylalde-
hyd (ge-
wöhnlicher).

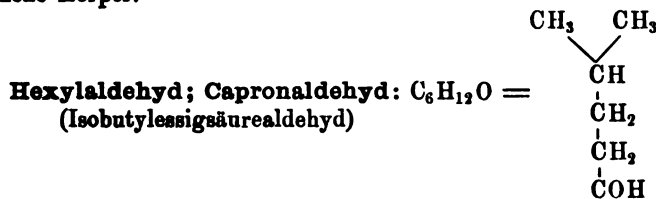
Fruchtartig, gleichzeitig aber erstickend riechende Flüssigkeit von 0.768 specif. Gew. bei $+12.5^\circ$, constant bei 92.5° siedend. Wenig löslich in Wasser; verbindet sich mit Natriumbisulfid zu einer krystallisirenden Verbindung, geht durch Oxydation in gewöhnliche Valeriansäure (Isopropyllessigsäure), durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Gährungsamylalkohol über. Wird durch Oxydation des Gährungsamylalkohols mittelst Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, neben etwas Valeriansäure und valeriansaurem Amyl erhalten.

Von Verbindungen dieses Aldehyds sind dargestellt:

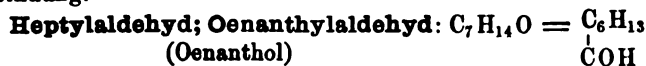
Valeraldehyd-Ammoniak, $C_5H_{10}O, NH_3 + 7 H_2O$, beim Stehen an der Luft und beim Erwärmen sich verflüssigende, in Wasser unlösliche, wenig beständige Krystalle.

Sulfovaleraldehyd, $C_5H_{10}S$, demnach eine monomoleculare Verbindung: schneeweisse astbestähnliche Krystalle, bei $+69^\circ$ schmelzend, ungelich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von unerträglichem, lange haftendem Geruch. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf eine wässrige Lösung von Valeraldehyd erhalten. In analoger Weise ist ein Selenovaleraldehyd dargestellt.

Valeraldin: $C_{15}H_{31}NS_2$ und Carbovaleraldin: $C_{11}H_{22}N_2S_2$, sind dem Thialdin und Carbothialdin homologe, und in analoger Weise gewonnene Körper.

Hexyl-
aldehyd.

Durch Destillation eines Gemenges von gewöhnlichem capronsaurem und Ameisensaurem Calcium gewonnen, unangenehm aromatisch riechende, bei 121° siedende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser, reducirt Silber-salze, geht durch Oxydation in gewöhnliche Capronsäure, durch Wasserstoff *in statu nascendi* in einen primären Hexylalkohol gleicher Structur über. Liefert mit saurem schwefligsaurem Natrium eine krystallisirende Verbindung.

Heptyl-
aldehyd.

Wird neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des Ricinusöles erhalten. Stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0.827 specif.

Gew., bei 154° siedend, in der Kälte krystallinisch erstarrend. Wird an der Luft sauer, und geht durch oxydirende Agentien in Oenanthylsäure über. Liefert mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisierende Verbindungen. In Wasser wenig löslich. Bei der Einwirkung von festen Aetzkali in der Kälte entstehen zwei polymere Oenanthole, ein festes krystallinisches und ein öliges. Bei der Destillation geben beide da gewöhnliche Oenanthylaldehyd neben anderen nicht näher studirten Producten. Seine wahre Aldehydnatur ist übrigens noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Cetylaldehyd.

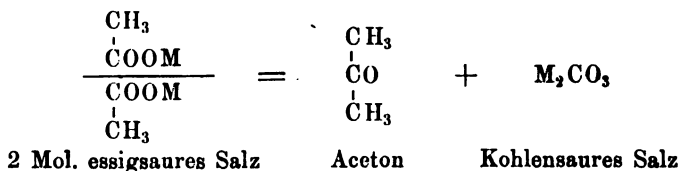


Durch Einwirkung eines Oxydationsgemisches von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure auf Cetylalkohol dargestellt. Farblos Krystalle, bei $+52^\circ$ schmelzend, bei 50° wieder erstarrend. Scheint sich nicht mit Ammoniak und mit Bisulfiten verbinden zu können.

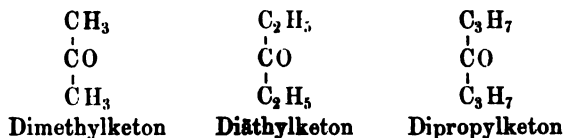
d. Ketone.

Allgemeiner Begriff.

Bei der trockenen Destillation der Calciumsalze der fetten Säuren bilden sich durch Zersetzung derselben Derivate, welche als Ketone oder Acetone bezeichnet werden. Sie entstehen, indem von zwei Moleculen der Säuren zwei Alkoholradicale (Alkoholcomponenten) und ein Carbonyl: CO zu dem Keton vereinigt überdestilliren, während das zweite Carbonyl mit Hydroxylsauerstoff und dem Metall als Kohlensäure Salz im Rückstande bleibt. Z. B.



Es sind demnach die Ketone Atomcomplexe, in welchen das zweiwerthige Carbonyl CO'' zwei einwerthige Kohlenwasserstoffe (Alkoholradicale) zu einem gesättigten Moleculen verankert; z. B.:



Ketone können auch als Aldehyde betrachtet werden, in welchen der Wasserstoff der die Aldehyde charakterisirenden Gruppe COH durch ein einwerthiges Alkoholradical ersetzt ist.

Sind mit dem Carbonyl zwei gleiche Alkoholradicale vereinigt, so heissen die Ketone normale; aber es sind auch Ketone darstellbar, welche zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten, gemischte Ketone: z. B.:



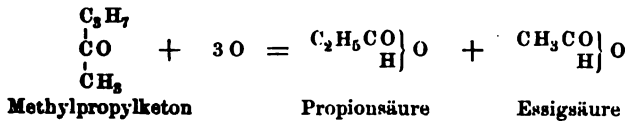
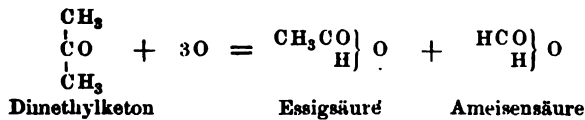
Methyläthylketon Methylpropylketon

Die Ketone sind meist flüchtige, brennbare, aromatisch riechende neutrale Flüssigkeiten, welche in ihrem Verhalten viele Aehnlichkeit mit den Aldehyden zeigen. So verbinden sich viele davon mit doppeltschwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen; sie reduciren aber ammoniakalische Silberlösung nicht, und verhalten sich bei der Oxydation wesentlich verschieden.

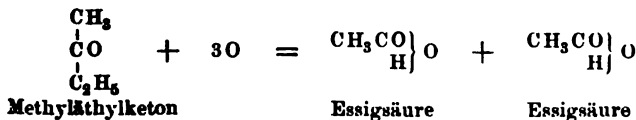
Allgemein
Eigenscha-
ten der K-
tone.

Während nämlich die Aldehyde unter der Einwirkung oxydirender Agentien ein Atom Sauerstoff aufnehmen, und dadurch in Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalte übergehen, liefern die Ketone bei der Oxydation meist zwei Säuren und zwar in der Weise, dass ein Alkoholradical, und zwar bei gemischten Ketonen das mit höherem Kohlenstoffgehalte für sich zu der entsprechenden fetten Säure oxydirt wird, während das andere Alkoholradical mit dem Carbonyl vereinigt bleibt und die entsprechende Säure liefert. Z. B.

Oxydation
gesetz der
Ketone.



Es ist aber auch möglich, dass nach dieser Regel bei dieser Oxydation der Ketone nur eine einzige Säure auftritt; z. B.:



Es gilt dabei als Regel, dass bei der Oxydation eines Ketons der allgemeinen Formel:

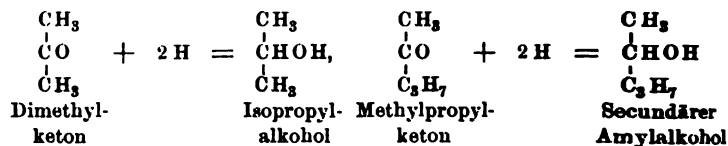


worin R Methyl, Phenyl oder in manchen Fällen auch Aethyl ist, das Radical R mit dem Carbonyl vereinigt bleibt und eine Säure liefert, während das Ra-

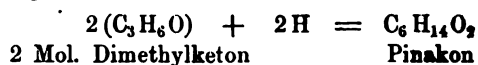
dical R_1 , welches mit dem Carbonyl das Säureradical der zur Darstellung des Ketons verwendeten Säure repräsentirt, für sich weiter oxydirt wird und Producte liefert, welche auf die Constitution der Säure schliessen lassen.

Sie verwandeln sich durch H in *statu nascendi* in secundäre Alkohole.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* gehen die Ketone, indem sich das Carbonyl CO durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in die Atomgruppe CHOH verwandelt, in secundäre Alkohole über; z. B.:



Neben den secundären Alkoholen aber entstehen bei der Einwirkung des Wasserstoffs durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff zu 2 Mol. Keton meist auch sogenannte Pinakone:



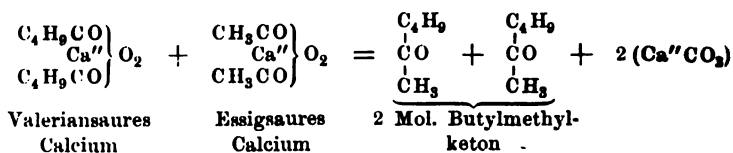
Pinakone.

Die Pinakone, meist feste krystallisirbare Körper, gehen wie die entsprechenden secundären Alkohole durch oxydirende Agentien in die Ketone, aus welchen sie entstanden, über.

Bildungsweisen der Ketone.

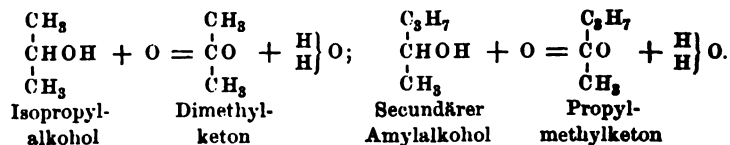
Die wichtigeren Bildungsweisen der Ketone sind nachstehende:

1. Destillation der Calcium- oder Alkalisalze der fetten Säuren, wie oben bereits erläutert wurde. Destillirt man die Salze zweier verschiedener Säuren, so erhält man gemischte Ketone; z. B.:

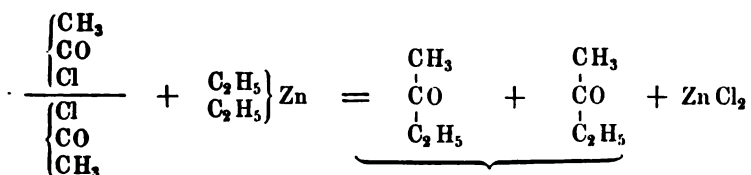


Doch bilden sich auch bei der trockenen Destillation eines und desselben fettsauren Salzes in Folge einer tiefer gehenden Zersetzung zuweilen gemischte Ketone als Nebenproducte.

2. Oxydation der secundären Alkohole durch Oxydationsgemische von Kaliumdichromat und Schwefelsäure; z. B.:

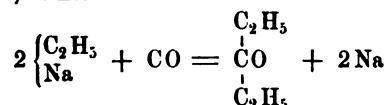


3. Einwirkung der Chlorverbindungen der Säureradical (Säurechloride) auf die Zinkverbindungen der Alkoholradical; z. B.:



2 Mol Acetyl- 1 Mol. Aethyl- 2 Mol. Methyläthylketon
chlorid zink

4. Einwirkung der Natriumverbindungen der Alkoholradicale auf Kohlenoxyd; z. B.:



2 Mol. Aethylnatrium Diäthylketon

Noch ist zu erwähnen, dass neben zahlreichen anderen Producten Ketone bei der trockenen Destillation des Holzes, des Zuckers und vieler anderer organischer Stoffe auftreten.

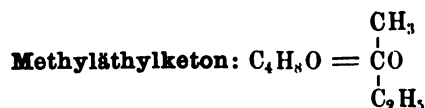
Die besser gekannten Ketone sind nachstehende:



Dünflüssiges Liquidum von aromatischem, erfrischendem Geruch, Aceton.
0814 specif. Gew., bei 58° siedend. Mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Vereint sich mit schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Liefert bei der Oxydation Essigsäure und Ameisensäure, und geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Isopropylalkohol über. Dabei wird ausserdem Pinakon: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, gebildet. Das letztere ist eine krystallinische, bei + 35 bis 38° schmelzende Masse, welche bei 172° siedet. Bei Einwirkung concentrirter Säuren auf Aceton, ebenso aber auch bei der Behandlung mit Alkalien entstehen unter Wasseraustritt condensirtere Verbindungen, so Mesityloxyd, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, Phoron, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, und der aromatische Kohlenwasserstoff Mesitylen, C_9H_{12} . Durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton bilden sich wohl charakterisirte Basen, unter welchen Diacetonamin: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$, Triacetonamin: $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$ und Dehydrotriacetonamin: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ die genauest studirten sind. Alle drei entstehen aus 1 Mol. Ammoniak und 2 oder 3 Mol. Aceton, unter Abscheidung von 1, 2 und 3 Mol. Wasser.

Dimethylketon wird am zweckmässigsten durch trockene Destillation des essigsauren Calciums dargestellt. Im Grossen erhält man es fabrikmässig bei der Anilinfabrikation mittelst Essigsäure und Eisen.

Es sind verschiedene Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate des Acetons dargestellt.

Methyl-
äthylketon.

Farblose, bei 81° siedende, aromatisch riechende Flüssigkeit von 0.8125 specif. Gew. Verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Liefert bei der Oxydation nur Essigsäure. Mit Aceton gemischt und mit Schwefelsäure destillirt giebt es durch Condensation Dimethyläthylbenzol, einen aromatischen Kohlenwasserstoff. Wird durch Oxydation des secundären Butylalkohols (S. 134), bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkäthyl, und bei der Behandlung von Methylacetonkohlenensäureäther mit Kali erhalten.

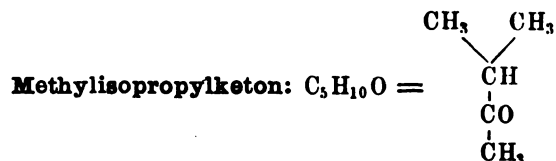


Propion.

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0.82 specif. Gew. bei $+13^\circ$, bei 137.5 bis 139° siedend, unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit Bisulfiten. Geht durch oxydirende Agentien in Propionsäure und Essigsäure über. Wird bei der trockenen Destillation von propionsaurem Calcium, bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Phosgenäther und Aethyljodid, endlich bei der Einwirkung von Propionylchlorid auf Zinkäthyl erhalten.

Methylpro-
pylketon.

Farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum von acetonähnlichem Geruch. Siedet zwischen 99° und 101° . Specif. Gew. 0.8087 bei $+18.5^\circ$. Vereinigt sich mit Bisulfiten zu schön krystallisirenden Doppelverbindungen. Wird durch oxydirende Agentien in Propionsäure und Essigsäure verwandelt, und geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in secundären Amylalkohol über (vergl. S. 141). Bildet sich bei der trockenen Destillation eines Gemenges von gleichen Moleculen essigsäuren und buttersäuren Calciums, und bei der vorsichtigen Oxydation des secundären Amylalkohols. Auch als Nebenproduct bei der trockenen Destillation des buttersäuren Calciums allein.

Methyliso-
propylketon.

Leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und 0.11

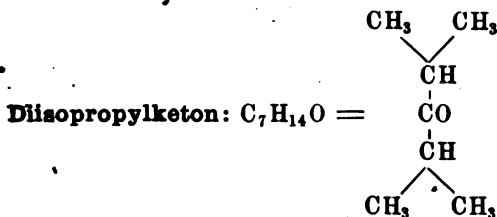
specif. Gew. bei + 15°. Siedet bei 93·5° und verbindet sich nur schwierig mit sauren schwefligsauren Alkalien. Bildet sich bei der Behandlung von dimethylacetonkohlensaurem Aethyl mit Alkalien, und bei der Destillation eines Gemenges von isobuttersaurem und essigsurem Calcium. Liefert bei der Oxydation Essigsäure und Kohlensäure, und mit Wasserstoff *in statu nascendi* Amylenhydrat (Methylisopropylcarbinol).



durch Oxydation des secundären Hexylalkohols (vergl. S. 142) erhaltenes, Methylbutylketon bei 127° siedendes Liquidum von 0·8298 specif. Gew.



stark lichtbrechende aromatisch riechende Flüssigkeit von 0·82 specif. Butyron. Gew. bei + 20°, bei 144° siedend, unlöslich in Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure Buttersäure und Propionsäure. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in secundären Heptylalkohol über, und liefert bei der Behandlung mit starker Salpetersäure Nitropropionsäure. Verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien. Wird als Hauptproduct bei der trockenen Destillation des buttersauren Calciums erhalten.



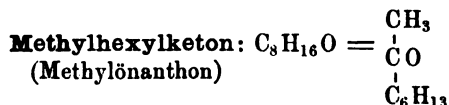
durch trockene Destillation des isobuttersauren Calciums erhaltenes, Disopropylketon. aromatisch riechendes, bei 124 bis 126° siedendes Liquidum von 0·8254 specif. Gew. bei + 17°. Verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien und liefert bei der Oxydation Isobuttersäure, Essigsäure und Kohlensäure; durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in einen secundären Heptylalkohol über.



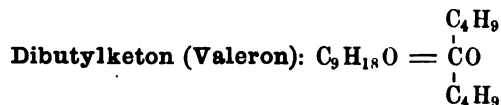
angenehm riechendes Liquidum von 0·8747 specif. Gew. bei + 17°, zwischen Methylisomyketon 143 bis 145° siedend. Verbindet sich mit Sulfiten, liefert bei der Oxy-

dation Valeriansäure und Essigsäure. Entsteht bei der vorsichtig geleiteten Oxydation aus Aethylämyl erhaltener Heptylalkohole, bei der Einwirkung von Capronylchlorid auf Zinkmethyl und von Zinkämyl auf Acetylchlorid.

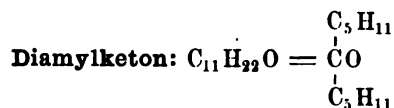
Ein isomeres, aus einem Heptan des Steinöls erhaltenes Keton verhält sich dem obigen vielfach gleich, giebt aber bei der Oxydation nur Essigsäure. Ein drittes Methylämylketon, durch Destillation von essigsäurem und capronsäurem Calcium erhalten, siedet bei 155 bis 156°.



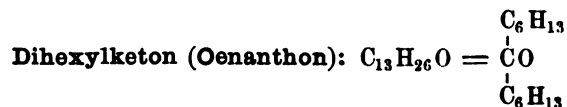
yl-
keton. stark lichtbrechendes, aromatisch riechendes Liquidum von 0·818 specif. Gew. bei 171° siedend. Verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien, und wird bei der trockenen Destillation eines Gemenges von önanthylsäurem und essigsäurem Calcium, bei der Oxydation des secundären Octylalkohols, und als Nebenproduct bei der Destillation des Ricinusöls mit kaustischen Alkalien erhalten.



ron. Farblose, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 181° Siedepunkt und 0·833 specif. Gew. bei +20°. Mit doppeltschwefligsauren Alkalien geht es keine Verbindungen ein. Wird bei der trockenen Destillation von valeriansäurem Calcium erhalten.

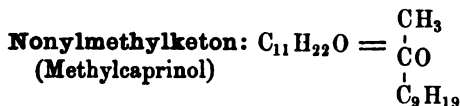


nyl-
n. farbloses, allmählich sich gelblich färbendes Liquidum von nicht unangenehmem Geruch von 0·822 specif. Gew. bei +20° und bei 220 bis 221° siedend. Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure Capronsäure, Oxalsäure und wahrscheinlich Nitrovaleriansäure. Wird bei der Destillation von capronsäurem Calcium erhalten.



---on. Farblose, bei 30° schmelzende Krystallblätter, bei 254° bis 255° siedend. Specif. Gew. des krystallisirten 0·825. Löslich in Alkohol und Aether. Bildet sich bei der trockenen Destillation des önanthylsäuren

Calciums, und bei der Destillation von Oenanthol mit Aetzkalk als Nebenproduct.



Dieses Keton ist deshalb von physiologischem Interesse, weil es den Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles der Gartenraute (*Ruta graveolens*) ausmacht. Farblose, eigenthümlich nach Gartenraute riechende, ölige, stark blau fluorescirende Flüssigkeit von 0·8295 specif. Gew. bei + 18·7 und 225 bis 226° Siedepunkt. Erstarrt bei + 6° zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche erst bei + 15° wieder schmilzt. Liefert bei der Oxydation Pelargonsäure und Essigsäure. Verbindet sich mit Bisulfiten zu krystallinischen Doppelverbindungen. Wird künstlich durch trockene Destillation eines Gemenges von caprinsäurem und essigsäurem Calcium dargestellt. Auch durch Rectification des in den Handel kommenden natürlichen Rautenöls kann es leicht rein erhalten werden.

Nonyl-
methyl-
ton.
I
tenöl.

e. Säurechloride, Bromide und Jodide.

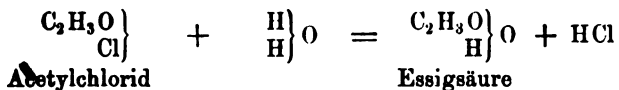
Durch Behandlung der fetten Säuren und ihrer Salze mit Phosphorchlorid, Phosphoroxychlorid, oder mit Phosphorchlorür tritt aus den Säuren die Hydroxylgruppe OH (oder in den Salzen OM) aus, und wird durch Chlor ersetzt. Die so entstandenen Verbindungen erscheinen demgemäss als die Chloride der Säurereste oder Säureradiale, und in diesem Sinne analog den Chloriden der Alkoholradicale: den sogenannten Haloidäthern, mit welchen sie, im Gegensatze zu den Chlorsubstitutionsderivaten, in welchen intraradicaler Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, auch darin vollkommen übereinstimmen, dass in ihnen das Chlor ebenso leicht wie in den Chlormetallen durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar ist, und sich überhaupt leicht wieder gegen andere Atomgruppen austauschen lässt.

Allgem.
Begriff.

Diesen Chloriden entsprechen in analoger Weise darstellbare, aber weniger genau studirte Bromide und Jodide.

Die Säurechloride sind schwach rauchende, stechend und erstickend riechende, destillirbare Flüssigkeiten, welche meist schon in Berührung mit Wasser sofort unter starker Erhitzung derart zersetzt werden, dass sich Salzsäure entwickelt, und die ursprüngliche Säure regenerirt wird; z. B.:

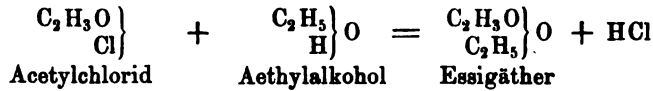
Eigensch.
ten.



Noch rascher werden sie durch Alkalien zersetzt, in welchem Falle natürlich ein Salz der Säure entsteht.

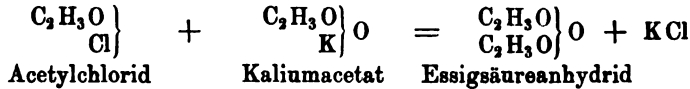
Sie liefern bei der Einwirkung von Alkoholen zusammengesetzte Aether.

Wegen der Leichtigkeit, mit welcher in ihnen das Chlor gegen andere Atomgruppen ausgetauscht werden kann, eignen sie sich zur synthetischen Darstellung anderer Derivate. So liefern sie bei der Einwirkung von Alkoholen Ester:



Sie dienen zur Darstellung von Anhydriden,

Bei der Einwirkung auf die Salze Anhydride, z. B.:



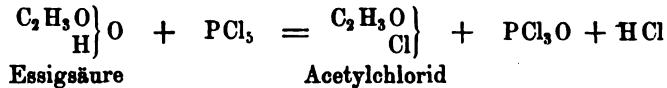
von Ketonen und Amiden.

Bildungsweisen.

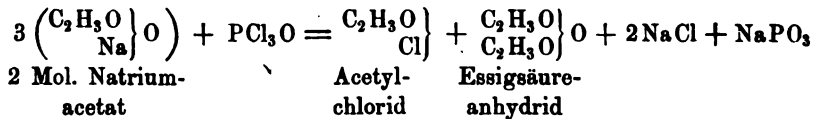
Bei der Einwirkung auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale Ketone (vergl. S. 209); bei der Einwirkung endlich auf Ammoniak Amide (s. w. unten).

Die wichtigeren Bildungsweisen der Säurechloride wurden bereits weiter oben angedeutet. Man erhält sie:

1. Bei der Behandlung der Säuren mit Phosphorchlorid; z. B.:

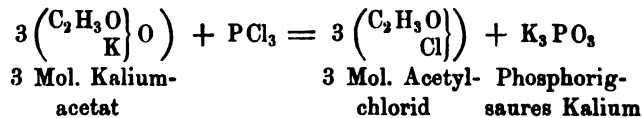


2. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Salze der betreffenden Säuren; z. B.:



bei dieser Reaction wird demnach gleichzeitig Säureanhydrid gebildet, während der Phosphor als metaphosphorsaures Salz im Rückstande bleibt.

3. Indem man das Kalium- oder Natriumsalz der Säure mit Phosphorchlorür behandelt; z. B.:



Genauer studirt ist von derartigen Verbindungen:



Acetylchlorid.

Farblose, an der Luft schwach rauchende, die Schleimhäute stark *afficirende*, stechend riechende Flüssigkeit von 1.125 specif. Gew., bei + 55°

siedend. Setzt sich in Berührung mit Wasser unter Erwärmung sehr bald in Essigsäure und Salzsäure um. Giebt mit essigsauerm Kalium Essigsäureanhydrid, mit Ammoniak Acetamid. Vergl. weiter oben.

Wird Am zweckmässigsten durch vorsichtige Destillation eines Gemisches von 9 Thln. Essigsäure und 6 Thln. Phosphorchlorür, und Rectification des Destillates aus dem Wasserbade dargestellt.

Weiterhin sind dargestellt:

Propionylchlorid	$C_3H_5 O, Cl$	Siedep.	80°
Butyrylchlorid	$C_4H_7 O, Cl$	"	95°
Valerylchlorid	$C_5H_9 O, Cl$	"	115°
Pelargylchlorid	$C_9H_{17} O, Cl$	"	220°

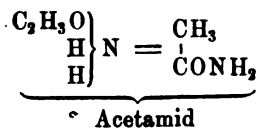
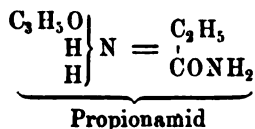
Sie werden in analoger Weise wie das Acetylchlorid erhalten, sind aber wenig studirt. Dasselbe gilt von den Bromiden und Jodiden:

Acetylbromid	$C_2H_3 O, Br$	Siedep.	81°
Acetyljodid	$C_2H_3 O, J$	"	108°
Butyryljodid	$C_4H_7 O, J$	"	146° bis 148°
Valeryljodid	$C_5H_9 O, J$	"	168°

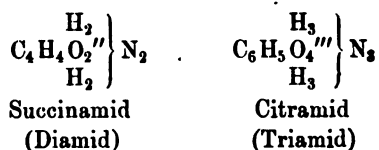
die man durch Einwirkung der Phosphorbromide und Jodide auf die Säuren und ihre Salze erhält.

f. Amide.

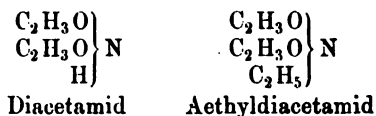
Sowie in dem Ammoniakmolecül der Wasserstoff durch jene ein-^{Allgemeine Begriff.}werthigen Kohlenwasserstoffreste, welche wir Alkoholradicale nennen, substituirt werden kann (Aminbasen S. 77), so erscheint auch die Existenzfähigkeit von Verbindungen theoretisch möglich, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks durch Säurereste oder Säureradiale vertreten ist. Solche Verbindungen lassen sich in der That auf mehrfache Weise darstellen, und werden als Amide bezeichnet. Sie können demnach ganz analog den Aminbasen als substituirte Ammoniake aufgefasst, vom Standpunkte der Theorie aber auch als Säuren betrachtet werden, deren Hydroxylgruppen OH durch den Ammoniakrest NH_2 ersetzt sind; z. B.:



Amide, in welchen 1 Atom Wasserstoff von 1 Mól. Ammoniak durch ein einwerthiges Säureradical ersetzt ist, wie in obigen Beispielen, werden Monamide genannt. Es sind aber auch Amide darstellbar, in welchen zwei oder drei Ammoniakreste durch ein zwei- oder dreiwerthiges Säureradical verankert werden: Diamide und Triamide; z. B.:

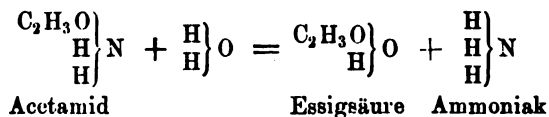


secundäre
id tertiäre
amide. Durch weitere Substitution des noch unzersetzten Wasserstoffs der Ammoniakmolecüle durch dasselbe, oder durch andere Radicale entstehen die secundären und tertiären Amide; z. B.:



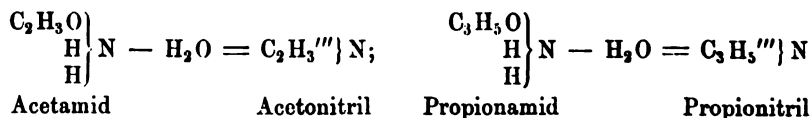
Sie sind den Imid- und Nitrilbasen vergleichbar.

igenschaf-
n. Die Amide sind ihrem chemischen Charakter nach zwieschlächtige, zwischen den Basen und den Säuren stehende Formen. Sie enthalten noch einen Rest von Ammoniak, und besitzen aus diesem Grunde die Fähigkeit, mit Säuren salzartige Verbindungen zu bilden. Andererseits enthalten sie aber noch das Säureradical, und gehen auch mit Metalloxyden salzähnliche moleculare Verbindungen ein, die allerdings sehr unbeständig sind. Endlich besitzen sie auch die Fähigkeit, sich mit Aldehyden zu vereinigen. Wesentlich charakterisirt sind aber die Amide dadurch, dass sie beim Kochen mit Säuren und mit Alkalien, zuweilen schon beim Erhitzen mit Wasser allein, unter Wasseraufnahme in die entsprechenden Säuren und in Ammoniak übergehen; z. B.:



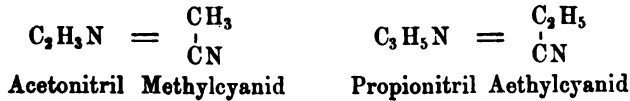
Findet die Zersetzung durch Alkalien statt, so bildet sich das Alkalisalz der Säure und Ammoniak entweicht. Findet sie durch Säuren statt, so bildet sich neben der regenerirten Säure das Ammoniumsalz der zur Zersetzung angewandten Säure; dient endlich Wasser zur Zersetzung, so vereinigt sich die regenerirte Säure mit dem Ammoniak zu dem Ammoniumsalze derselben. Salpetrige Säure regenerirt ebenfalls die Säure, zerlegt aber das Ammoniak in Wasser und Stickstoff.

Durch Erhitzen mit wasserentziehenden Agentien wird den Amidn H_2O entzogen und gehen sie dadurch in Körper über, welche als Nitrile bezeichnet werden; z. B.:



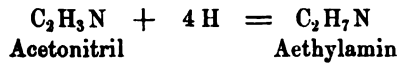
nitrile. Die Nitrile können als Ammoniak betrachtet werden, dessen sämt-

licher Wasserstoff durch dreiwertig fungirende Kohlenwasserstoffe substituirt ist; von dem Gesichtspunkte einer anderen Bildungsweise dagegen erscheinen sie als die Cyanide (Cyan = CN) der einwertigen Alkoholradicale. So ist Acetonitril identisch mit Methylcyanid, Propionitril mit Aethylcyanid u. s. w.



In der That erhält man die Nitrile auch durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf die Kaliumsalze der Aethersäuren des Methyls, Aethyls u. s. w.

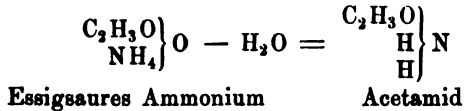
Die Nitrile lassen sich durch Aufnahme von Wasser in die Amide und die Ammoniumsalze der Säuren wieder zurückverwandeln. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* werden sie in Aminbasen von gleichem Kohlenstoffgehalte verwandelt; z. B.:



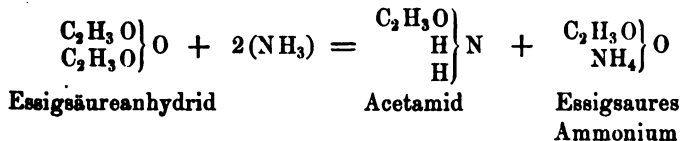
Die wichtigeren Bildungsweisen der Amide sind folgende:

1. Erhitzen der Ammoniumsalze der Säuren für sich, oder mit Phosphorsäureanhydrid, wobei ein Molecül Wasser austritt; z. B.:

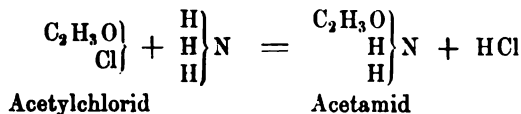
Bildungsweisen der Amide.



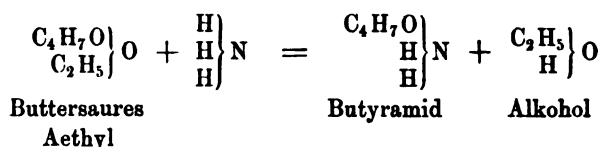
2. Einwirkung der Säureanhydride auf Ammoniak. Neben Amid bildet sich dabei auch das Ammoniumsalz der Säure; z. B.:



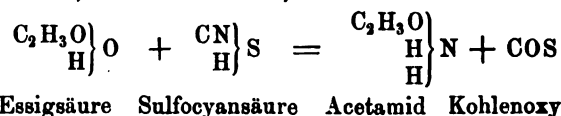
3. Behandlung der Säurechloride, Bromide oder Jodide mit Ammoniak bei höherer Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre, eine Bildungsweise, welche jener der Aminbasen völlig analog ist; z. B.:



4. Zersetzung der Ester der Säuren durch Ammoniak bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren; z. B.:

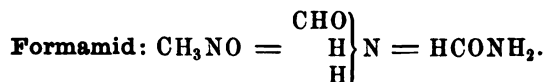


5. Behandlung der fetten Säuren mit sulfoxyansaurem Kalium (Rhodankalium) in der Kochhitze; z. B.:



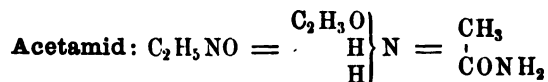
Zuweilen werden dabei auch Nitrile gebildet. So liefert Isobuttersäure und sulfoxyansaures Kalium Isobutyramid und Isobutyronitril.

Von den Amiden der fetten Säuren sind die folgenden dargestellt:



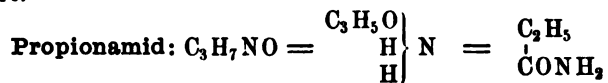
ormamid.

Farbloses bei 192° bis 195° siedendes, nur im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung destillirbares Liquidum. Bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Ameisensäure Aethyl, bei der trockenen Destillation des Ameisensauren Ammoniums, beim Erhitzen der Ameisensauren Salze mit Salmiak, und endlich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chloral. Bei der Einwirkung von Aethylamin auf Chloral entsteht Aethylformamid, bei jener des Methylamins Methylformamid.

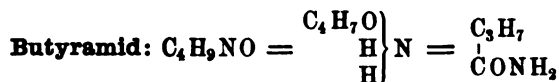


acetamid.

Farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, lange Krystallnadeln, bei 79° schmelzend und bei 222° siedend. Verwandelt sich beim Kochen mit Säuren und Alkalien sehr rasch in Essigsäure und Ammoniak. Verbindet sich mit Chloral zu Chloralacetamid: $C_2H_5O.H_2N.C_2HCl_3O$, bei 155° bis 156° schmelzende Krystalle, sich durch Einwirkung von Alkalien unter Abspaltung von Chloroform zersetzend, bei der Destillation in seine Componenten zerfallend. Verbindet sich ausserdem mit Quecksilberoxyd und mit Salzsäure. Bildet sich durch Destillation des Ammoniumacetats, wobei das, was über 190° übergeht, schon fast reines Acetamid ist, bei der Destillation eines Gemenges von gleichen Moleculen Natriumacetat und Salmiak, bei der Behandlung von Essigsäure mit sulfoxyansaurem Kalium, endlich durch Zersetzung des Essigäthers mit Ammoniak, langsam in der Kälte, ziemlich rasch beim Erhitzen auf 120° im zugeschmolzenen Rohre.

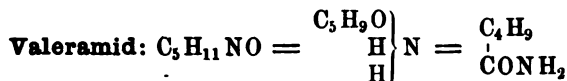


Farblose, bei 75 bis 76° schmelzende Prismen, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und kaltem Chloroform. Lässt sich zum Theil unzersetzt sublimiren, und verbindet sich mit Salzsäure und Quecksilberoxyd zu krystallisirenden Verbindungen. Bildet sich durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf propionsaures Aethyl. Propionamid.



Farblose Krystallblätter von süßem, hinterher bitterlichem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Schmilzt bei 115° und lässt sich sublimiren. Verbindet sich mit Quecksilberoxyd zu einer krystallisirenden Verbindung, und wird durch Einwirkung von Ammoniak auf buttersaures Aethyl dargestellt. Butyramid.

Isobutyramid: C_4H_9NO . Weisse Krystallmasse von angenehm aromatischem Geruch, bei 100 bis 102° schmelzend, zwischen 216° bis 220° unzersetzt destillirend. Sublimirt auch schon unter der Siedetemperatur. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether. Entsteht bei der Einwirkung von Kaliumsulfocyanat auf Isobuttersäure. Gleichzeitig bildet sich Isobutyronitril (vergl. weiter unten). Isobutyramid.

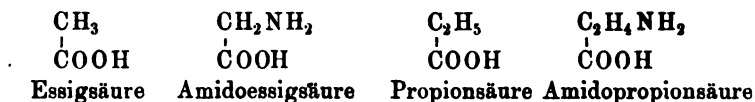


Farblose, bei 126 bis 127° schmelzende, und dann sublimirende Krystallblättchen; siedet zwischen 230 bis 232° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Einwirkung von Ammoniak auf valeriansaures Aethyl, und von Valeriansäure auf Kaliumsulfocyanat, in letzterem Falle neben Valeronitril erhalten. Valeramid.

Auch Oenanthamid, Isononylamid, Caprinamid und Palmitamid sind dargestellt, aber sehr unvollkommen studirt.

g. Amidosäuren.

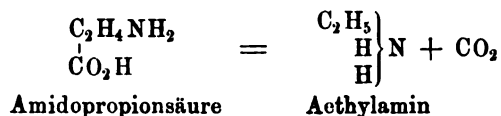
Lässt man auf die einfach gechlorten, gebromten oder jodirten fetten Säuren bei höherer Temperatur und unter starkem Drucke Ammoniak einwirken, so entstehen stickstoffhaltige Derivate, welche als Amidosäuren oder Alanine bezeichnet werden. Bei ihrer Bildung tritt das intraradicalen Wasserstoff vertretende Chlor-, Brom- oder Jodatome aus, dafür aber der einwerthige Ammoniakrest NH_2 (Amid) ein. Amidosäuren können demgemäss als Säuren betrachtet werden, in welchen 1 Atom intraradicalen Wasserstoffs durch den Ammoniakrest NH_2 ersetzt ist. Solche Amidosäuren lassen sich selbstverständlich auch aus anderen Reihen angehörig einbasischen Säuren (z. B. aromatische Amidosäuren) darstellen. Beispiele der Amidosäuren der fetten Säuren sind: Allgemeine Begriff.



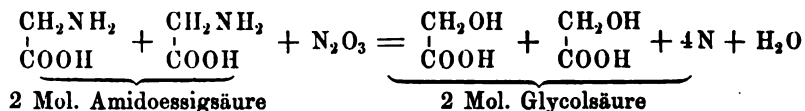
Die Thatsache, dass derartige Verbindungen sich halb wie Säuren und halb wie Basen verhalten, und ebensowohl mit Basen, wie mit Säuren salzähnliche Verbindungen liefern, erläutert sich aus ihren näheren Bestandtheilen zur Genüge. Der Ammoniakrest, welcher im Molecül der Amidosäuren enthalten ist, ist noch positiv genug, um, wenngleich im abgeschwächten Grade, als Ammoniak zu fungiren, während diese Verbindungen andererseits noch die für Säuren charakteristische Carboxylgruppe CO_2H , und somit auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten.

Eigenschaft-
ten.

Die Amidosäuren der fetten Säuren sind krystallisirbare, farblose, zum Theil deutlich süß schmeckende Körper, welche sich in höherer Temperatur zersetzen, und in wässriger Lösung vollkommen neutrale Reaction zeigen. In absolutem Alkohol und Aether lösen sie sich schwierig, oder gar nicht. Gegen Alkalien zeigen sie eine grosse Beständigkeit und werden beim Kochen damit nicht, wie die Amide, in Ammoniak und die entsprechende Säure gespalten. Bei der trockenen Destillation für sich, oder unter Zusatz von Aetzbaryt, zerfallen sie jedoch in eine Aminbase und in Kohlensäure; z. B.:



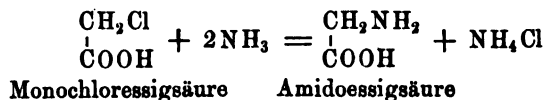
Lässt man auf die Amidosäuren salpetrige Säure einwirken, so entweicht der Stickstoff dieser gleichzeitig mit jenem der Amidosäure als Gas, und es resultirt eine Oxyssäure, d. h. eine Säure, in welcher die Gruppe NH_2 durch die Hydroxylgruppe OH substituirt ist; z. B.:



Bildungs-
weisen.

Die allgemeineren Bildungsweisen der Amidosäuren sind folgende:

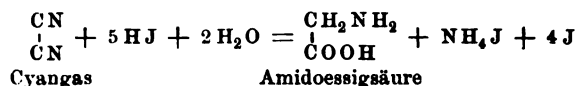
1. Einwirkung von Ammoniak auf die Monochlor-, Monobrom- und Monojodsubstitutionsderivate der fetten Säuren (s. w. oben). So giebt Monochloressigsäure mit Ammoniak behandelt Amidoessigsäure:



Das Chlor tritt demnach als Chlorammonium aus, der Rest der zwei Molecüle Ammoniak: NH_3 , an die Stelle des Chlors ein.

Leimzucker und Glycocoll), bei der Zersetzung des Badeschwamms durch das gleiche Reagens, bei der Behandlung der Hippursäure und der Glykocholsäure mit verdünnten Säuren, bei der Zersetzung der Harnsäure unter der Einwirkung des Jodwasserstoffs und der concentrirten Schwefelsäure u. s. w.

Man erhält synthetisch Amidoessigsäure durch Behandlung von Monochlor- oder von Monobromessigsäure mit Ammoniak in der Wärme (vgl. weiter oben) und durch Einwirkung von Cyangas auf concentrirte Jodwasserstoffsäure in der Wärme; dieser Vorgang verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

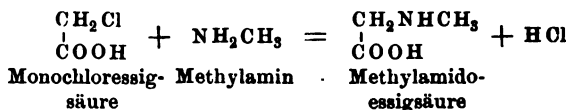


Darstellung. Am Einfachsten stellt man sie durch Kochen der Hippursäure mit Salzsäure dar, wobei sich Benzoësäure ausscheidet, während salzsaures Glycin gelöst bleibt. Nach Abscheidung der Benzoësäure verdunstet man das Filtrat im Wasserbade, und zerlegt die salzsaure Verbindung durch Ammoniak unter Zusatz von absolutem Alkohol, wobei die Amidoessigsäure als darin unlöslich herausfällt.

Methylamidoessigsäure (Methylglycin, Sarkosin): $C_3H_7NO_2$.

Sarkosin. Diese Verbindung erhält man, indem man Monochloressigsäure statt mit Ammoniak mit Methylamin behandelt. Dieser Bildungsweise nach ist sie Amidoessigsäure, in welcher 1 Atom Wasserstoff des Ammoniakrestes durch Methyl, CH_3 , substituirt ist, und kommt ihr daher die rationale Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NHCH}_3 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ zu.

Ihre Bildung erfolgt nach folgendem Schema:

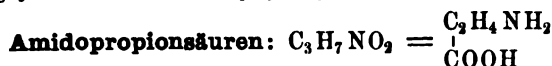


Rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt etwas über 100° und sublimirt bei wenig höherer Temperatur unzersetzt. Die wässrige Lösung ist neutral. Bildet mit Säuren sauer reagirende leicht lösliche Verbindungen; vereinigt sich aber ähnlich dem Glycin auch mit Basen. Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt es in Methylamin und Kohlensäure. Geht in wässriger Lösung mit Kaliumcyanat und schwefelsaurem Ammonium, oder mit Harnstoff und Baryt behandelt, in Methylhydantoinssäure über. Daneben wird Methylhydantoin gebildet.

Sarkosin bildet sich auch bei der Zersetzung des im thierischen Organismus vorkommenden Kreatins durch Barytwasser (s. weiter unten), und bei derselben Behandlung des Caffeins.

Als gewissermaassen secundäre Glycine sind ausserdem noch Weitere secundäre Glycine. Aethylglycin, Diäthylglycin und Acetylglycin dargestellt. In der erstgenannten Verbindung ist 1 Atom Wasserstoff der Amidgruppe durch Aethyl: C_2H_5 , in der zweiten sind beide Wasserstoffatome der Amidgruppe durch zwei Aethyle, und in der dritten ist 1 Atom derselben Gruppe durch Acetyl, C_2H_3O , ersetzt.

Als Nebenproducte bilden sich bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Ammoniak zwei Säuren: Diglycolamidosäure: $C_4H_7NO_4$, eine zweibasische, krystallisirbare, in kochendem Wasser lösliche starke Säure, und Triglycolamidosäure: $C_6H_9NO_6$, eine wohlcharakterisirte dreibasische Säure.



Sowie es zwei isomere Chlor-, Brom- und Jodpropionsäuren giebt, deren Amidopropionsäuren. Verschiedenheit die Theorie der chemischen Structur auf die Verschiedenheit der Bindungsweise der Elemente der Gruppe C_2H_4Cl , C_2H_4Br und C_2H_4J zurückführt (vergl. S. 171), so lässt dieselbe Theorie auch die Existenzfähigkeit zweier isomerer Amidopropionsäuren voraussehen, von welchen die eine der Alphachlorpropionsäure, die andere der Betachlorpropionsäure entsprechen wird. Der Alphachlorpropionsäure, in welcher man für den näheren Bestandtheil C_2H_4Cl die Structur $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHCl \end{array}$ annimmt, wird eine Alphaamidopropionsäure entsprechen, und der Betachlorpropionsäure, in welcher das Chloratom für 1 Wasserstoffatom der Methylgruppe eingetreten ist, $\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \end{array}$, eine Betaamidopropionsäure. In der ersteren Säure befindet sich die Amidgruppe an dem mittleren Kohlenstoffatome, in der zweiten an einem Endkohlenstoffatome. Zwei Amidopropionsäuren sind in der That bekannt.



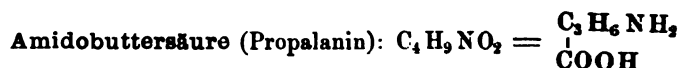
Büschelförmig vereinigte, farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser, Alanin. schwieriger in Weingeist, unlöslich in Aether, von deutlich süßem Geschmack. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie, bei raschem zersetzt sie sich in Kohlensäure und Aethylamin. Verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen, und verhält sich überhaupt der Amidoessigsäure in allen Stücken analog. Durch salpetrige Säure wird sie in Gährungsmilchsäure verwandelt.

Alphaamidopropionsäure erhält man bei der Behandlung von Alpha- Bildung. chlor- oder Alphasbrompropionsäure mit Ammoniak; jedoch leichter auf synthetischem Wege durch Kochen einer wässrigen Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure und Salzsäure (vergl. S. 221). Die Blausäure kann bei dieser Darstellungsmethode durch Cyankalium ersetzt werden. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung wird der gebildete Salmiak durch Alkohol gefällt, und aus dem gelöst bleibenden salzsauren Alanin in genau derselben Weise das Alanin gewonnen, wie das Glycin aus dem salzsauren Glycin.

Aethylen-
alanin.

Schiefe, rhombische Prismen mit geraden Endflächen, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen, und ist nur theilweise bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar. Die Kupferverbindung ist bedeutend löslicher in Wasser, wie die Kupferverbindung der Alphaamidopropionsäure.

Wird durch Erhitzen von Betajodpropionsäure mit Ammoniak erhalten. Als Nebenproduct tritt dabei die mit der Diglycolamidosäure homologe Dilactylamidosäure: $C_6 H_{11} NO_4$, auf. Beide Alanine sind dem Methylglycin isomer.

Amido-
buttersäure.

Durch Behandlung von Monobrombuttersäure mit Ammoniak dargestellt, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln von süssem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Basen und mit Säuren. Die Verbindungen mit Säuren krystallisiren.

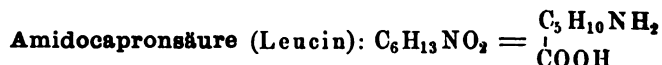
Amidobuttersäure ist isomer dem Aethylglycin.

Amido-
valerian-
säure.

Weisse, glänzende, prismatische Krystalle von bitterlich-scharfen Geschmack, ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem und schwer löslich in siedendem Alkohol. Verbindet sich mit Basen und mit Säuren. Bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar.

Wird durch Einwirkung von Monobromvaleriansäure (aus gewöhnlicher Valeriansäure) auf Ammoniak erhalten und kommt, jedoch wie es scheint nicht constant, in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen vor.

Leucin.



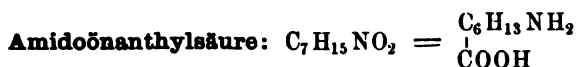
Weisse, glänzende, sich fettig anfühlende Krystallblättchen, bei 170° schmelzend, bei sehr vorsichtigem weiteren Erhitzen unzersetzt sublimirend, dagegen rasch erhitzt, in Kohlensäure und Amylamin zerfallend. In 27 Thln. kalten Wassers löslich, löslich in siedendem Weingeist, wenig in kaltem. Liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure Leucinsäure (s. diese), bei der Behandlung mit Jodwasserstoff Ammoniak und Capronsäure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie unter Entwicklung von Ammoniak in valeriansaures Kalium über. Verbindet sich wie seine Homologen mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Vorkommen
und Dar-
stellung.

Leucin ist ein Bestandtheil der meisten parenchymatösen Drüsen-

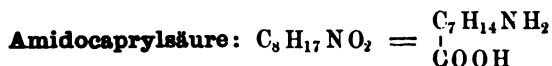
säfte, am Reichlichsten jedoch in der Bauchspeicheldrüse enthalten. Es findet sich weiterhin constant neben Asparagin im Saft der Wickenkeime, wenn der Keimprocess unter Ausschliessung directen Sonnenlichtes, demnach der normalen Assimilationsbedingungen, geleitet wird. Es ist ausserdem ein Product der fauligen Zersetzung der Eiweisskörper, sowie ihrer Behandlung mit Schwefelsäure und mit kaustischen Alkalien; es wird am Zweckmässigsten aus elastischem Gewebe (Nackenband des Ochsen) durch Kochen desselben mit Schwefelsäure erhalten.

Synthetisch erhält man es nach der typischen Reaction durch Einwirkung von Monobromcapronsäure auf Ammoniak bei höherer Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre.



Amido-
önanthyl-
säure.

Lange, platte, sternförmig gruppirte Nadeln, wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sublimirbar. Durch Einwirkung von Aetzbaryt auf Albumin unter starkem Drucke neben Leucin, Butalamin etc. erhalten.



Amido-
caprylsäu

Weisse, perlmutterglänzende Blättchen, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert mit Salzsäure und Salpetersäure gut krystallisirende Verbindungen von saurer Reaction, die an feuchter Luft und durch Wasser zersetzt werden.

Durch Einwirkung von Oenantholammoniak auf Blausäure und Salzsäure synthetisch dargestellt.

Die Amidosäuren der eigentlichen fetten Säuren sind nicht bekannt.

Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, lassen sich aus der sehr vollständigen Reihe der fetten Säuren, Reihen von Derivaten genetisch entwickeln, welche nach ihrer empirischen Zusammensetzung unter sich in demselben Sinne homolog sind, wie die fetten Säuren selbst. Abgesehen aber davon, dass diese Derivate viel lückenhafter sind, und selten bis zu den kohlenstoffreicheren Gliedern heranreichen, ist es auch unentschieden, ob die Homologie überall eine wahre ist. Isomerien lässt die Theorie ebenso zahlreiche, ja unter Umständen noch zahlreichere vorhersehen, wie bei den fetten Säuren selbst. Allein nur in wenigen Fällen sind derartige Isomerien bei den Derivaten der fetten Säuren nachgewiesen, und liegt demnach hier ein der Bebauung noch vielfach harrendes Feld vor.

A n h a n g.

¹⁶
¹⁴⁻ **Wachsarten.** Unter Wachs versteht man verschiedene, theils dem Thier- und theils dem Pflanzenreiche entstammende Substanzen, welche entweder Gemenge von Alkoholen und Estern der höheren Glieder der festen eigentlichen Fettsäuren sind, oder aber auch freie fette Säuren enthalten. In ihrem allgemeinen Verhalten nähern sie sich den weiter unten abzuhandelnden Fetten, unterscheiden sich davon aber in ihrem chemischen Charakter wesentlich.

Ihre allgemeinen Eigenschaften sind folgende: Feste oder festweiche, zum Theil ungefärbte, zum Theil gefärbte Materien, brüchig in der Kälte, in gelinder Wärme weich, knetbar, klebend, unter 100°C. schmelzend, von eigenthümlichem Glanze, leichter als Wasser, unlöslich darin, schwerlöslich oder unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether. Brennbar und mit leuchtender Flamme brennend. Sie sind nichtflüchtig und werden, an der Luft erhitzt, zersetzt. Wir zählen zu den Wachsarten und führen als solche auf:

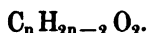
Walrath. Cetaceum. Sperma Ceti. Wird aus dem in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener Wale (namentlich Physeter- und Delphinusarten) vorkommenden Oele erhalten. Indem man dieses Oel einige Zeit an der Luft stehen lässt, scheidet sich der Walrath aus. Durch Auspressen, Erwärmen mit verdünnter Kalilauge, und Auskochen mit Wasser wird er gereinigt. Geruch- und geschmacklose, weisse, glänzende und durchscheinende krystallinisch-blätterige Masse, bei + 53°C. schmelzend. Seine sonstigen Eigenschaften sind die allgemeinen der Wachsarten einerseits, und die des palmitinsäuren Cetyls (siehe S. 188), seines Hauptbestandtheils, andererseits. Er wird in der Pharmacie und zur Fabrikation von Kerzen angewendet.

Bienehwachs. Dasselbe bildet bekanntlich die Substanz der Bienenzellen und ist daher ein Secret der Bienen. Um es zu gewinnen, presst man den Honig aus, und schmilzt den Rückstand in kochendem Wasser. Um es weiss zu erhalten, wird es an der Sonne oder durch Chlor gebleicht. Es besteht aus einem in kochendem Weingeist löslichen, und einem darin unlöslichen Theile. Ersterer besteht fast ganz aus Cerotinsäure, letzterer aus palmitinsäurem Myricyl. Es findet in der Technik und Pharmacie vielfache Anwendung.

Chinesisches Insecten-Wachs. Secret einer Coccusart, *Coccus Pe-la Westr.*, auf den Zweigen von *Fraxinus chinensis*, welcher zu dem Zwecke in China cultivirt wird. Sein Hauptbestandtheil ist cerotinsäures Ceryl.

Carnaubawachs, aus den Blättern einer in Brasilien heimischen Palmart: *Copernicia cerifera* ausschwitzend, enthält viel Melissylalkohol.

B. Einwerthige einbasische Säuren der Formel



Wasserstoffärmere fette Säuren.

Der Reihe der fetten Säuren laufen eine Anzahl einwerthiger einbasischer Säuren parallel, welche den erstgenannten nach Abstammung, Bildungsweisen und Zusammensetzung nahe verwandt sind, bezüglich letzterer sich aber von den fetten Säuren darin unterscheiden, dass sie für eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen zwei Atome Wasserstoff weniger enthalten, wie die fetten Säuren. Sie werden deshalb auch wohl wasserstoffärmere fette Säuren genannt. Die hierher gezählten Säuren sind folgende:

Acrylsäure	$C_3 H_4 O_2$
Crotonsäure	$C_4 H_6 O_2$
Angelicensäure	$C_5 H_8 O_2$
Brenzterebinsäure	$C_6 H_{10} O_2$
Damalursäure	$C_7 H_{12} O_2$
Cimicinsäure	$C_{15} H_{28} O_2$
Hypogäasäure	$C_{16} H_{30} O_2$
Oelsäure	$C_{18} H_{34} O_2$
Döglingsäure	$C_{19} H_{36} O_2$
Erucasäure	$C_{22} H_{42} O_2$

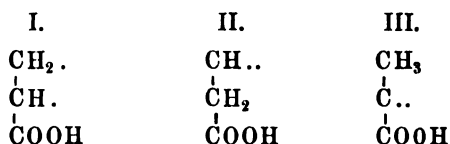
Da in dieser Säurereihe die Oelsäure das am Genauesten gekannte Glied ist, so werden diese Säuren wohl auch als Säuren der Oelsäurereihe bezeichnet. Isomeren sind in dieser Reihe häufig. So kennt man drei Säuren der Formel $C_4 H_6 O_2$ (Crotonsäure, Isocrotonsäure, Methacrylsäure) und ebenso viele Isomere der Formel $C_6 H_{10} O_2$ (Brenzterebinsäure, Hydrosorbinsäure, Aethylcrotonsäure). Jedoch sind einige kohlenstoffreichere Glieder nur sehr unvollständig gekannt, und verhalten sich in gewissen Reactionen von den niederen Gliedern so abweichend, dass es sehr zweifelhaft wird, ob sie nach ihrer näheren Constitution dieser Reihe wirklich angehören.

Alle Säuren der Reihe sind einwerthige und einbasische Säuren, enthalten demnach die für Säuren charakteristische Carboxylgruppe $COOH$ nur einmal, und ausserdem kein weiteres Hydroxyl (OH) . Sie sind zum Theil flüchtig, zum Theil fest, einige destillirbar, andere nichtflüchtig, und lassen durchaus jene nahe Uebereinstimmung der Eigenschaften vermissen, welche nahestehende Glieder der Reihe der fetten Säuren zeigen (vergl. S. 152). Dagegen zeigen sie gegen Brom und gegen Wasserstoff ein sehr charakteristisches Verhalten. Sie vereinigen

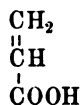
Verhalte
gegen H
und geg
Wassers

eorie der
'ken-
ten Ver-
idungen.

sich nämlich mit einem Mol. Brom (2 At.) direct durch Addition, und einige davon auch mit 1 Mol. (2 At.) Wasserstoff. Von diesem Standpunkte erscheinen sie als ungesättigte Molecüle oder sogenannte lückenhafte Verbindungen. Da nun die so entstandenen Verbindungen noch die Carboxylgruppe enthalten, so müssen sich Wasserstoff und Brom zu dem Kohlenwasserstoffcomponenten der Säure, welcher bei allen die allgemeine Formel C_nH_{2n-1} besitzt, hinzuaddiren. Es müssen deshalb diese Kohlenwasserstoffe, wenigstens im Momente der Einwirkung zwei ungesättigte Verwandtschaftseinheiten besitzen. Nimmt man aber in diesen Säuren ungesättigte Affinitäten wirklich an, so sind bereits für das erste Glied der Reihe: die Acrylsäure, drei Isomeriefälle theoretisch möglich, welche in nachstehenden Formeln, in welchen die Punkte die ungesättigten Affinitäten bedeuten, ihren übersichtlichen Ausdruck finden:



Die Isomerie wäre demnach in der verschiedenen Vertheilung der ungesättigten Verwandtschaftseinheiten an den nicht der Carboxylgruppe angehörigen Kohlenstoffatomen begründet. Dieser Anschauung über die Constitution dieser Säuren steht aber eine andere gegenüber, welche die Existenzfähigkeit freier ungesättigter Molecüle überhaupt leugnend, eine theilweise doppelte Bindung des Kohlenstoffs in diesen Säuren annimmt; nach dieser Anschauung könnte die Formel der Acrylsäure z. B. möglicher Weise geschrieben werden:



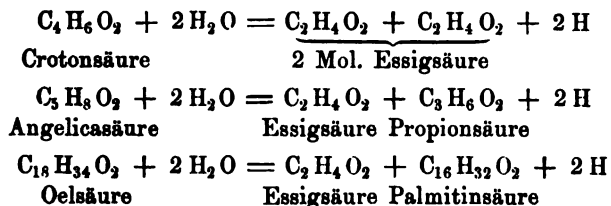
und würde in diesem und in ähnlichen Fällen bei der Einwirkung des Broms und des Wasserstoffs die doppelte Bindung in die einfache übergehen. Aber gerade für die Acrylsäure ist die eigentliche Constitutionsformel noch nicht mit einiger Wahrscheinlichkeit aufzustellen, und bietet diese Säure noch viel Räthselhaftes dar. Auch nach dieser Anschauung sind bei den höheren Gliedern der Reihe Isomerien dadurch theoretisch möglich, dass die doppelte Bindung zwischen verschiedenen Kohlenstoffatomen erfolgen kann. Für die Säuren der Formel $C_4H_6O_2$ wären zwei Isomere wie folgt constituirte:



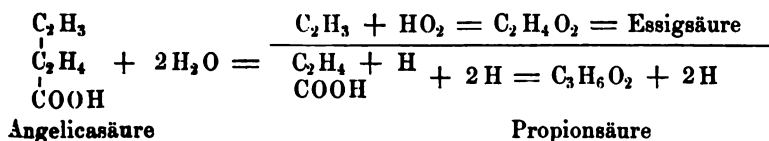
Sehr bemerkenswerth ist endlich das Verhalten einiger dieser Säuren gegen schmelzendes Kali. Sie zerfallen nämlich durch dieses Reagens unter Wasserzersetzung in Essigsäure und in diejenige fette Säure, welche 2 Atome Kohlenstoff weniger enthält wie die zersetzte Säure.

So liefert Crotonsäure bei dieser Behandlung nur Essigsäure; Angelicasäure: Essigsäure und Propionsäure; Oelsäure: Essigsäure und Palmitinsäure. Gleichzeitig entwickelt sich Wasserstoffgas.

Verhalten
gegen
schmelz
endes Ac
kali.



Nach diesen Umsetzungen muss man annehmen, dass diese Säuren einen gemeinsamen näheren Bestandtheil enthalten, der fähig ist, unter Mitwirkung der Elemente des Wassers in Essigsäure überzugehen, während der Rest sich in eine andere fette Säure verwandelt. Von diesem Gesichtspunkte kann man sie als fette Säuren betrachten, in welchen 1 At. Wasserstoff durch den Kohlenwasserstoff C_2H_3 ersetzt ist, und diese Atomgruppe würde durch Addition von HO_2 Essigsäure liefern, während der Rest durch Aufnahme von 1 Atom H in die fette Säure überginge; z. B.:



Wir haben in Vorstehendem das Wesentliche der zu allgemeinerer Geltung gelangten Anschauungen über die Constitution dieser Säurereihe mitgetheilt; bemerken aber, dass in neuester Zeit diese Säuren Gegenstand lebhafter Controverse sind, ohne dass sich die Sachlage so geklärt hätte, dass es rathsam erschiene, in einem Werke mit dem Zwecke des vorliegenden, auf diese noch völlig ungelösten Fragen einzugehen.

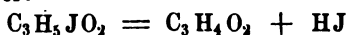
Die fetten Säuren der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ sind die den Alkoholen der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ entsprechenden, und aus ihnen durch Oxydation hervorgehenden Säuren. Es liegt nahe bei den Säuren unserer Reihe dasselbe Verhältniss zu einer Reihe einwerthiger Alkohole der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ vorauszusetzen. Man kennt aber nur den der Acrylsäure entsprechenden Allylalkohol. Aber auch für diesen, so unzweifelhaft sonst seine alkoholische Natur ist, erscheint seine nahe Beziehung zur Acrylsäure insoferne problematisch, als er bei directer Oxydation keine Acrylsäure liefert. Wir werden ihn anschliessend an das Glycerin, zu dem er

in sehr naher genetischer Beziehung steht, weiter unten abhandeln. Auch von Aldehyden der wasserstoffärmeren Säuren sind nur zwei mit Sicherheit bekannt.

Die Verwandtschaft der wasserstoffärmeren Säuren zu den fetten Säuren der Formel $C_n H_{2n} O_2$ spricht sich auch in ihrem Vorkommen aus. Sowie letztere sind dieselben Bestandtheile gewisser, namentlich pflanzlicher Fette, die Oelsäure sogar Bestandtheil aller Fette ohne Ausnahme. Von allgemeinen Bildungsweisen der wasserstoffärmeren Säuren kennt man zwei:

reine
lungen-
sen.

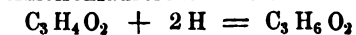
1. Behandlung der durch Einwirkung von Zink und den Jodiden der Alkoholradicale auf oxalsaures Aethyl erhaltenen Ester mit Phosphorchlorür.
2. Erhitzen der einfach jodirten fetten Säuren. So geht Monojodpropionsäure beim Erhitzen unter Austritt von Jodwasserstoff in Acrylsäure über:



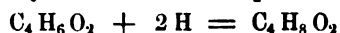
Monojodpropionsäure Acrylsäure

Umgang
lie
ren der
eisen-
reihe.

Umgekehrt gehen einige wasserstoffärmere Säuren durch Wasserstoff *in statu nascendi*, durch einfache Addition von 1 Mol. Wasserstoff in fette Säuren der Ameisensäurereihe über:

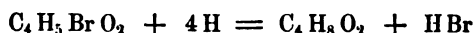


Acrylsäure Propionsäure



Crotonsäure Buttersäure

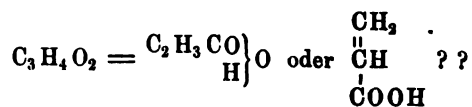
Auch von den bromsubstituirten Derivaten aus kann man von den wasserstoffärmeren Säuren durch Behandlung mit Natriumamalgam in die Reihe der fetten Säuren der Formel $C_n H_{2n} O_2$ gelangen; z. B.:



Monobromcrotonsäure Buttersäure

Mit Ausnahme der Salze sind die übrigen Derivate dieser Säuren nur wenig bekannt. Wir werden daher dieselben an die betreffenden Säuren unmittelbar anreihen.

Acrylsäure.



rylsäure.

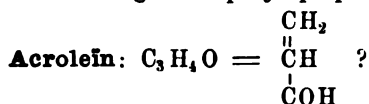
Es ist sehr wahrscheinlich, dass unter dem Namen Acrylsäure verschiedene Säuren zusammengeworfen werden, was schon daraus hervorgeht, dass über ihre Eigenschaften die grössten Widersprüche herrschen. Die von ihr angegebenen Eigenschaften sind nachstehende:

Wasserhelle Flüssigkeit von stechend saurem, entfernt an Essigsäure erinnerndem Geruch und Geschmack, wenig über 100° C siedend, nach anderen Angaben bei 139·78° siedend, unter + 7 bis + 8° zur krystallinischen Masse erstarrend, und durch die Neigung ausgezeichnet, oft ganz von selbst in eine amorphe weisse Masse überzugehen; mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Verbindet sich direct mit 2 At. Brom zu einer bromhaltigen sehr unbeständigen Säure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat, und bei der Behandlung mit anderen oxydirenden Agentien sollte die Acrylsäure nach älteren Angaben unter Entwicklung von Wasserstoff in Ameisensäure und Essigsäure übergehen, was aber in neuerer Zeit mit Entschiedenheit bestritten wird. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser verwandelt sie sich in Propionsäure.

Mit den Basen bildet die Acrylsäure neutrale, sehr leicht lösliche Salze, die zum grössten Theile nur schwierig krystallisirt zu erhalten sind, und beim Erhitzen auf 100° C. bereits einen Theil ihrer Säure verlieren. Das acrylsaure Silber bildet weisse glänzende Nadeln, die sich beim Erwärmen auf 100° C. schwärzen und stärker erhitzt verpuffen. Das Bleisalz krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln. Acrylsaures Aethyl ist eine penetrant riechende, bei 101 bis 102° siedende Flüssigkeit von 0·9252 specif. Gew. bei 0°.

Acrylsäure erhält man durch mehrtägige Behandlung des Acroleins (Acrylaldehyds) mit Silberoxyd und Wasser, wobei sich unter Abscheidung von Silber acrylsaures Silber bildet, sodann Zersetzung des letzteren Salzes durch Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoff.

Acrylsäure entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform, sowie beim Erhitzen der Betajodpropionsäure für sich, mit Kalkmilch, oder mit alkoholischer Kalilösung; endlich bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Betadibrompropionsäure, und von alkoholischer Kalilösung auf Alphajodpropionsäure.



Acrolein

Dünne, farblose, brennend schmeckende Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, der die Augen und Schleimhäute sehr angreift. Siedet bei + 52° C. und brennt mit leuchtender Flamme. Das Acrolein schwimmt auf Wasser, löst sich aber darin auf, leichter in Alkohol und Aether.

Sein Verhalten ist im Allgemeinen das eines Aldehydes. Es verwandelt sich in verschlossenen Gefässen in eine weisse feste Masse (Dysacryl), wird an der Luft, namentlich schnell in Berührung mit Platinschwarz sauer, und scheidet aus Silberlösungen metallisches Silber in Gestalt eines, die Wände des Gefässes überziehenden schönen Silberspiegels aus. Mit Salzsäure verbindet es sich direct zu einer krystallinischen Verbindung, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}, \text{HCl}$, aus welcher man durch Erhitzen mit Kali ein Polymeres des Acroleins:

acrolein. Metacrolein: $C_9H_{12}O_3$, erhält. Dasselbe stellt farblose, bei $+50^\circ$ schmelzende und bei 170° siedende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle dar, welche bei der Destillation theilweise wieder in Acrolein übergehen.

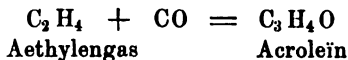
Das Acrolein liefert mit sauren schwefligsauren Alkalien keine krystallisirenden Doppelverbindungen. Mit Natriumamalgam in saurer Lösung behandelt, geht es in Allylalkohol über: $C_3H_4O + 2H = C_3H_6O$. In alkalischer Lösung dagegen mit demselben Agens behandelt liefert es Hexacrolsäure, eine dem Acrolein wahrscheinlich isomere schwache Säure.

acrolein-Ammoniak. Acrolein-Ammoniak: C_6H_9NO , entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Acroleinlösung mit alkoholischem Ammoniak als eine gelblich-weiße, wenig scharf charakterisirte, beim Trocknen braunroth werdende Masse. Der trockenen Destillation unterworfen liefert es Picolin (siehe dieses).

Obgleich das Acrolein einige für die Aldehyde charakteristische Eigenschaften zeigt, so ist es doch sehr zweifelhaft, ob es als der Aldehyd der Acrylsäure anzusehen ist. Dagegen spricht sein Verhalten zu Sulfiten und zu Ammoniak, seine Unfähigkeit sich durch Chromsäure zu Acrylsäure zu oxydiren, endlich der Umstand, dass die Acrylsäure sich durch die allgemeine Reaction, durch welche die fetten Säuren sich in Aldehyde zurückverwandeln lassen (Destillation der Calciumsalze mit Ameisensäurem Calcium), nicht in Acrolein überführen lässt.

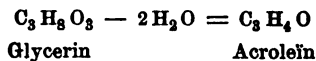
der sich
der
trockenen
Destillation
der Fette
aus Glycerin.

Der Acrolein entsteht aus dem Allylalkohol durch Oxydation. Er bildet sich aber auch bei der trockenen Destillation aller eigentlichen Fette (Glyceride); der widrige Geruch, welcher wahrgenommen wird, wenn Fett anbrennt, oder auf heißen Platten ausgegossen wird, rührt von der Bildung von Acrolein her. Theoretisch interessant ist seine Synthese aus Aethylen- und Kohlenoxydgas:

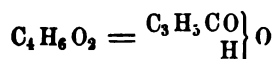


welche bei der Verpuffung eines Gemenges von ölbildendem Gas und einer zur vollständigen Verbrennung ungenügenden Menge von Sauerstoffgas mittelst des Funkenstromes erfolgt.

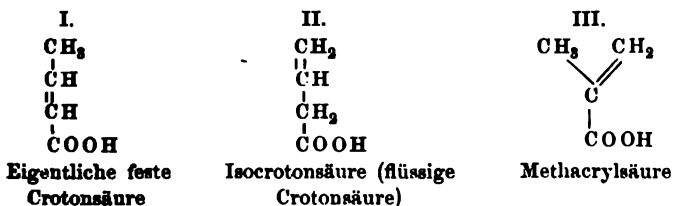
Am leichtesten erhält man es durch Destillation von Glycerin (siehe dieses) mit saurem schwefelsaurem Kalium. Das Glycerin verwandelt sich dabei unter Verlust von 2 Mol. Wasser in Acrolein:



Crotonsäuren.



Es sind drei Säuren dieser Formel bekannt: 1) die eigentliche Croton-Croton-
säuren.säure, 2) die Isocrotonsäure und 3) die Methacrylsäure. Auf Grund
näheren Studiums nimmt man für diese drei isomeren Säuren gegen-
wärtig nachstehende Structurformeln an:



doch können dieselben als endgültig festgestellt in keiner Weise angesehen werden.

I. **Feste Crotonsäure.** In reinem Zustande bei gewöhnlicher Feste Cro-
tonsäure. Temperatur feine wollige Nadeln, in der Sonne ausgesetzten Gefässen in grossen rhombischen Tafeln sublimirend. Schmilzt bei + 72° zu einer öligen, buttersäureähnlich riechenden Flüssigkeit, die bei 182° siedet, ist in 12·5 Thln. Wasser von 19° löslich, und lässt sich aus der wässerigen Lösung in monoklinen Tafeln krystallisirt erhalten. Liefert mit Wasserstoff *in statu nascendi* Buttersäure, mit Kalihydrat geschmolzen nur Essigsäure (vgl. S. 228). Verbindet sich mit 1 Mol. Brom direct zu: C₄H₆O₂Br₂ (Isomer der Dibrombuttersäure). Die crotonsäuren Salze sind in Wasser meist leicht löslich, einige sogar zerfliesslich, nur schwierig krystallisirt zu erhalten, und verhalten sich im Allgemeinen denen der Buttersäure sehr ähnlich. Das Silbersalz ist ein weisser, käsiger, am Lichte sich schwärzender Niederschlag, der in warmem Wasser ziemlich löslich ist. Durch Addition von Bromwasserstoff geht sie in Alphamonobrombuttersäure, durch Jodwasserstoff in Alphamonojodbuttersäure über, gleichzeitig werden geringe Mengen Monosubstitutionsderivate der Betaeihe gebildet.

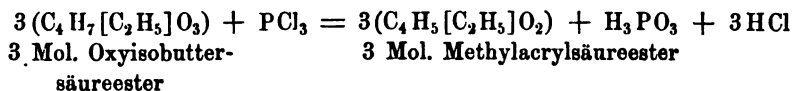
Die feste Crotonsäure entsteht bei der Oxydation des Crotonaldehydes (siehe unten), beim Kochen des Allylcyanides (siehe dieses) mit Kalilauge, bei der trockenen Destillation der Betaoxybuttersäure, und endlich durch Behandlung von Alphamonobrombuttersäure mit alkoholischer Kalilösung.

II. **Isocrotonsäure.** (Flüssige Crotonsäure.) Farblose Flüssig- Isocroton-
säure. keit, bei - 15° noch nicht erstarrend, bei + 172° siedend. Noch wenig studirt. Scheint zuweilen im Crotonöl (ätherisches Oel der Samen von

Croton Tiglium) vorzukommen, und entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Monochlorisocrotonensäure. Geht durch Erhitzen auf 170 bis 180° im zugeschmolzenen Rohre durch moleculare Umlagerung in feste Crotonensäure über.

Methacryl-
säure.

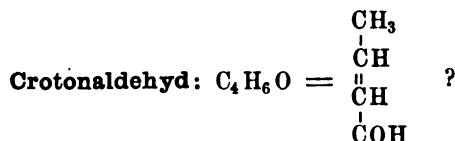
III. **Methacrylsäure.** Farbloses, bei 0° noch nicht erstarrendes Oel von schwachem Geruch und stark saurer Reaction, welches bei der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat Propionsäure und Ameisensäure liefert: $C_4H_6O_2 + 2H_2O = C_3H_6O_2 + CH_2O_2 + 2H$. Man erhält den Ester dieser Säure bei der Behandlung von Oxyisobuttersäureester mit Phosphorchlorür:



Der so gewonnene Ester verwandelt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in das Kaliumsalz, aus welchem durch Schwefelsäure die Säure abgeschieden wird.

Von Derivaten der Crotonensäuren erwähnen wir:

Croton-
aldehyd.



Aeusserst stechend riechendes farbloses Liquidum, bei 103 bis 105° siedend, und an der Luft sehr bald in feste Crotonensäure übergehend, als deren Aldehyd es demgemäss erscheint. Auch bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln liefert der Crotonaldehyd feste Crotonensäure. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid bildet sich ein Bichlorid, bei der Einwirkung von Salzsäure Chlorbuttersäurealdehyd.

Ist im Roh-
spiritus ent-
halten.

Crotonaldehyd entsteht bei längerem Erhitzen von Aethylaldehyd mit etwas Chlorzink und Wasser, ebenso aber auch bei längerer Einwirkung von ameisen-saurem und essigsäurem Kalium auf Aethylaldehyd. Seine Bildung erfolgt durch Condensation zweier Molecüle Aethylaldehyd zu einem Molecül Crotonaldehyd unter Wasseraustritt: $2(C_2H_4O) = C_4H_6O + H_2O$. Ist auch im Rohspiritus enthalten.

Substitu-
tionsderi-
vate der
Croton-
säure.
Croton-
chloral.

Substitutionsderivate. Von solchen erwähnen wir nachstehende:

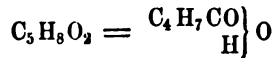
Crotonchloral: $C_4H_5Cl_3O$. Eine dem Chloral sehr ähnliche, bei 163° bis 165° siedende Flüssigkeit, welche aus der Luft sehr begierig Wasser anzieht, und sich damit zu Crotonchloralhydrat: $C_4H_5Cl_3O + H_2O$, vereinigt. Dasselbe krystallisirt in seideglänzenden, dünnen Blättchen, die mit Wasserdämpfen sich leicht verflüchtigen. Seine Dämpfe greifen die Augen und Schleimhäute heftig an. Crotonchloral entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylaldehyd, und wird daher bei

der Fabrikation des gewöhnlichen Chlorals als Nebenproduct erhalten. Mit rauchender Salpetersäure oxydirt es sich zu:

Trichlorcrotonsäure: $C_4H_3Cl_3O_2$, farblose, concentrisch gruppirte, bei $+ 44^\circ$ schmelzende Nadeln. Mit Zink und Salzsäure oder mit Zinkstaub behandelt, geht sie in **Monochlorcrotonsäure** über. Die letztere Säure, $C_4H_5ClO_2$, entsteht auch bei der Einwirkung von Cyankalium auf Crotonchloral und bei jener von Phosphorchlorid auf Acetylessigäther. Gleichzeitig bildet sich dabei **Monochlorisocrotonsäure**, welche beide Säuren sich durch ihre Löslichkeit und durch ihre sonstigen Verhalten unterscheiden. Monochlorcrotonsäure ist in Wasser leicht, Monochlorisocrotonsäure schwer löslich, Monochlorcrotonsäure schmilzt erst bei 94° , Monochlorisocrotonsäure schmilzt bei $59\cdot5^\circ$ und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Monobromcrotonsäure entsteht bei der Behandlung des Crotonsäuredibromides mit Alkalien: $C_4H_6O_2Br_2 = C_4H_5BrO_2 + HBr$. Geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in Buttersäure über (vergl. S. 230).

Angelicasäure.



Die Angelicasäure krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, die bei $+ 45^\circ C$. schmelzen, und bei 190° unzersetzt destilliren. Sie besitzt einen eigenthümlich aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, löst sich aber in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen leicht auf. Beim Kochen mit Wasser destillirt sie mit den Wasserdämpfen über. Durch Kalihydrat wird sie beim Erhitzen in Essigsäure und Propionsäure gespalten (vergl. S. 229).

Mit Brom vereinigt sie sich durch Addition zu einer der Dibromvaleriansäure isomeren Säure: $C_5H_8Br_2O_2$, welche bei der Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Angelicasäure zurückverwandelt wird. Mit Wasserstoff *in statu nascendi* scheint sich die Angelicasäure direct nicht vereinigen zu können; wenn man sie aber mehrere Stunden lang mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 180° bis 200° erhitzt, so liefert sie Valeriansäure.

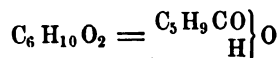
Ihre Salze sind im Allgemeinen leicht löslich. Einige zersetzen sich bereits beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen unter Freiwerden der Säure.

Die Angelicasäure ist in der Wurzel von *Angelica archangelica* enthalten, ferner in der Moschus- oder Sumbulwurzel. Auch in *Leucisticum* und anderen Umbelliferen scheint sie vorzukommen. Sie entsteht bei der Behandlung des Römisch-Kamillenöls (von *Anthemis nobilis*) mit Kalihydrat, sowie beim Kochen von Laserpitin (s. d.) mit alkoholischer Kalilösung.

Darstellung. Aus der Angelicawurzel stellt man die Angelicasäure dar, indem man die Wurzel mit Kalkmilch auskocht, und die angelicasaures Calcium enthaltende Lösung mit Schwefelsäure destillirt; aus dem, Essigsäure, Valeriansäure und Angelicasäure enthaltenden Destillate, scheidet sich die letztere beim Abkühlen in Krystallen ab.

Methylcrotonsäure. **Methylcrotonsäure:** $C_4 H_5 (CH_3) O_2$. Diese der Angelicasäure isomere und ihr mindestens ausserordentlich ähnliche Säure wird durch Reactionen erhalten, welche völlig analog denjenigen sind, die zur Bildung der Methacrylsäure führen. Man behandelt isoxyvaleriansaures Aethyl $C_5 H_9 (C_2 H_5) O_3$, mit Phosphorchlorür, wobei neben phosphoriger Säure und Salzsäure methylcrotonsäures Aethyl gebildet wird. Dieses mit Kali behandelt, liefert das Kaliumsalz der Säure, welches mit Schwefelsäure destillirt, die freie Methylcrotonsäure ergibt. So wie die Angelicasäure liefert auch die Methylcrotonsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Propionsäure und Essigsäure. Ihr Schmelzpunkt aber liegt höher, bei $+ 62^{\circ} C$. Man kann sie als Crotonsäure betrachten, in der 1 At. H des Radicals durch Methyl substituirt ist. Im Uebrigen ist die nähere Constitution beider Säuren unbekannt.

Pyroterebinsäure. Brenzterebinsäure.

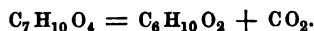


Pyroterebinsäure.

Farblose, ölige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1.01 specif. Gewicht, bei 210° siedend, von buttersäureähnlichem Geruch und beisendem Geschmack; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Vereintigt sich mit 1 Mol. Brom zu Dibromcapronsäure, und geht durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wahrscheinlich in Capronsäure über. Durch Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Isobuttersäure. Mit verdünnter Salpetersäure liefert sie ebenfalls Isobuttersäure und Oxalsäure.

Die pyroterebinsauren Salze krystallisiren schwierig und sind in Wasser meist leicht löslich.

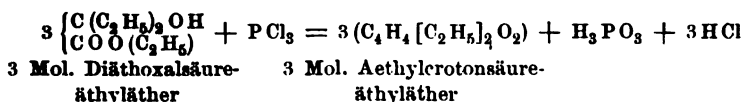
Die Pyroterebinsäure erhält man durch trockene Destillation der Terebinsäure, $C_7 H_{10} O_4$ (siehe weiter unten), welche dabei in Pyroterebinsäure und Kohlensäure zerfällt:



Mit der Brenzterebinsäure isomer sind nachstehende zwei Säuren:

Aethylcrotonsäure.

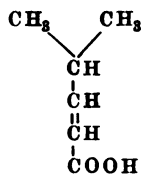
1. **Aethylcrotonsäure:** $C_4 H_5 (C_2 H_5) O_2$. Man erhält diese der Methylcrotonsäure homologe Säure durch die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf isoxycapronsäures Aethyl (Diäthoxalsäureäthyläther), $C_6 H_{11} (C_2 H_5) O_3$:



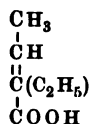
wobei äthylcrotonsäures Aethyl gebildet wird. Dieses mit Kali behandelt, liefert das Kaliumsalz, welches, mit Schwefelsäure destillirt, die freie Säure ergibt.

Die Aethylcrotonsäure stellt grosse, glänzende, vierseitige, bei + 39°5' C. schmelzende Prismen von aromatischem Geruch dar. Die Krystalle sublimiren schon bei gewöhnlicher Temperatur, sind sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Ihre Salze werden aber beim Abdampfen leicht basisch. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Aethylcrotonsäure unter Wasserstoffgasentwicklung normale Buttersäure und Essigsäure.

Die Structure der Pyroterebin- und der Aethylcrotonsäure hat man nachstehenden Formeln gemäss aufzufassen gesucht:



Pyroterebinsäure

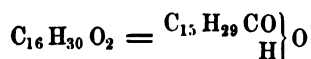


Aethylcrotonsäure

2. **Hydrosorbinsäure:** $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Sorbinsäure durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$. Farblose, schweissartig riechende Flüssigkeit von 0.969 specif. Gewicht, bei 201° siedend. Erstarrt auch bei - 18° noch nicht, und ist in Wasser wenig löslich. Spaltet sich durch schmelzendes Kalihydrat in Buttersäure und Kohlen-säure.

Die nähere Constitution letzterer Säure ist, wie auch die der nun folgenden, unbekannt.

Hypogaeasäure.

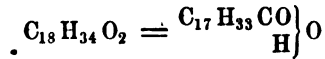


Farblose krystallinische Masse, welche schon bei + 33° C. schmilzt, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist und an der Luft sich rasch verändert, indem sie gelb wird und einen ranzigen Geruch annimmt. Mit 1 Mol. Brom vereinigt sie sich durch Addition zu Dibromid: $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Br}_2$, welches mit Alkalien behandelt, unter Aus-

scheidung von Brommetall Monobromhypogaeasäure, $C_{16} H_{30} Br O_2$, liefert. Verwandelt sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure in die isomere, feste, bei $38^\circ C$. schmelzende Gaidinsäure.

Die Hypogaeasäure ist ein Bestandtheil des aus der Erdnuss (*Arachis Hypogaea*) gewonnenen Oels, ausserdem wurde sie auch im ölartigen Fette des Kopfes des Pottwals (*Physeter macrocephalus*), daher die frühere Bezeichnung Physetölsäure, aufgefunden.

O e l s ä u r e .



Oelsäure.

Ueber $+ 14^\circ C$. ist die reine Oelsäure eine farblose, oder schwach gelbliche Flüssigkeit von öliger Consistenz, ohne alle Reaction auf Pflanzenfarben. An der Luft aber wird sie gelb, ranzig riechend und schmeckend, und röthet dann Lackmuspapier stark. Bei $+ 4^\circ C$. erstarrt sie zu einer weissen, festen, krystallinischen Masse, aus Alkohol krystallisirt sie bei starker Abkühlung in langen Nadeln. In Wasser ist sie nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Die Oelsäure ist für sich nichtflüchtig, d. h. nicht ohne Zersetzung destillirbar. Mit überhitzten Wasserdämpfen aber lässt sie sich unzersetzt überdestilliren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Palmitinsäure und Essigsäure (vergl. S. 229). Mit Brom vereinigt sie sich direct zu dem Dibromid: $C_{18} H_{34} O_2 Br_2$, welches durch alkoholisches Kali unter Abspaltung von HBr in Monobromölsäure: $C_{18} H_{33} Br O_2$, verwandelt wird.

Geht bei der Behandlung mit salpetriger Säure in die isomere Elaïdinsäure über.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt die Oelsäure zu salpetriger Säure. Leitet man nämlich salpetrigsaures Gas in Oelsäure, so erstarrt dieselbe zu einer Krystallmasse, die eine neue Säure: die Elaïdinsäure, darstellt, welche mit der Oelsäure isomer ist. Eine kleine Menge von salpetriger Säure reicht hin, eine grosse Masse von Oelsäure in Elaïdinsäure zu verwandeln. Der Grund dieser Erscheinung ist noch gänzlich unaufgeklärt. Die Elaïdinsäure nimmt ebenfalls direct 1 Mol. Brom auf und liefert Elaïdinsäuredibromid: in Weingeist und Aether leicht lösliche, farblose, bei $+ 27^\circ$ schmelzende Krystalle. Natriumamalgam führt diese Verbindung wieder in Elaïdinsäure über.

Mit Salpetersäure von mittlerer Concentration erhitzt, geht die Oelsäure in Korksäure und ähnlich constituirte Säuren über; mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt, liefert sie sämmtliche flüchtige Säuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$ von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure.

Oelsaure Salze.

Von den ölsauren Salzen sind die mit alkalischer Basis in Wasser löslich, zum Theil schmierig und zerfliesslich. Durch viel Wasser werden sie zerlegt, indem ihnen ein Theil der Basis ent-

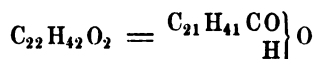
sogen wird, und sie dabei in saure Salze übergehen. Die übrigen Salze sind in Wasser schwerlöslich oder unlöslich, zum Theil krystallisirbar.

Das ölsaure Blei ist in Aether löslich, und unterscheidet sich dadurch von den Bleisalzen aller eigentlichen fetten Säuren, von denen es daher auf diesem Wege auch leicht zu trennen ist. Die ölsauren Alkalien sind Bestandtheile aller Seifen, namentlich aber ist das ölsaure Natrium ein Hauptbestandtheil der medicinischen Seife, welche durch Verseifen von Olivenöl mit Natronlauge gewonnen wird.

Vorkommen und Darstellung. Die Oelsäure ist als Glycerid in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreiches enthalten, namentlich aber in vorwiegender Menge in den flüssigen Fetten: den fetten Oelen, daher der Name Oelsäure. Vorkommen
und
Darstellung.

Ihre Reindarstellung ist eine sehr schwierige, da die Oelsäure an der Luft sich so leicht verändert. Gewöhnlich stellt man sie aus dem Mandelöl dar, welches man mit Kali verseift; die so erhaltene Lösung der Kaliumsalze der fetten Säuren wird mit Bleizucker gefällt, und so die Bleiverbindung dieser Säuren erhalten. Die getrockneten Bleisalze werden hierauf mit Aether behandelt, wobei das ölsaure Blei allein in Lösung geht. Nach dem Verdunsten des Aethers wird dieses mit Salzsäure zersetzt und so Oelsäure erhalten, welche aber noch weiteren Reinigungsprocessen unterworfen werden muss.

Erucasäure.



Weisse, nadelförmige Krystalle, bei + 34° schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Arachinsäure und Essigsäure. Vereinigt sich mit 1 Mol. Brom direct zu Erucasäuredibromid: $C_{22}H_{42}O_2Br_2$, welches mit alkoholischem Kali behandelt, unter Austritt von HBr in Monobromerucasäure: $C_{22}H_{41}BrO_2$, übergeht. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure verwandelt sie sich in die der Elaïdinsäure entsprechende isomere, feste krystallisirbare Brassidinsäure. Erucasäure.

Die Erucasäure ist als Glycerid (wie alle übrigen in Fetten vorkommenden Säuren der Reihe) ein Bestandtheil des fetten Oeles des schwarzen und des weissen Senfs, des Rüböls (von *Brassica campestris oleifera*) und des Traubenkernöles. Zur Darstellung der Säure wird durch Kochen des Rüböls mit Bleiglätte das Bleipflaster dargestellt, dieses mit Aether erschöpft und der Rückstand: reines erucasaurer Blei, mit Salzsäure zersetzt.

Weniger genau gekannt sind die nachstehenden Säuren der Gruppe:

Damalursäure: $C_7H_{12}O_2$, eine im Harne des Menschen, der Pferde und Kühe angefundene ölige Säure von der Valeriansäure ähnlichem Ge- Damalur-
säure.

nach, von stark saurer Reaction, wenig löslich in Wasser. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar.

Cimicinsäure.

Cimicinsäure, $C_{15} H_{28} O_2$, ist in den Blattwanzen: *Raphigaster punctipennis*, wie es scheint, als freie Säure enthalten und kann den Thieren, nachdem sie mit Wasser extrahirt sind, durch Aether entzogen werden. Gelbliche, ranzig riechende, krystallinische Masse, bei $+ 44^\circ C$. schmelzend, leichter wie Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Die Salze mit Ausnahme der Alkalisalze nicht löslich.

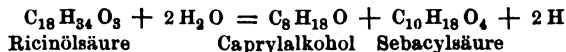
Döglingsäure.

Döglingsäure: $C_{19} H_{36} O_2$, kommt in dem Thrane von *Balaena rostrata* vor, und wird daraus in ähnlicher Weise wie die Oelsäure dargestellt. Sie ist bei 0° fest, noch unter 16° flüssig und ölarartig, und löst sich in Alkohol.

Den Säuren von der Angelicasäure aufwärts geht die Fähigkeit, sich direct mit 1 Mol. Wasserstoff zu vereinigen, ab.

Ricinölsäure.

In dem Ricinusöl ist eine der Oelsäure ähnliche Säure enthalten: **Ricinölsäure**: $C_{18} H_{34} O_2$, die sich von der Oelsäure namentlich dadurch unterscheidet, dass sie bei der trockenen Destillation nicht Sebacylsäure, sondern Oenanthaldehyd und Oenanthylsäure giebt. Durch salpetrige Säure wird sie in die isomere Ricinelaidsäure verwandelt. Mit Kalihydrat spaltet sich diese Säure nicht, wie jene der oben abgehandelten Gruppe, in zwei Säuren der Gruppe $C_n H_{2n-2} O_2$, worunter Essigsäure, sondern in Caprylalkohol und Sebacylsäure:



Ausserdem wird dabei Methylönanthon, $C_8 H_{16} O$, gebildet.

Die sogenannten trocknenden Oele, wozu Leinöl und Mohnöl gehören, enthalten ebenfalls eine eigenthümliche, von der gewöhnlichen Oelsäure verschiedene Säure. Diese Säure verändert sich an der Luft sehr leicht, giebt mit salpetriger Säure keine Elaidinsäure, und ihre Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel: $C_{16} H_{26} O_2$. Man hat sie Olinsäure genannt.

C. Einwerthige, einbasische Säuren der Formel



An die Säuren der Oelsäurereihe schliessen sich einige Säuren an, welche nach Zusammensetzung, Eigenschaften und Abstammung den ersteren mehr oder weniger nahe verwandt sind. Sie enthalten zwei Atome Wasserstoff weniger wie die Säuren der Oelsäurereihe und vier Atome Wasserstoff weniger wie die eigentlichen fetten Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalte. Es sind einwerthige Monocarbonsäuren. Die bisher bekannten hierher gehörigen Säuren sind nachstehende:

Butyrolsäure	$C_4 H_4 O_2$
Sorbinsäure	$C_6 H_8 O_2$
Palmitolsäure.	$C_{16} H_{32} O_2$
Stearolsäure	$C_{18} H_{32} O_2$
Behenolsäure.	$C_{22} H_{40} O_2$

Mit Ausnahme der Sorbinsäure haben alle übrigen Säuren eine gemeinsame Bildungsweise: sie entstehen durch indirecte Wasserstoffentziehung aus den wasserstoffärmeren, fetten Säuren (der Oelsäurereihe), indem man die Dibromide der letzteren mit alkoholischer Kalilösung längere Zeit erhitzt. Zuerst bilden sich Monobromide (oder Chloride), die dann unter abermaligem Austritt von HBr (oder HCl) in die betreffenden Säuren übergehen.

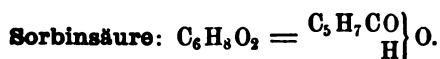
Die Säuren enthalten die Carboxylgruppe an einen Kohlenwasserstoffrest der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-3}$ gelagert. Die Structur des letzteren im Sinne der Bindung der Atome ist unbekannt.



Butyrolsäure.

Farblose, durchsichtige, rhombische Tafeln, in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesslich, auch in Alkohol und Aether löslich. Die Säure schmilzt bei $+ 76.5^\circ$ und siedet bei 203° , wobei sie unzersetzt überdestillirt.

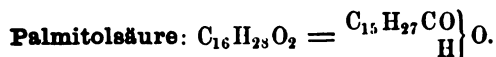
Diese Säure bildet sich beim Erhitzen des monochlorcrotonsauren Aethyls mit überschüssiger Kalilauge; scheint sich aber auch direct aus Monochlorcrotonsäure bilden zu können: $C_4 H_5 Cl O_2 - HCl = C_4 H_4 O_2$.



Sorbinsäure

Lange farblose Nadeln, bei 134.5 schmelzend, für sich nicht, wohl aber mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirbar. Fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und in Alkohol. Vereintigt sich mit Wasserstoff *in statu nascendi* direct zu Hydrosorbinsäure (S. 237), mit Brom zu einem krystallisirbaren Tetrabromid, $C_6 H_8 O_2 Br_4$. Die Sorbinsäure liefert krystallisirbare Salze. Sorbinsaures Aethyl ist eine bei 195.5° siedende, aromatisch riechende Flüssigkeit.

Sorbinsäure ist neben Aepfelsäure im Saft der unreifen Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) enthalten, und wird daraus durch Destillation des mit Kalkmilch unvollständig gesättigten Saftes isolirt, wobei die Säure mit den Wasserdämpfen überdestillirt.

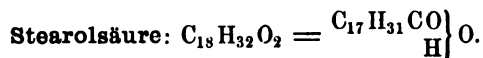


Palmitolsäure.

Feine seidglänzende Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit 1 und 2 Mol. Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Oxydirt sich bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure zu Palmitoxylsäure: $C_{16} H_{28} O_4$, einer ebenfalls einbasischen krystallisirbaren Säure.

Man erhält die Palmitolsäure beim Erhitzen des Dibromids der Hypogaeciasäure, oder der Gaidinsäure mit alkoholischer Kalilösung auf 170° :
 $C_{16}H_{30}O_2Br_2 = C_{16}H_{28}O_2 + 2HBr$.

stearol-
säure.



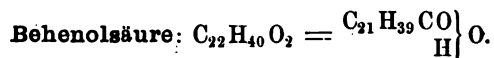
Lange glänzende Nadeln und Prismen, bei $+48^\circ$ schmelzend und bei 260° unzersetzt destillirend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wohlcharakterisirte einbasische Säure.

Verbindet sich mit Brom zu einem Di- und Tetrabromid, aber nicht mit Wasserstoff. Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure oxydirt sie sich zu

Stearoxylsäure: $C_{18}H_{32}O_4$, schiefe, rhombische, bei $+86^\circ$ schmelzende Tafeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Die Stearolsäure bildet sich wie die Palmitolsäure aus dem Dibromid der Oelsäure oder Elaïdinsäure.

Behenol-
säure.

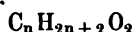


Weisse glänzende Nadeln, bei 57.5° schmelzend. Verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Stearolsäure, ebenso auch gegen Brom und gegen Wasserstoff. Durch rauchende Salpetersäure geht sie in Behenoxylsäure, $C_{22}H_{40}O_4$, bei $+90$ bis 91° schmelzende Krystalle über.

Behenolsäure entsteht aus dem Dibromid der Eruca- oder auch wohl der Brassidinsäure beim Erhitzen mit alkoholischem Kali.

Zweiter Abschnitt.

Zweierwerthige Alkohole der Formel



und ihre Derivate.

Die Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O$ sind einwerthige, weil sie an den einwerthig fungirenden Kohlenwasserstoffrest $C_n H_{2n+1}$ (Alkoholradical) nur eine Hydroxylgruppe (OH) angelagert, mithin nur ein Atom extraradicalen Wasserstoffs enthalten. So wie es aber ein- und mehrbasische Säuren giebt, so sind auch ein- und mehrsaurige Alkohole theoretisch möglich, d. h. solche, welche ein und solche, welche mehr wie ein Atom extraradicalen Wasserstoffs, welche demnach die Hydroxylgruppe mehrmals enthalten. Derartige mehrwerthige Alkohole sind in der That bekannt.

Allgemeine
Betrachtungen.

Substituirt man in den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe: $C_n H_{2n+2}$ zwei Atome Wasserstoff durch Chlor, so verhält sich der Kohlenwasserstoffrest $C_n H_{2n}$ als zweierwerthiges Radical. Während aber die Kohlenwasserstoffreste der Formel $C_n H_{2n+1}$, d. h. die einwerthigen uns nun schon bekannten Alkoholradicale für sich nicht darstellbar sind, denn die früher für Methyl, Aethyl u. s. w. gehaltenen Kohlenwasserstoffe sind diesen Radicalen nur polymer, und zeigen den Charakter gesättigter Moleküle (Dimethyl, Diäthyl etc.), sind Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_{2n}$, und dem dieser Formel entsprechenden Moleculargewichte nicht nur allein nach verschiedenen Methoden dargestellt, sondern verhalten sich auch wirklich insofern als zweierwerthige Radicale, als sie sich mit 2 At. Chlor und Brom mit Leichtigkeit direct vereinigen können. Ein Hauptrepräsentant dieser Kohlenwasserstoffe ist das uns aus der anorganischen Chemie bekannte ölbildende Gas: Aethylen, $C_2 H_4$, und von dieser letzteren Bezeichnung führen die dem ölbildenden Gase homologen Kohlenwasser-

stoffe auch die Bezeichnung Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. Sie werden übrigens auch wohl *Olefine* genannt.

Diese Reihe umfasst folgende Kohlenwasserstoffe:

Methylen	C	H ₂
Aethylen	C ₂	H ₄
Propylen	C ₃	H ₆
Butylen	C ₄	H ₈
Amylen	C ₅	H ₁₀
Hexylen	C ₆	H ₁₂
Heptylen	C ₇	H ₁₄
Octylen	C ₈	H ₁₆
Nonylen	C ₉	H ₁₈
Dekatanylen	C ₁₀	H ₂₀
Ceten	C ₁₆	H ₃₂
Ceroten	C ₂₇	H ₅₄
Melen	C ₃₀	H ₆₀

Mit Ausnahme des ersten Gliedes, welches frei nicht existenzfähig zu sein scheint, sind alle übrigen Kohlenwasserstoffe im isolirten Zustande bekannt. Man erhält sie auf mehrfache Weise. So durch Erhitzen der einwerthigen Alkohole: Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol, und namentlich der secundären Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure oder anderen wasserentziehenden Agentien, wie Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid; beim Glühen der Natriumsalze der fetten Säuren mit Natronkalk, beim Erhitzen der Jodide der einwerthigen Alkoholradicale mit alkoholischem Kali, bei der trockenen Destillation der Fette, vieler Harze, des Holzes, der Steinkohlen und auf andere Weise mehr.

Ihre Structur ist nur sehr wenig gekannt, und ist bei ihnen eine grosse Anzahl von Isomericfällen theoretisch möglich; so sind selbst bei der Annahme einfacher Bindung der Kohlenstoffatome beim zweiten Gliede zwei, beim dritten Gliede bereits vier isomere Kohlenwasserstoffe theoretisch möglich; bei den höheren Gliedern wachsen mit der Anzahl der Kohlenstoffatome die möglichen Isomeren rasch an. Da sich diese Kohlenwasserstoffe direct mit 2 At. Chlor etc. vereinigen können, so liegt es nahe, in ihnen wirklich zwei freie ungesättigte Verwandtschaftseinheiten anzunehmen. Stellt man aber, wie dieses von Seiten vieler Chemiker geschieht, die Existenzfähigkeit freier ungesättigter Molecüle in Abrede, so ist man zur Annahme theilweiser doppelter Bindung der Kohlenstoffatome genöthigt und folgerichtig zur Hypothese, dass im Momente der chemischen Einwirkung der Salzbildner die doppelte Bindung in die einfache übergehe. Unter beiden Gesichtspunkten erklären sich die Isomeren ganz ähnlich: nämlich aus dem Orte, an welchem sich die ungesättigten Affinitäten befinden, oder aus dem Orte, an welchem die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome stattfindet.

Werden in diesen zweiwerthigen Kohlenwasserstoffen die freien Verwandtschaftseinheiten durch zwei Wasserreste oder Hydroxyle, OH, ersetzt, so hat man eine Reihe zweiwerthiger Alkohole, die den wenig glücklich gewählten Namen Glycole (von dem süßen Geschmacke einiger derselben) führen. Sie enthalten zwei extraradicale Wasserstoffatome, welche mit dem Kohlenstoffkerne nur indirect: vermittelt zweier Sauerstoffatome in Verbindung stehen. Wenn man die einwerthigen Alkohole als Monohydroxyle bezeichnet, so erscheinen die zweiwerthigen Alkohole als Dihydroxyle.

Zweiwerthige Alkohole. Wesentl. Charakter derselbe

Diese zweiwerthigen Alkohole geben durch Vertretung der beiden extraradicalen Wasserstoffatome durch zwei einwerthige, oder durch ein zweiwerthiges Säureradical neutrale Ester; durch Vertretung nur eines extraradicalen Wasserstoffatoms einfach saure Ester; durch Vertretung ihres gesammten extraradicalen Wasserstoffs durch zwei verschiedene einwerthige Alkoholradicale gemischte Aether; durch Vertretung endlich ihres extraradicalen Wasserstoffs durch Metalle, den Metallverbindungen der einwerthigen Alkohole (Kalium-Natriumäthylat etc.) analoge Verbindungen.

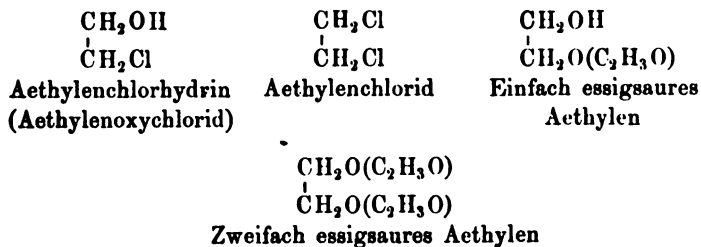
Jedem zweiwerthigen Alkohol entspricht neutrale und saure Ester.

Die Verbindungen der zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe mit den Salzbildnern erscheinen als die Haloïdäther der zweiwerthigen Alkohole, den Chloriden, Bromiden und Jodiden der einwerthigen Alkoholradicale völlig vergleichbar, jedoch in Folge der zweiwerthigen Natur der mit ihnen verbundenen Kohlenwasserstoffe zwei Atome Chlor, Brom und Jod enthaltend. Sie bilden den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Verbindungen dieser Radicale.

Haloïdäther der zweiwerthigen Alkohole

Eine den zweiwerthigen Alkoholen eigenthümliche, den einwerthigen Alkoholen der Natur der Sache nach fehlende Classe von Derivaten sind die Chlorhydrine oder Oxychloride (auch einfach salzsaure Glycoläther genannt). Sie entstehen aus den zweiwerthigen Alkoholen, indem von den zwei Hydroxylen derselben eines durch Chlor, Brom oder Jod (Bromhydrine, Jodhydrine) substituirt wird. Sie sind einerseits den sauren Estern der zweiwerthigen Alkohole, andererseits den anorganischen Oxychloriden vergleichbar. Wird in den Chlorhydrinen das eine noch vorhandene Hydroxyl ebenfalls durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt, so entstehen die eigentlichen Haloidäther. Z. B.:

Chlorhydrine.



mercaptane
und Oxy-
sulfide.

Lagert sich an jede der beiden freien Affinitäten der Kohlenwasserstoffe ein zweierwerthiges Schwefelatom an, so führt jedes derselben, da es nur mit einer seiner zwei Verwandtschaftseinheiten gebunden wird, noch ein Wasserstoffatom in das Molecül ein, mit anderen Worten: es werden zwei Schwefelwasserstoffreste SH eingeführt, und es entstehen so den Mercaptanen der einwerthigen Alkohole vollkommen entsprechende Verbindungen. Aber auch hier bedingt es die Zweierwerthigkeit der Radicale, dass entweder beide Hydroxylgruppen der Alkohole durch Schwefelwasserstoffreste ersetzt sein können: eigentliche Mercaptane, oder dass nur ein Wasserrest durch den Schwefelwasserstoffrest substituiert wird, in welchem Falle Oxysulfide entstehen, den anorganischen Oxysulfiden bis zu einem gewissen Grade vergleichbar. Z. B.:



Aethylenmercaptan

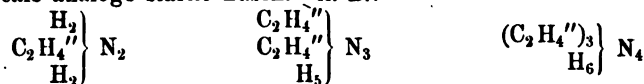
Aethylenoxysulfid

ether,
sulfide und
sulfon-
uren.

Durch Sättigung der beiden freien Verwandtschaftseinheiten der Kohlenwasserstoffe durch ein zweierwerthiges Sauerstoffatom entstehen die Aether; durch ein zweierwerthiges Schwefelatom die Sulfide oder Sulfäther der zweierwerthigen Alkohole; indem sich an den Kohlenstoffkern direct oder indirect die Reste der schwefeligen oder der Schwefelsäure anlagern, Sulfonsäuren.

amine u.
ammon-
basen.

Indem endlich diese zweierwerthigen Kohlenwasserstoffe auch Wasserstoff des Ammoniake ersetzten, und die Reste von zwei Molecülen Ammoniak zu verankern vermögen, entstehen den Aminbasen der einwerthigen Alkoholradicale analoge starke Basen. Z. B.:



Aethylendiamin

Diäthylentriamin

Triäthylentetramin

Aehnliche Verbindungen entstehen ganz analog wieder denen der einwerthigen Alkoholradicale, durch Vertretung des Wasserstoffs im Phosphor- und Arsenwasserstoff durch zweierwerthige Alkoholradicale (Phosphonium- und Arsoniumbasen).

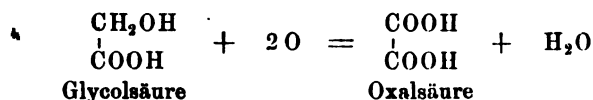
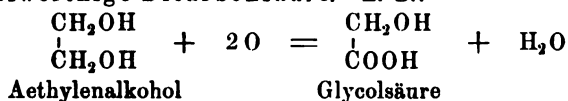
Durch die zweierwerthige Natur dieser Radicale ist es aber bedingt, dass diese Derivate hier noch weit zahlreicher sind, wie bei den einwerthigen Alkoholradicalen; indem die ersteren nämlich mehrere Ammoniakmolecüle zusammenzuankern vermögen, entstehen zahlreiche mehrwerthige basische Derivate (Triamin- und Tetramin-, Triammonium- und Tetrammoniumbasen).

Wir finden demnach bei den zweierwerthigen Alkoholen alle Derivate der einwerthigen Alkohole mit unverändertem Radical repräsentirt, nur in weit grösserer Zahl.

dem zwei-
erthigen
alkohol
entsprechen
zwei eigen-
tümliche
basen.

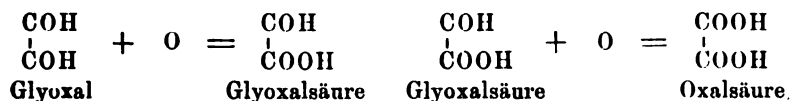
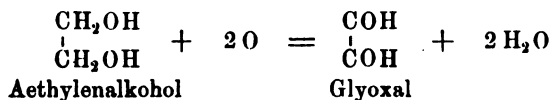
Die zweierwerthigen Alkohole gehen durch Behandlung mit oxydirenden Agentien in Säuren über; aber es entsprechen jedem zweierwerthigen Alkohol zwei Säuren: eine zweierwerthige Monocar-

bonsäure, und eine zweiwerthige Dicarbonsäure. Indem nämlich von den auch diese (normalen) Alkohole charakterisirenden Atomgruppen CH_2OH zunächst nur eine in die Carboxylgruppe COOH verwandelt wird, entstehen Säuren, welche zwei Hydroxyle enthalten, daher zweiwerthig sind; aber nur eines dieser beiden Hydroxyle ist mit Carbonyl verbunden, und gehört demnach der Carboxylgruppe an, das andere ist an den Alkoholrest CH_2 gelagert, es ist sogenanntes alkoholisches Hydroxyl. Wird aber unter der fortgesetzten Einwirkung des oxydirenden Agens auch die zweite Atomgruppe CH_2OH in die Carboxylgruppe COOH verwandelt, so resultirt eine zweiwerthige Dicarbonsäure. Z. B.:

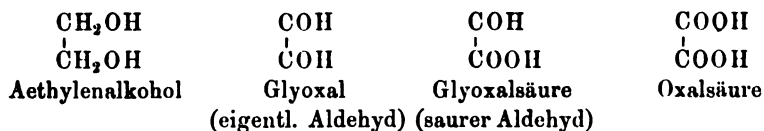


Den Aldehyden der einwerthigen Alkohole entsprechende Verbindungen kennt man nur in der Aethylen- und Butylenreihe. Aber auch hier, wenn wir von einem Fall auf Allgemeines schliessen dürfen, zeigt sich wieder die Eigenthümlichkeit, dass einem zweiwerthigen Alkohol, so wie ihm zwei Säuren entsprechen, auch zwei Aldehyde entsprechen, von welchem wir den einensauren Aldehyd nennen wollen.

So kann als der saure Aldehyd des Aethylenalkohols die Glyoxalsäure angesehen werden; als der eigentliche Aldehyd aber das Glyoxal:



Wir haben also folgende Reihe:



Die Oxyde der zweiwerthigen Alkoholradicale der Reihe C_nH_{2n} können als ihre Aether betrachtet werden. Diese vereinigen sich mit 1 Mol. Wasser direct zu den entsprechenden Alkoholen, allein es können 2, 3 und 4 und sogar 5 Mol. der Oxyde zu 1 Mol. Wasser treten, und die aus dieser directen Vereinigung hervorgehenden Verbindungen gehören Typen höherer Ordnung an. Sie besitzen aber noch den Charakter von

Jedem
werthig
Alkoh
entspre
zwei
ran

und eben
zwei Al
hyde.

äthy-
alkohole.

Alkoholen, denn sie können Verbindungen bilden, welche den zusammengesetzten Aetherarten vergleichbar sind (Polyäthylenalkohole).

Schliesslich dürfte noch hervorzuheben sein, dass alle hierher gehörigen zweiwertigen Alkohole sich von den einwertigen Alkoholen (Methyl-, Aethylalkohol etc.) in ihren empirischen Formeln durch einen Mehrgehalt von 1 At. O unterscheiden.

Aethylalkohol	C_2H_6O	Aethylenalkohol	$C_2H_4O_2$
Propylalkohol	C_3H_8O	Propylenalkohol	$C_3H_6O_2$
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	Butylenalkohol	$C_4H_8O_2$
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	Amylenalkohol	$C_5H_{10}O_2$

Für die einwertigen Alkohole erscheinen als natürlicher Ausgangspunkt ihrer Derivate die Alkohole selbst, da diese Derivate zuerst aus den Alkoholen entwickelt wurden, und man erst später angefangen hat, sie aus ihren Stammkohlenwasserstoffen aufzubauen. Bei den zweiwertigen Alkoholen sind es aber ihre Radicale, d. h. die zweiwertigen Kohlenwasserstoffe, welche zur Darstellung der Derivate, und auch zur Entdeckung der Alkohole selbst dienen. Namentlich waren die Chloride und Bromide dieser Radicale die mit Erfolg benutzten Angriffspunkte. Wir werden daher in Folgendem diese genetische Ordnung festhalten.

M e t h y l e n r e i h e.

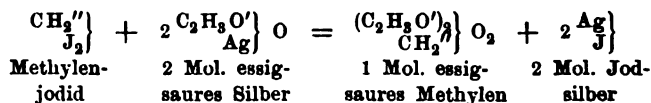
Radical: Methylen CH_2'' .

Dieser Kohlenwasserstoff ist im isolirten Zustande nicht bekannt, ebenso wenig kennt man seinen Alkohol; es sind nur einige Haloidverbindungen desselben dargestellt und Sulfonsäuren.

äthylen-
lid.

Methylenjodid: CH_2J_2 . Farblose, angenehm riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 3.342 specif. Gew. bei $+5^\circ C.$, bei $-2^\circ C.$ zu einer aus breiten glänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse erstarrend. Siedet unter partieller Zersetzung bei 182° , unzersetzt im leeren Raume bei einer den Siedepunkt des Wassers wenig übersteigenden Temperatur. Bildet sich bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform, und beim Erhitzen einer Mischung von Jodoform und Jod in zugeschmolzenen Glasröhren auf $150^\circ C.$

Behandelt man Methylenjodid mit essigsaurem Silber, so erhält man nach der Formelgleichung:

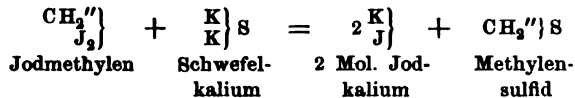


essigsaures
äthylen.

Essigsaures Methylen: $\left(\begin{array}{c} CH_2'' \\ C_2H_3O' \end{array} \right)_2 O_2$, als ölförmige, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei etwa $170^\circ C.$ siedend.

Durch Einwirkung von Chlor auf essigsäures Methyl erhält man Monochloressigsäures Methylen, $\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right.$, als eine durchsichtige, bewegliche Flüssigkeit von penetrantem erstickenden Geruch, bei 115 bis 116° siedend, von 1.19 specif. Gew. bei + 14.2, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Erwärmt man es mit einer alkoholischen Lösung von essigsäurem Kalium, so geht es in essigsäures Methylen über.

Methylensulfid: $\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right.$. Lässt man auf Methylenjodid eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium einwirken, so erhält man nach der Formelgleichung: Methylensulfid.



diese Verbindung als weisses, lockeres, in indifferenten Lösungsmitteln beinahe unlösliches Pulver. Auch bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Zink und Salzsäure (*H in statu nascendi*) wird dieser Körper erhalten. Erhitzt man das Methylensulfid auf 150° C., so verwandelt es sich in Dimethylensulfid, $(\text{CH}_2)_2\text{S}_2$, zwiebelartig riechende, an der Luft flüchtige Krystalle.

Methylendisulfonsäure: $\text{CH}_2 2\text{SO}_3\text{H}$. Diese Säure, auch als Disulfomethylensäure, Disulfometholsäure, Methionsäure, methylen-schweflige Säure bezeichnet, bildet sich auf mehrfache Weise: bei der Behandlung von Alkohol oder Aether mit Schwefelsäureanhydrid, und bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Sulfocyanmethylen, Acetamid, Methylcyanid und auf Milchsäure. Sie krystallisirt in äusserst zerfliesslichen langen Nadeln, ihre Lösungen sind stark sauer. Ist sehr beständig und wird durch Kochen mit Salpetersäure nicht verändert. Giebt mit Basen zum Theil krystallisirbare Salze. Chlorbaryum scheidet aus ihren Lösungen sofort methylendisulfonsäures Baryum: $\text{CH}_2 2\text{SO}_3\text{Ba}$, in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Dasselbe lässt sich aus kochender Salzsäure unzersetzt umkrystallisiren. Methylendisulfonsäure

A e t h y l e n r e i h e .

Radical: Aethylen C_2H_4 .

Die Theorie der chemischen Structur sieht, wie bereits S. 29 gezeigt wurde, die mögliche Existenz zweier ungesättigter Molecüle von der Formel C_2H_4 voraus, nämlich:



Verschiedene Structur des Aethylens und Aethylidens.

worin die Punkte die ungesättigten Verwandtschaftseinheiten bedeuten. In der That sind zwei Chloride von der Formel $C_2H_4Cl_2$ bekannt, welche als Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid bezeichnet werden. Letzterem kommt

nach seinen Bildungsweisen offenbar die Strukturformel $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{array}$, demnach dem Aethyliden die Structur II. zu, für das Aethylenchlorid bleibt daher nur die Formel $\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$, und für das Aethylen selbst die Structur I. übrig.

Öelbildendes Gas.

Freies Aethylen: $C_2H_4 = \begin{array}{c} CH_2 \\ || \\ CH_2 \end{array}$.

Die Eigenschaften dieses coërciblen Gases und seine praktischen Beziehungen sind bereits im I. Bande dieses Werkes 5te Aufl. S. 352 ausführlich erörtert. Dasselbe gilt von seinem Vorkommen und seinen Bildungsweisen. Am einfachsten erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Aethylalkohol und 5 bis 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure (vergl. Bd. I, 5te Aufl. S. 360). Die Theorie des Vorganges wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt: $C_2H_6O + H_2SO_4 = C_2H_4 + H_2SO_4 + H_2O$.

Wird von concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wenig, beim Erwärmen der Säure auf 100° reichlich absorbirt. Durch Destillation der mit Wasser verdünnten Lösung und Behandlung des Destillates mit Kaliumcarbonat erhält man Aethylalkohol (vergl. S. 106).

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert das Aethylen Ameisensäure und Oxalsäure; bei der Oxydation mit Chromsäure Aldehyd ($C_2H_4 + O = C_2H_4O$). Bei beginnender Rothgluth dagegen vereinigt es sich mit Wasserstoff zu C_2H_6 (Aethan).

Aethylenchlorid.

Aethylenchlorid: $\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$. Farblose Flüssigkeit von 1·271 specif.

Gewicht bei 0° , angenehm ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack. Siedet bei $85\cdot5^\circ C.$, ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether aber leicht löslich. Angezündet brennt es mit grün gesäumter Flamme, und wird in der Rothgluth in Kohle, Salzsäure und einen Kohlenwasserstoff zerlegt.

Durch weingeistige Kalilösung wird dem Aethylenchlorid Chlorwasserstoff entzogen und es entsteht die Verbindung C_2H_3Cl , einfach gechlortes Aethylen, ein bei -18° condensirbares Gas. Durch Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorid entstehen Substitutionsproducte, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Man erhält Aethylenchlorid durch directe Einwirkung des Chlorgases auf ölbildendes Gas, und durch Behandlung von Aethylenalkohol mit Phosphorchlorid.

Aethylidenchlorid.

Aethylidenchlorid: $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{array}$. Diese dem Aethylenchlorid isomere

Verbindung bildet sich als erstes Product der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid, sodann bei der Destillation von Aldehyd mit Phosphor-

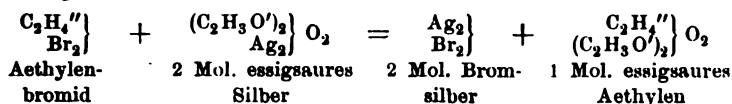
chlorid. Nach dieser letzteren Bildungsweise aus Aldehyd, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHO} \end{matrix}$,

kommt diesem Chloride offenbar die obige Structurformel zu.

Farblose, bei + 58 bis 59° siedende Flüssigkeit von 1.198 specif. Gew. von chloroformähnlichem Geruch (Aethylenchlorid riecht ganz verschieden) und gegen weingeistige Kalilösung sich sehr indifferent verhaltend.

Aethylenbromid: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. Farblose, leicht bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, bei 0° C. zu einer weissen camphorartigen Masse erstarrend. Siedet bei 129° C., löst sich in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure, und hat bei + 21° C. ein specif. Gewicht von 2.163. Diese Verbindung bildet sich unmittelbar bei der Einwirkung von Brom auf ölbildendes Gas oder Aethylen. Gegen weingeistige Kalilösung verhält es sich analog dem Aethylenchlorid. Es bildet sich nämlich einfach gebromtes Aethylen oder Bromäthylen: $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{Br} + \text{HBr})$. Dieses zerfällt mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt in Acetylen, C_2H_2 , und Bromwasserstoff.

Aethylenjodid: $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$. Lange, seidenglänzende, bei + 70° C. schmelzende, in einer Atmosphäre von ölbildendem Gase sublimirbare Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, beim Aufbewahren allmählich, bei 85° C. sogleich in Aethylen und Jod zerfallend. Verhält sich gegen weingeistige Kalilösung ähnlich wie die vorhergehenden Verbindungen. Das Aethylenjodid bildet sich durch directe Einwirkung von Jod auf ölbildendes Gas im Sonnenlichte, und bei der Zersetzung des Jodäthyls durch Hitze: $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{J}) = \text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}$. Behandelt man Aethylenbromid oder Jodid mit essigsaurem Silber, so wird Jod- oder Bromsilber abgeschieden, und essigsaures Aethylen oder zweifach essigsaures Glycol gebildet. Der Vorgang erfolgt nach der Formelgleichung:



Essigsaures Aethylen: $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \\ (\text{Zweifach essigsaures Glycol}) \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right.$

Farblose Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, bei höherer Temperatur schwach nach Essigsäure riechend. Siedet bei 185° C. und destillirt unzersetzt über. Ist vollkommen neutral, schwerer als Wasser und in diesem wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Basen zerfällt es in essigsaure Salze und Aethylenalkohol. Zur Reindarstellung des essigsauren Aethylens destillirt man, nach der Trennung des gebildeten Bromsilbers, das Product der Einwirkung von Aethylenbromid auf essigsaures Silber, fängt das zwischen 160° bis 200° C. übergehende besonders auf, und rectificirt das durch Essigsäure noch saure Destillat wiederholt über Bleioxyd.

Essigsaure
Aethylen
(zweifach
essigsaure)
Glycol.

Einfach
essigsäures
Aethylen.

Einfach essigsäures Aethylen: $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$
(Einfach essigsäures Glycol) $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$, ist eine farblose,

ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, mischbar mit letzterem und mit Alkohol. Siedet bei 182° C. Salzsäuregas verwandelt es bei 100° in

Glycolchloracetin, $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$, eine bei 145° siedende Flüssig-

keit; ähnlich wirken Jod- und Bromwasserstoff.

Diese Verbindung steht zum Aethylenalkohol in einer ähnlichen Beziehung, wie ein saures Salz zu einer zweibasischen Säure.

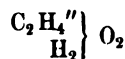
Man erhält einfach essigsäures Aethylen leicht durch Erwärmen von Aethylenbromid (1 Mol.); mit einer alkoholischen Auflösung von essigsäurem Kalium (2 Mol.); ebenso bildet es sich beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Aethylenalkohol.

Es sind ausserdem noch eine Reihe Ester des Aethylenalkohols dargestellt. So **buttersäures**, **valeriansäures**, **benzoësaures** Aethylen, dann aber auch **gemischte Ester**. Z. B. **bütter-essig-**

saures Aethylen: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_7\text{O} \end{array}$ u. a. m.

Aethylenalkohol.

Syn. Glycol, Aethylglycol.

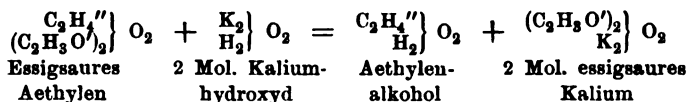


Typenformel



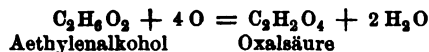
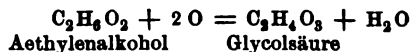
Strukturformel

Lässt man auf essigsäures Aethylen Kaliumhydroxyd einwirken, so bildet sich Aethylenalkohol nach der Formelgleichung:



Aethylen-
alkohol
(Glycol).

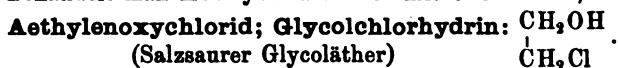
Der Aethylenalkohol stellt eine wasserhelle, etwas dickliche, süß schmeckende Flüssigkeit dar, die bei etwa 195° C. siedet und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist. Sein Dampf lässt sich entzünden. Durch oxydirende Agentien wird er in Glycolsäure und dann Oxalsäure übergeführt:



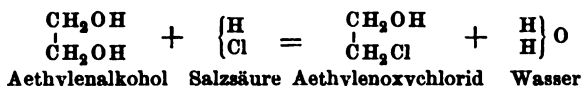
Bei vorsichtig geleiteter Oxydation mit Salpetersäure entsteht auch Glyoxalsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert er ebenfalls Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Chlorzink Aldehyd.

Ausser der typischen oben aufgeführten Darstellungsweise erhält man Aethylenalkohol auch bei der directen Einwirkung von Wasser auf Aethylenoxyd bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren: $C_2H_4O + H_2O = C_2H_6O_2$, am vortheilhaftesten bei dem mehrstündigen Erhitzen von Aethylenbromid (1 Mol.) mit einer wässerigen nicht zu concentrirten Auflösung von 1 Mol. Kaliumcarbonat.

Behandelt man Aethylenalkohol mit Salzsäure, so liefert er:

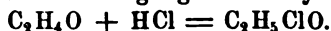


Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichung:

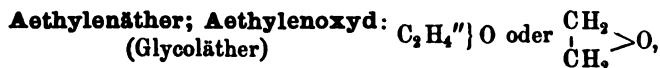


Farblose, bei 128° siedende Flüssigkeit, mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Geht durch Natriumamalgam (*H in statu nascenti*) in Aethylalkohol über: $C_2H_5ClO + 2H = HCl + C_2H_6O$. Aethylenoxychlorid u. Aethylenoxybromid.

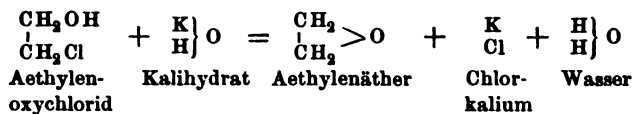
Ausser der oben angeführten Bildungsweise erhält man Aethylenoxychlorid durch directe Vereinigung von Aethylenoxyd und Salzsäure:



Auch Aethylenoxybromid, C_2H_5BrO , und Aethylenacetyloxychlorid, $C_2H_4 \begin{array}{c} OC_2H_3O \\ | \\ Cl \end{array}$, sind dargestellt.



wird erhalten durch Einwirkung von Kalihydrat auf Aethylenoxychlorid nach der Gleichung:



Ebenso durch Behandlung von Glycolchloracetin (vergl. S. 252) mit Kalihydrat: $C_2H_4 \cdot OC_2H_3O \cdot Cl + 2KHO = C_2H_4O + C_2H_3KO_2 + KCl + H_2O$.

Der Aethylenäther ist eine schon bei + 13·5°C. siedende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt, und sich in vielfacher Beziehung wie ein kräftig basisches Metalloxyd verhält. Nicht nur verbindet er sich direct mit Säuren zu Estern, sondern auch mit Wasser unmittelbar zu Aethylenalkohol, ja er fällt sogar gewisse Metalloxyde aus ihren Salzen, so Eisenoxyd, Kupferoxyd, Thonerde und Magnesia; dagegen wird er von Kali und von Kalk aus seiner Verbindung mit Salzsäure abgeschieden. Verhält sich wie ein basisches Metalloxyd und vereinigt sich

Erhitzt man Aethylenoxyd mit Aethylenalkohol, so vereinigen sich beide Substanzen durch einfache Addition zu complexeren, das Aethylen

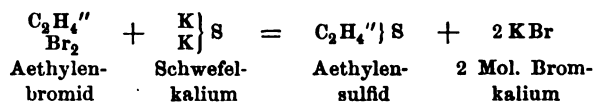
mehrmals enthaltenden Verbindungen, die ihrerseits polyatomige Alkohole sind (Polyäthylalkohole s. unten). Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht er sowie der damit isomere Aldehyd in Weingeist über. Mit Ammoniak vereinigt er sich direct zu starken sauerstoffhaltigen Basen (Oxyäthylbasen s. unten).

Gemischte
Aethylen-
äther.

So wie die zwei Atome extraradicalen Wasserstoffs im Aethylenalkohol durch Säureradicalc vertreten werden können, so können sie auch durch einwerthige Alkoholradicalc oder Metalle vertreten werden. Derartige Verbindungen sind mehrfach dargestellt. So Dimethyläthyläther, $C_2H_4 \begin{Bmatrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{Bmatrix}$, Methyläthyläthyläther, $C_2H_4 \begin{Bmatrix} CCH_3 \\ OC_2H_5 \end{Bmatrix}$, Mononatriumäthyläther, $C_2H_4 \begin{Bmatrix} ONa \\ OH \end{Bmatrix}$, Dinatriumäthyläther, $C_2H_4 \begin{Bmatrix} ONa \\ ONa \end{Bmatrix}$ u. A. m.

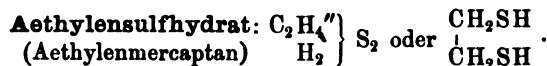
Aethylen-
sulfid.

Aethylen-sulfid: C_2H_4S oder $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > S$. Diese Verbindung wird bei der Einwirkung einer alkoholischen Auflösung von Aethylenbromid auf einfach Schwefelkalium und Destillation erhalten, wobei es sich aus den übergehenden Dämpfen krystallinisch absetzt:

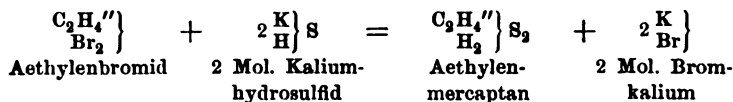


Weisser, pulverförmiger Körper, bei 110° C. schmelzend, bei etwa 200° C. sublimirend, aber schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur verdunstend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether- und Schwefelkohlenstoff. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser krystallinisch gefällt.

Aethylen-
mercaptan.

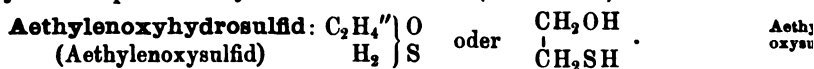


Das Aethylenmercaptan bildet sich in ganz analoger Weise wie das Aethylmercaptan, nämlich durch Einwirkung von Aethylenbromid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrosulfid nach folgender Formelgleichung:

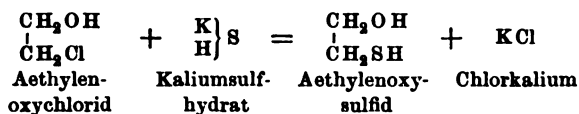


Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1.123 specif. Gewicht, bei 146° C. siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Auch in Kalilauge löst es sich, und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden. Scheint sich mit Ammoniak verbinden zu können. Mit den Salzen der schweren Metalle giebt es den Mercaptiden analoge Niederschläge. Aethylenbleimercaptid, $C_2H_4Pb''S_2$, ist ein

eigelber Niederschlag. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert Aethylenmercaptan Aethylenedisulfonsäure (s. w. unten).



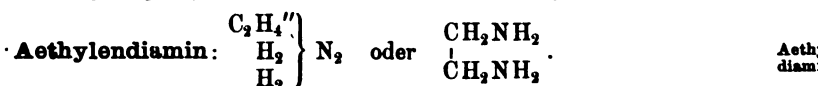
Behandelt man Aethylenoxychlorid mit Kaliumhydro-sulfid, so erhält man diese Verbindung nach der Formelgleichung:



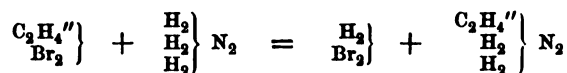
als eine farblose schwere Flüssigkeit, die nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol löslich ist und dem Mercaptan ähnlich riecht. Durch Salpetersäure wird sie in Isäthionsäure (siehe unten) verwandelt.

Stickstoffbasen des Aethylens.

Das Aethylen lässt sich so wie das einwerthige Aethyl in das Molekül des Ammoniaks, oder in jenes des Ammoniums einführen und erzeugt so Substanzen von ausgesprochen basischem Charakter. Durch die zweiwerthige Natur des Aethylens ist es aber bedingt, dass diese Basen Diaminbasen oder Diammoniumbasen sind. Ihre Bildungsweisen sind in der Regel analog denjenigen der Aminbasen der einwerthigen Alkoholradicale.



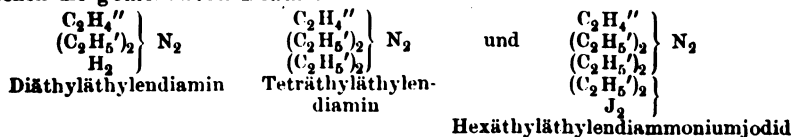
Diese Base bildet sich bei der Einwirkung von Aethylenbromid oder -jodid auf Ammoniak nach der Formelgleichung:



Farblose Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. Sie reagirt stark alkalisch, neutralisirt Säuren vollkommen und siedet bei 120° C.

Das Aethylen-diamin ist eine zweisäurige Base wie die Diamine überhaupt und bildet mit 2 Mol. Säure krystallisirbare Salze. Mit 1 Mol. Wasser verbindet es sich zu einem schwer zersetzbaaren Hydrat.

Durch successive Behandlung des Aethylen-diamins mit Aethyljodid entstehen die gemischten Diamine:



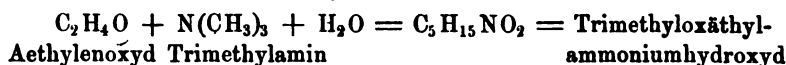
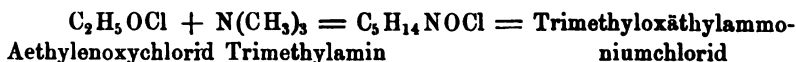
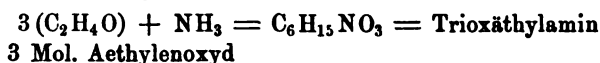
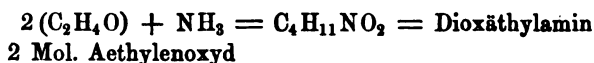
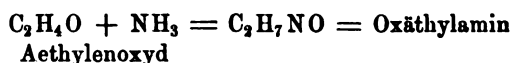
Letztere Verbindung, das Jodid einer Diammoniumbase, nimmt weiteres Aethyl als eine gesättigte Verbindung nicht mehr auf.

Es sind weiterhin die secundären und tertiären Diaminbasen Diäthylendiamin, Triäthylendiamin, Triamin- und Tetraminbasen (vergl. S. 246), endlich Di-, Tri- und Tetrammoniumbasen des Aethylens dargestellt.

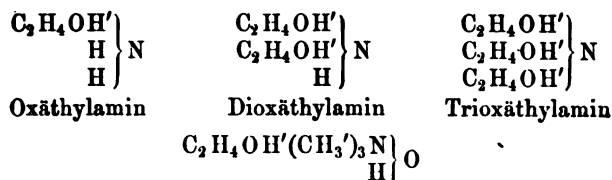
Die Zahl der bisher dargestellten mehrbasischen Ammoniak- und Ammoniumbasen des Aethylens ist bereits eine sehr beträchtliche. Sie erläutern die vor allem wichtige Thatsache, dass die mehrwerthigen Alkoholradicale, indem sie mehrere Ammoniakmolecüle zusammenzuankern vermögen, eine noch weit grössere Anzahl von Basen liefern können, wie die einwerthigen Alkoholradicale, sowie dass wir durch sie zu immer höher und höher zusammengesetzten Verbindungen dadurch gelangen, dass der extraradicale Wasserstoff aller dieser polyatomigen Ammoniak- und Ammoniumbasen durch andere einwerthige Alkoholradicale vertretbar ist.

Oxyäthylen-
basen.

Oxyäthylenbasen. Oxäthylaminbasen. Bei der Behandlung von wässrigem Ammoniak mit Aethylenoxyd bilden sich durch directe Vereinigung von einem Molecül Ammoniak, und einem oder mehreren Molecülen Aethylenoxyd als Oxyäthylen- oder Oxäthylaminbasen bezeichnete stark basische Verbindungen. Die Chlorverbindungen (oder Bromide) dieser Basen entstehen auch durch directe Vereinigung von Aethylenoxychlorid (oder Bromid) und Ammoniak. Aehnliche Basen noch complicirter Constitution entstehen endlich bei der Behandlung der Oxychloride oder Bromide mit Aminbasen oder organischen Basen überhaupt. Z. B.:

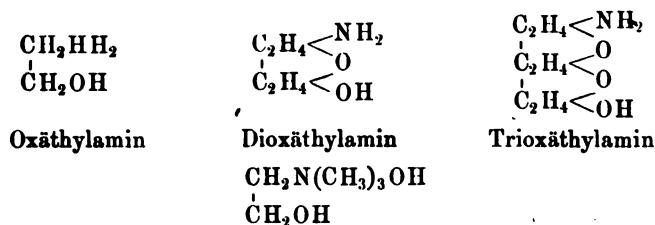


Man kann diese merkwürdigen Verbindungen als Ammoniak- oder Ammoniummolecüle auffassen, deren Wasserstoff ganz oder zum Theil durch den einwerthig fungirenden Aethylenalkoholrest $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}'$, zu dessen Bildung $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H})$ Ammoniak 1 At. Wasserstoff abgiebt, ersetzt ist:



Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd

Oder man kann sie, auf die Elemente selbst und ihre Bildungsweise zurückgehend, als Oxyamidoderivate des Aethylenalkohols, oder als durch zweierthigen Sauerstoff verankerte Aethylene betrachten, deren an den Enden der Kette befindlichen freien Affinitäten durch eine Amid- und eine Hydroxylgruppe gesättigt sind. Nachstehende Formeln erläutern diese Auffassung, welche vor der mehr schematischen oben entwickelten den entschiedenem Vorzug besitzt, die directe Bildung dieser Verbindungen zu erklären:



Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd

Diese Basen erscheinen nach dieser Auffassung den unten zu beschreibenden Polyäthylenealkoholen völlig analog.

Die Eigenschaften der Oxyäthylenbasen sind noch sehr unvollkommen beschrieben. Im freien Zustande stellen sie syrupartige Flüssigkeiten von deutlich alkalischer Reaction dar, welche die Salzsäure unter Bildung krystallisirbarer Salze neutralisiren, und sich mit Platinchlorid zu ebenfalls krystallisirbaren gelben Doppelsalzen vereinigen.

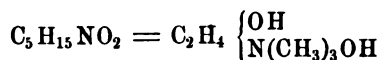
Behandelt man Trioxäthylamin mit 1, 2, 3 und 4 Mol. Aethylenoxyd, so entstehen sauerstoffhaltige Basen von immer zunehmender Complication und in dem Maasse, als sich das Aethylenoxyd in diesen Verbindungen anhäuft, schwächt sich ihr basischer Charakter ab. Die Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze, und namentlich ihrer Platindoppelsalze nimmt in gleichem Maasse ab. Es tritt also auch hier die bezeichnende Eigenthümlichkeit des Aethylens auf, sich in Verbindungen anzuhäufen.

Die drei ersten der namentlich aufgeführten Oxyäthylenbasen entstehen gleichzeitig bei der Einwirkung des wässrigen Ammoniaks auf Aethylenoxyd unter starker Erhitzung, und lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer salzsauren Salze und Platindoppelsalze in

Alkohol von einander trennen. Eine nähere Betrachtung verdienen aber ihrer physiologischen Bedeutung wegen nachstehende:

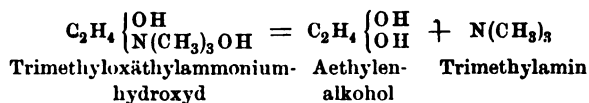
Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd:

(*Bilincurin, Cholin, Sinkalin*)



Bilincurin.

Sehr zerfliessliche, nur schwierig krystallisirende, stark alkalische Base, an der Luft Kohlensäure anziehend. Verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid ein in grossen gelben Tafeln krystallisirendes Doppelsalz: $C_5H_{14}NOCl$, $PtCl_4$. Beim Erhitzen zerfällt die Base in Trimethylamin und Aethylenalkohol:



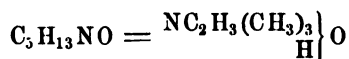
Vorkommen.

Vorkommen und Bildungsweisen. Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd wurde in geringer Menge in der Galle aufgefunden (daher der Name Cholin), entsteht aber auch beim Kochen von Sinapin (siehe Alkaloide) mit Kali- oder Barythydrat, und wird synthetisch sehr leicht durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenoxyd und Wasser erhalten:



Trimethylvinylammoniumhydroxyd:

(*Neurin*)



Neurin.

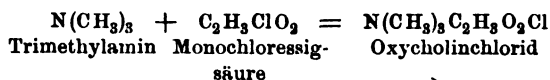
Diese der vorigen ausserordentlich ähnliche Base entsteht durch Zersetzung der Gehirn- und Nervensubstanz, sowie des Lecithins (s. w. u.) mit Barytwasser (daher der Name Neurin), wurde aber früher mit dem Cholin verwechselt. Sie bildet sich bei der Behandlung des Trimethyloxäthylammoniumhydroxydes mit Jodwasserstoff, wobei das gut krystallisirende Trimethyljodäthylammoniumjodid, $C_2H_4J(CH_3)_3NJ$, durch Substitution beider Hydroxyle durch J entsteht, welches bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser die freie Base liefert.

Oxycholin. Oxyneurin. Betain:



Betain.

entsteht bei vorsichtiger Oxydation des Cholins, ist aber fertig gebildet im Saft der Runkelrüben (*Beta vulgaris*) enthalten, und zwar in der ersten Wachstumsperiode der Rüben in grösserer Menge. Kann endlich synthetisch durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochloressigsäure dargestellt werden:



Die aus dem Chloride abgeschiedene freie Base krystallisirt aus Alkohol in grossen glänzenden Krystallen, die ziemlich zerfliesslich sind, reagirt nicht alkalisch, schmeckt süsslich kühlend, und liefert mit Säuren schön krystallisirende Salze. Ist isomer dem Butalanin.

Durch Einwirkung von Triäthylamin, von Ammoniak, Anilin, Toluidin und Strychnin auf Aethylenoxychlorid erhält man ähnliche Basen.

Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens.

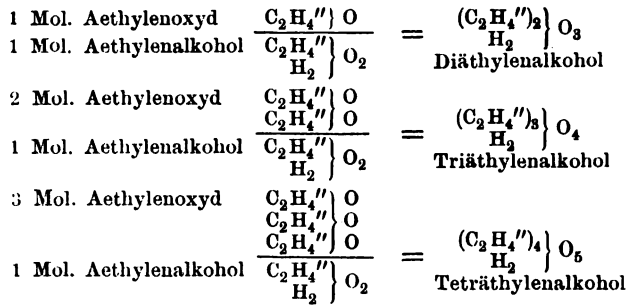
Die Phosphor- und Arsenderivate der einwerthigen Alkoholradicale, wie des Aethyls, Methyls u. s. w., erhält man bekanntlich durch die Einwirkung von Phosphorchlorür oder Arsenchlorür auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale (Zinkäthyl, Zinkmethyl u. s. w.). Man erhält auf diese Weise Triäthylphosphin, Trimethylphosphin, Triäthylarsin etc.

Behandelt man in analoger Weise Aethylenbromid: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, mit Triäthylphosphin oder Triäthylarsin, so erhält man, wie dies aus der nun schon wiederholt constatirten Eigenthümlichkeit des Aethylens, sich in Verbindungen anzuheufen, von vornherein zu erwarten ist, zahlreiche basische phosphor- und arsenhaltige Aethylenderivate. Da die Zahl und die complexe Zusammensetzung derselben für den Anfänger geradezu verwirrend ist, und sie nur theoretisches Interesse, in diesem Sinne aber allerdings ein hohes, beanspruchen können, so beschränken wir uns darauf, die Existenz derartiger Verbindungen zu constatiren. Eine phosphorhaltige Oxyäthylenbase erhält man bei der Behandlung von Trimethylphosphin mit Monochloressigsäure. Dieselbe: $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{PO}_2$, kann als Betaïn der Phosphorreihe bezeichnet werden.

Polyäthylenalkohole.

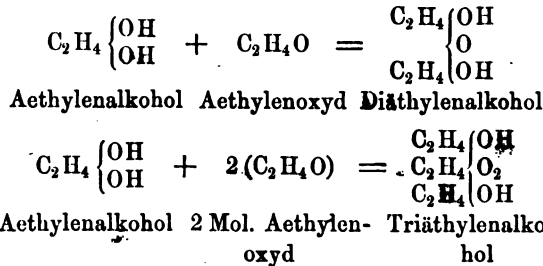
Lässt man Aethylenoxyd auf Aethylenalkohol einwirken, so vereinigen sich beide zu complexeren Verbindungen, welche den Charakter von Alkoholen besitzen, zusammengesetzte Aetherarten bilden, und durch Oxydationsmittel in eigenthümliche Säuren übergeben. Man hat diese merkwürdigen Verbindungen Polyäthylenalkohole genannt.

Sie entstehen durch einfache Addition der Molecüle des Aethylenoxyds und des Aethylenalkohols, wie nachstehende typische Formeln zu übersichtlichem Ausdrücke bringen:

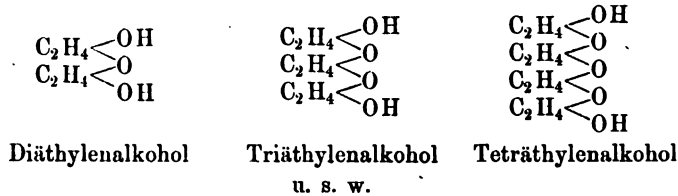


stitu-
in dersel-
n.

und so weiter. Ihre Bildung ist demnach jener der Oxyäthylenbasen analog, ebenso aber auch ihre Constitution. — Man kann sich erstere so denken, dass sich in das Molecül des Aethylenalkohols ein oder mehrere Molecüle Aethylenoxyd einschieben, deren Sauerstoff die Aethylene verankert.



Die Bindungsweise der Elemente in den Polyäthylenalkoholen verständlichen nachstehende Structurformeln:



igen-
haften.

Die Polyäthylenalkohole, bis zum Hexäthylenalkohol dargestellt, sind syrupdicke, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Fluida, die erst weit über 200° C. sieden, oder nur im luftleeren Raume unzersetzt destillirt werden können. Der Diäthylenalkohol siedet bei 250° C., der Triäthylenalkohol bei 287° C., der Teträthylenalkohol erst über 300° C. unter partieller Zersetzung. Pentäthylenalkohol und Hexäthylen-

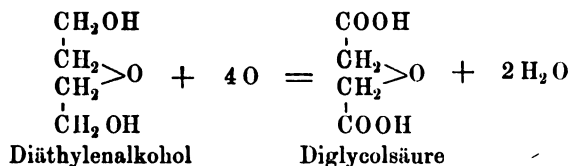
alkohol
liefern mit
Säuren sum-
menge-
ste Ac-
ter und
ehen durch
xydations-
mittel in
Säuren

lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt destilliren. Bei der Behandlung mit Säurehydraten gehen die Polyäthylenalkohole unter Elimination von Wasser in Ester über.

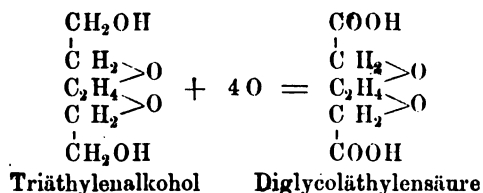
Unter der Einwirkung der Salpetersäure, oder des Sauerstoffs unter Mitwirkung von Platinmoor, liefern sie eigenthümliche Säuren, die zu

den Polyäthylenalkoholen in demselben Verhältniss stehen wie die Säuren des Aethylenalkohols zu diesem.

So liefert der Aethylenalkohol bei vorsichtiger Oxydation, indem sich eine der beiden Atomgruppen CH_2OH in die Carboxylgruppe COOH verwandelt, die zweiwerthige einbasische Glycolsäure; Diäthylenalkohol dagegen in analoger Weise die zweibasische Diglycolsäure:



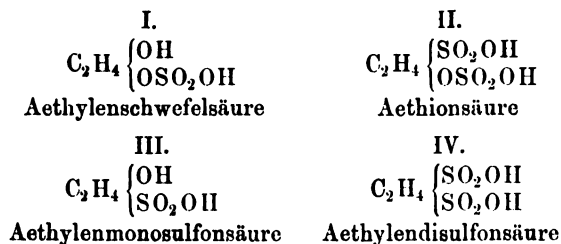
Behandelt man dagegen Triäthylenalkohol mit oxydirenden Agentien, so erhält man die ebenfalls zweibasische Diglycoläthylensäure:



Es ist bemerkenswerth, dass die aus der Oxydation der Polyäthylenalkohole hervorgehenden Säuren die Eigenschaften der eigentlichen Pflanzensäuren zeigen, und zuweilen sogar mit ihnen isomer sind. So ist die Diglycolsäure der Aepfelsäure isomer.

Aethylensulfonsäuren.

Es sind vier unter diese generelle Bezeichnung fallende Säuren bekannt: Aethylenschwefelsäure (Sulfoglycolsäure), Aethionsäure, Aethylenmonosulfonsäure (Isäthionsäure) und Aethylendisulfonsäure (Disulfätholsäure). Ihre Zusammensetzung und ihre Structur ergibt sich aus nachstehender Formelzusammenstellung:

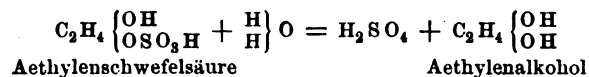


Aus diesen Formeln ergibt sich zunächst, dass Aethylenschwefel-

säure und Aethylenmonosulfonsäure zweiwerthige einbasische Säuren sind, da von ihren beiden Hydroxylgruppen nur eine dem Säurereste, die andere aber dem Alkoholreste angehört, während Aethionsäure und Aethylendisulfonsäure zweibasische Säuren sein müssen, da ihre beiden Hydroxyle saure sind. Weiterhin aber ergibt sich aus obigen Formeln, dass bei der Aethylenschwefelsäure und der Aethionsäure ein Schwefelsäurerest SO_3H nicht direct an den Kohlenstoffkern angelagert ist, sondern mit ihm nur durch ein Sauerstoffatom in indirecter Verbindung steht, während bei der Aethylenmonosulfonsäure und bei der Aethylendisulfonsäure diese Reste alle direct an den Kohlenstoffkern gelagert sind, dass endlich bei der Aethionsäure einer der beiden Säurereste diese Lagerung zeigt. Das chemische Verhalten rechtfertigt diese Auffassung ihrer Structur vollkommen. Die Säuren der letzteren Structur sind sehr beständig, während die der ersteren, in welchen SO_3H nur indirect mit dem Kohlenstoffkern in Verbindung steht, sich sehr leicht unter Abspaltung von Schwefelsäure zersetzen.

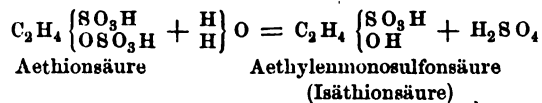
ethylen-
schwefel-
säure

Aethylenschwefelsäure (Sulfoglycolsäure): $\text{C}_2\text{H}_4\text{OHOSO}_3\text{H}$, ist nur in Form ihres Baryumsalzes bekannt, welches man erhält, wenn man Aethylenalkohol mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, hierauf mit Wasser verdünnt, mit kohlen-saurem Baryum sättigt und zur Krystallisation eindampft. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt schwer. Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt es in Baryumsulfat resp. Schwefelsäure und Aethylenalkohol:



ethion-
säure

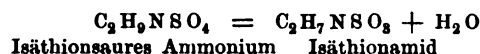
Aethionsäure (Aethylensulfonschwefelsäure): $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{HOSO}_3\text{H}$, entsteht, wenn man den Dampf des Schwefelsäureanhydrids auf absoluten Alkohol einwirken lässt und die erhaltene Krystallmasse: Carbylsulfat (Anhydrid der Aethionsäure), $\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{SO}_2$, der feuchten Luft aussetzt, wobei sie unter Wasseraufnahme in Aethionsäure übergeht. Stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, mit Basen wohlcharakterisirte zum Theil krystallisirbare Salze bildend. Die Aethionsäure zerfällt schon beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen, ja selbst beim Abdampfen derselben im luftverdünnten Raume in Schwefelsäure und Aethylenmonosulfonsäure:



Auch ihre Salze zersetzen sich bereits beim Kochen ihrer wässrigen Lösung.

Isäthionsäure. Aethylenmonosulfonsäure: $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H,OH}$. In Wasser ungemein leicht lösliche, zerfließliche Kryställchen; die wässri-

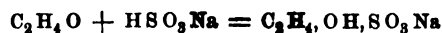
gen Lösungen reagieren und schmecken stark sauer und können, ohne sich zu zersetzen, gekocht werden. Die Säure ist zweiwerthig aber einbasisch und liefert meist leicht krystallisirbare, in Wasser lösliche Salze. Das Baryumsalz zersetzt sich erst beim Erhitzen über 300°. Das in rhombischen Tafeln krystallisirende Ammoniumsalz verliert auf 230 bis 240° erhitzt, 1 Molekül Wasser und verwandelt sich in Isäthionamid:



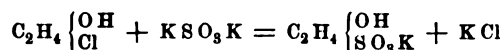
Das dem Taurin (vergl. weiter unten) isomere Isäthionamid bildet warzenförmige Krystalle, die bei 190° bis 193° schmelzen, stärker erhitzt, sich zersetzen, bei Zusatz von Kali Ammoniak entwickeln, und sich sehr leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol lösen.

Destillirt man isäthionsaures Kalium mit Phosphorchlorid, so bildet sich das Chlorid der Isäthionsäure: $\text{C}_2\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array} \right.$, welches mit Wasser in Salzsäure und Chloräthylsulfonsäure (chloräthylschweflige Säure): $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClSO}_3\text{H}$ zerfällt. Erhitzt man das Silbersalz dieser Säure mit Ammoniak, so bildet sich Taurin.

Isäthionsäure bildet sich auf mehrfache Weise, so unter Anderem auch auf synthetischem Wege durch directe Vereinigung von Aethylenoxyd und saurem schwefligsaurem Natrium:



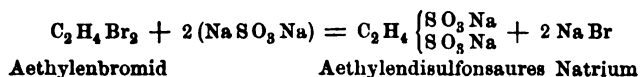
sowie durch Kochen von Aethylenoxychlorid mit neutralem schwefligsaurem Kalium:



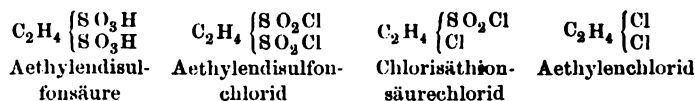
Zur Darstellung der Isäthionsäure im grösseren Maassstabe leitet man die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in Aether, verdünnt mit Wasser, kocht mehrere Stunden lang, neutralisirt mit kohlensaurem Baryum, filtrirt, bringt das Baryumsalz zur Krystallisation, und zersetzt dieses durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure.

Aethylendisulfonsäure. Disulfätholsäure: $\text{C}_2\text{H}_4 \text{ 2(SO}_3\text{H)}$. Schwierig krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche, stark sauer schmeckende und reagirende Masse. Starke zweibasische Säure, mit Basen gut krystallisirende Salze liefernd. Das Baryumsalz krystallisirt in sechseckigen Prismen, und lässt sich aus verdünnter kochender Salpetersäure unzersetzt umkrystallisiren.

Man erhält diese Säure auf mehrfache Weise, so bei der Oxydation des Aethylenmercaptans mit concentrirter Salpetersäure, bei der Behandlung von Propionamid oder Propionnitril mit rauchender Schwefelsäure, synthetisch endlich beim Erhitzen von Aethylenbromid mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsaurem Natrium:

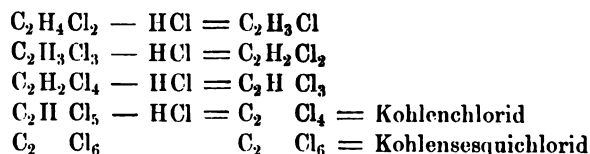


Durch Einwirkung von Phosphorchlorid geht die Aethylendisulfonsäure in Aethylendisulfonchlorid, bei weiterer Einwirkung in Chlorisäthionensäurechlorid und schliesslich in Aethylenchlorid über:



Chlor- und Bromsubstitutionsderivate der Aethylenverbindungen.

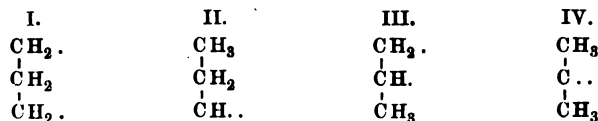
Dieselben sind sehr zahlreich, aber ohne hervorragendes Interesse. In dem Aethylenchloride und Bromide lassen sich successive sämtliche Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom ersetzen. Am Genauesten studirt sind die Chlorsubstitutionsderivate des Aethylenchlorids. Dieselben sind in ihren ersten Gliedern isomer mit den Chlorsubstitutionsderivaten des Chloräthyls, aber nicht identisch damit. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung tritt 1 Mol. Salzsäure aus und es entstehen wasserstoffärmere Derivate:



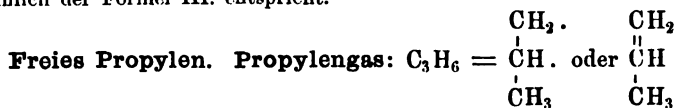
Propylenreihe.

Radical Propylen: $\text{C}_3\text{H}_6''$.

Während die Theorie der chemischen Structur bei dem Kohlenwasserstoff C_2H_4 zwei Isomerien voraussieht, wie S. 29 gezeigt wurde, sind für den ungesättigten Kohlenwasserstoff C_3H_6 bereits vier Fälle der chemischen Structur möglich, welche nachstehende Formeln erläutern:



Vorläufig ist nur ein Propylen bekannt, dessen chemische Structur wahrscheinlich der Formel III. entspricht.



^{1842.} Farbloses, dem ölbildenden Gase ähnliches, süsslich schmeckendes und erstickend riechendes Gas von 1.498 specifischem Gewicht, welches

sich durch starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Wird von Wasser schwierig, leicht aber von Alkohol und Eisessig absorbiert, ebenso von rauchender und concentrirter Schwefelsäure. Die mit Wasser verdünnte Lösung des Propylengases in Schwefelsäure giebt eine Sulfonsäure, welche bei der Destillation mit Wasser Isopropylalkohol liefert. Bei längerem Erhitzen mit Salzsäure auf 400° C. geht es in Isopropylchlorid: C_3H_7Cl , über: $C_3H_6 + HCl = C_3H_7Cl$; mit Jodwasserstoff behandelt, liefert es Isopropyljodid. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert es Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Malonsäure. Durch Chromsäure oxydirt: Aceton, Essigsäure und Propionsäure.

Das Propylengas bildet sich auf mannigfache Weise: so bei der Destillation der Valeriansäure und anderer flüchtiger Säuren dieser homologen Reihe mit Natronkalk, bei der Zersetzung des Glycerins durch Jodphosphor (s. unten), bei der Behandlung des Allyljodides mit Salzsäure und Zink oder Quecksilber; am Leichtesten bei der Behandlung von Isopropyljodid mit alkoholischer Kalilauge: $C_3H_7J - HJ = C_3H_6$, ebenso aber auch neben anderen Kohlenwasserstoffen der Reihe bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (daher sein Vorkommen im Leuchtgase), und zahlreicher organischer Körper mit oder ohne Kalk.

Von den Verbindungen des Propylens, die übrigens theilweise sehr unvollkommen studirt sind, erwähnen wir folgende:

Propylenchlorid: $C_3H_6Cl_2$, farblose, bei 93° bis 98° siedende, ölige Flüssigkeit von 1·151 specif. Gew. Wird durch alkoholische Kalilösung in Monochlorpropylen, C_3H_5Cl , verwandelt. Durch Einwirkung von Chlor können im Propylenchlorid sämtliche Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden.

Propylenbromid: $C_3H_6Br_2$. Farblose, bei 142° siedende Flüssigkeit, welche durch alkoholische Kalilösung in Monobrompropylen, C_3H_5Br , übergeht. Mit unterchloriger Säure und Quecksilberoxyd be-

handelt, liefert letzteres Monochloraceton: $\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$. Mit essigsaurem Silber destillirt liefert das Propylenbromid:

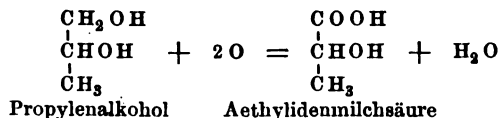
Essigsaures Propylen: $\left. \begin{array}{c} C_3H_6'' \\ (C_3H_5O)_2 \end{array} \right\} O_2$, eine bei etwa 186° siedende neutrale, ätherartig riechende Flüssigkeit von 1·109 specif. Gewicht bei 0°, in Wasser unlöslich. Liefert bei der Destillation mit Kalihydrat:

Propylenalkohol. Propylglycol: $\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$, als eine farblose, dick-

liche Flüssigkeit von 1·051 specif. Gewicht bei 0°, und 188° bis 189° Siedepunkt. Mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar.

Liefert bei der Oxydation Aethylidenmilchsäure.

Geht bei vorsichtiger Oxydation in Aethylidenmilchsäure, $C_3H_6O_3$, über:



liefert aber bei fortgesetzter Oxydation nicht die nach Analogie des Aethylalkohols zu erwartende Malonsäure, $C_3H_6O_4$ (s. diese), sondern Glycolsäure und Oxalsäure. Dieses Verhalten findet in obiger Structurformel seine Erklärung. Der Propylenalkohol ist nach dieser Formel zur Hälfte ein primärer, zur Hälfte ein secundärer Alkohol. Er enthält die Gruppe CH_2OH , aber auch die für die secundären Alkohole charakteristische Atomgruppe $CHOH$. Nur erstere aber kann ohne tiefere Zersetzung die Carboxylgruppe liefern.

Behandelt man Propylenalkohol mit Salzsäure, so erhält man:

Propylenoxychlorid.

Propylenoxychlorid. Propylchlorhydrin: $C_3H_6 \begin{Bmatrix} Cl \\ OH \end{Bmatrix}$, eine neutrale, ätherartig riechende, bei 127° siedende Flüssigkeit. Mit Chromsäure oxydirt liefert es Monochloraceton. Mit Kali erhitzt, Chlorkalium und

Propylenoxyd.

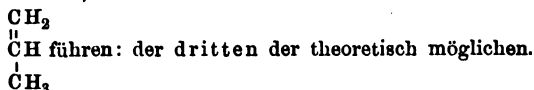
Propylenoxyd (Propylenäther): C_3H_6O , eine bei $+35^\circ$ siedende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Verwandelt sich durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Isopropylalkohol.

Weitere Derivate des Propylens.

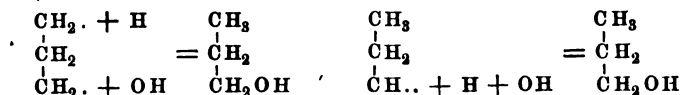
Ausserdem sind noch dargestellt: **Propylenjodid**: $C_3H_6J_2$, **Propylensulfid**: C_3H_6S , und **Propylendisulfonsäure**: $C_3H_6(SO_3H)_2$. Letztere erhält man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Butyramid.

Theoretische Begründung der Structur des Propylens.

Die Propylenverbindungen bieten eine passende Gelegenheit dar, an ihrem Beispiele zu erläutern, von welchen Gesichtspunkten aus die moderne Chemie die Structur organischer Verbindungen festzustellen sucht. Wir wollen entwickeln, welche Gründe zu der von uns bereits anticipirten Formel des Propylens



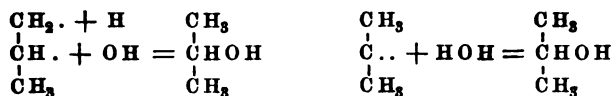
Unter der Voraussetzung, dass die Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen an das Propylen naturgemäss an den ungesättigten Kohlenstoffatomen, oder was auf dasselbe hinauskommt, da erfolgen wird, wo im Momente der Einwirkung die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache übergeht, müssten Propylene der Formel I. und II. (S. 264) durch Anlagerung von $H + OH$ normalen Propylalkohol liefern:



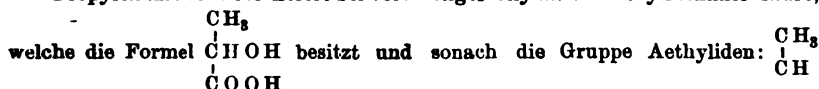
Man erhält aber aus Propylen selbst, sowie aus mehreren seiner Derivate, namentlich aus Propylenoxyd, Isopropylalkohol, demnach einen secundären Alkohol, der am mittleren Kohlenstoffatome die Gruppe $CHOH$ enthält. Dadurch sind die Formeln I. und II. für das Propylen ausgeschlossen und es

ber:

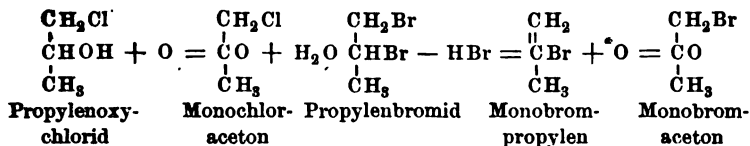
bleiben die Formeln III. und IV. übrig, welche beide Isopropylalkohol liefern können:



Propylenalkohol aber liefert bei vorsichtiger Oxydation Aethylidenmilchsäure,



enthält; demnach muss das Propylen diese Gruppe ebenfalls enthalten. Diese Gruppe aber enthält Propylen III. aber nicht Propylen IV. Endlich kann man aus Propylenoxychlorid und aus Monobrompropylen: $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, Monochlor- oder -bromaceton erhalten, was ebenfalls entschieden für die Formel III. spricht:



Bei der Einwirkung von Allylbromid (s. w. unten) auf Bromwasserstoff soll neben dem gewöhnlichen Propylenbromid das Bromid eines Propylens der Formel I., $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ entstehen, und dieses mit essigsäurem Silber

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ einen Ester liefern, der mit Kali destillirt, den



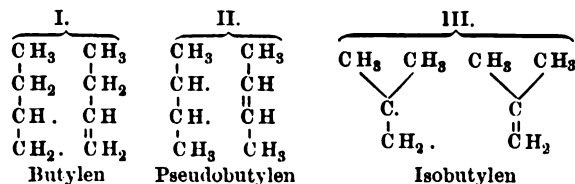
Nor
Prop
alko

als eine bei 212° siedende, dickliche, süß schmeckende Flüssigkeit geben würde.

Butylenreihe.

Radical Butylen: $\text{C}_4\text{H}_8''$.

Theoretisch möglich sind zahlreiche isomere Kohlenwasserstoffe dieser Formel. Bekannt sind vier, ihrer Structur nach aber nur die drei folgenden:



Butylen der Formel I. ist eine farblose, zwischen + 4° und + 8° But. siedende Flüssigkeit. Verbindet sich mit Brom direct zu Butylen-

bromid, mit Jodwasserstoff zu secundärem Butyljodid vergl. (S. 134).

Durch unterchlorige Säure wird es in Butylenoxychlorid, $C_4H_8 \begin{Bmatrix} Cl \\ OH \end{Bmatrix}$ verwandelt, welches durch Wasserstoff *in statu nascendi* in secundären Butylalkohol übergeht. Wird durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Allyl- und Methyljodid erhalten, scheint sich aber auch sonst noch auf mehrfache Weise bilden zu können, so namentlich bei der trockenen Destillation der Steinkohlen.

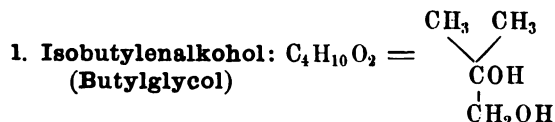
Pseudo-
butylen.

Pseudobutylen der Formel II. entsprechend, ist eine bei $+3^\circ$ siedende, in der Kälte krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Verbindet sich mit Jodwasserstoff ebenfalls zu secundärem Butyljodid, und wird durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf secundäres Butyljodid, sowie durch Erhitzen von secundärem Butylalkohol auf 250° erhalten.

Isobutylen.

Isobutylen der Formel III. entsprechend ist eine bei -7° siedende, unangenehm dem Leuchtgas ähnlich riechende Flüssigkeit, welche durch Jodwasserstoff in tertiäres Butyljodid (vergl. S. 136) übergeht. Von Schwefelsäure wird sein Dampf unter Bildung einer Sulfonsäure absorbiert, die bei der Destillation tertiären Butylalkohol liefert (vergl. S. 135). Dieser Kohlenwasserstoff entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Jodide des Isobutylalkohols und des tertiären Butylalkohols, bei der Zersetzung des gewöhnlichen Amylalkohols in der Rothgluth, und bei der Elektrolyse des gewöhnlichen valeriansauren Kaliums. Sein Bromid liefert mit essigsaurem Silber essigsaures Isobutylen, und dieses mit Kali destillirt:

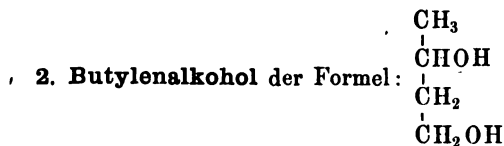
Butylen-
alkohole.



als eine farblose, dickliche, geruchlose Flüssigkeit von zugleich süßem und aromatischem Geschmack. Siedet bei $183^\circ C.$ und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Concentrirte Salpetersäure führt den Butylenalkohol in Oxalsäure über, verdünnte in Alphaoxyisobuttersäure (vergl. weiter unten).

Ein weiterer ebenfalls halb secundärer und halb primärer:



wurde durch Behandlung einer wässrigen Lösung von Aethylaldehyd mit Natriumamalgam bei schwach saurer gehaltener Reaction der Flüssigkeit erhalten. Er stellt eine wasserhelle, dickflüssige, dem Aethylenalkohol ähnliche, bei 203.5 bis 204° siedende Flüssigkeit von schwach

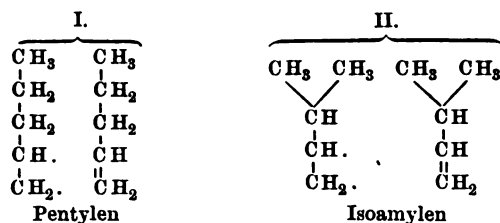
süßem und zugleich stechendem Geschmack dar, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure, sowie mit Chromsäure viel Essigsäure; bei beiden Oxydationsmitteln tritt gewöhnlicher Aldehyd und Crotonaldehyd auf, bei ersterem auch Oxalsäure.

Mit diesem Butylenalkohol scheint ein aus dem Aldehyde der Betaoxybuttersäure durch Natriumamalgam dargestellter identisch zu sein.

A m y l e n r e i h e.

Radical Amylen: C_5H_{10}'' .

Es sind zwei Kohlenwasserstoffe dieser Formel bekannt, welche als Pentylen und Isoamylen bezeichnet werden?

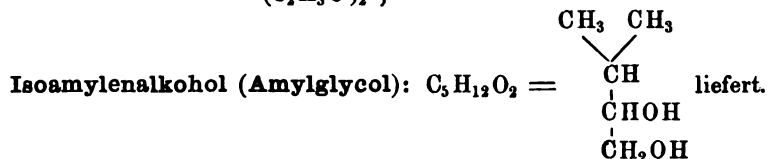


Einige andere isomere Kohlenwasserstoffe sind ihrer Constitution nach vorläufig unbekannt. Ein aus Gährungsamylijodid dargestelltes Amylen siedet bei $+ 25^\circ$; bei derselben Temperatur ein durch Erhitzen von Isoamylijodid mit alkoholischer Kalilösung gewonnenes.

Pentylen. Aethylallyl, der Formel I. entsprechend, ist ein farbloses, bei $+ 37^\circ$ siedendes Liquidum, welches sich mit Brom direct zu Pentylenbromid: $C_5H_{10}Br_2$, mit Jodwasserstoff zu Isoamylijodid (vergl. S. 141) verbindet. Wird synthetisch durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodäthyl dargestellt, bildet sich aber auch beim Erhitzen von normalem Amylijodid mit weingeistiger Kalilösung.

Isoamylen, der Formel II. entsprechend, ist eine farblose bei $+ 35^\circ$ siedende Flüssigkeit von aromatischem, zugleich aber etwas unangenehmem Geruch von 0.660 specif. Gewicht bei 0° . Verwandelt sich beim Schütteln mit mässig concentrirter Schwefelsäure in polymere Verbindungen. Bildet sich bei der Destillation von Gährungsamylylalkohol mit Chlorzink neben mehreren, dem Amylen polymeren weit weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffen: $C_{10}H_{20}$ (Paramylen, Diamylen), $C_{15}H_{30}$ (Triamylen), $C_{20}H_{40}$ (Tetramylen, Metamylen) und wahrscheinlich auch durch Erhitzen von Aethylamylyläther (aus Gährungsamylylalkohol) mit Phosphorpentoxyd, sowie durch Erhitzen von Amylijodid mit Kupferzink (mit schwammigem Kupfer überzogenes Zink). Aus tertiärem Amylijodid (aus Dimethyläthylcarbinol) wurde ein ebenfalls bei $+ 35^\circ$ siedendes Amylen dargestellt, welches gleichwohl von dem Isoamylen verschieden sein soll.

Mit Brom liefert Isoamylen direct Isoamylenbromid: $C_5H_{10}Br_2$, eine bei 175° siedende Flüssigkeit. Diese mit Silberacetat erwärmt, giebt essigsaaures Isoamylen, $(C_2H_3O')_2 \left\{ \begin{array}{c} C_5H_{10}'' \\ O_2 \end{array} \right\}$, welches mit Kali destillirt



Isoamylen-
alkohol.

Farblose, syrupdicke, bitter schmeckende Flüssigkeit von 0·987 specif. Gewicht bei 0° , bei 177° siedend. In Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Ist wie der Propylen- und Butylenalkohol ein halb primärer und halb secundärer Alkohol; wird aber bei der Oxydation sofort tiefgreifender zersetzt, und liefert nur Oxalsäure. Dieser Alkohol soll sich auch durch directe Vereinigung von Isoamylen und Wasserstoffsperoxyd bilden.

Von den höheren S. 244 verzeichneten Kohlenwasserstoffen kennt man die Structur nicht, die Eigenschaften wenig. Von Derivaten derselben erwähnen wir:

Hexylen-
alkohol.

Hexylenalkohol: $C_6H_{12} \left\{ \begin{array}{c} OH \\ OH \end{array} \right.$, aus Hexylenbromid dargestellt, eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von 0·967 specif. Gewicht und 177° Siedepunkt. Damit isomer ist das bei 212° siedende Diallylhydrat.

Octylen-
alkohol.

Octylenalkohol: $C_8H_{16} \left\{ \begin{array}{c} OH \\ OH \end{array} \right.$, aus Octylenbromid dargestellt, eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von 0·932 specif. Gewicht und 235 bis 240° Siedepunkt.

II. Den zweiwerthigen Alkoholen der Formel



entsprechende Säuren.

A. Zweiwerthige einbasische Säuren der Formel $C_n H_{2n} O_3$.

Milchsäurereihe.

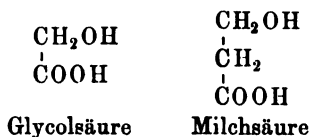
Die Säuren, die wir bis nun kennen lernten, sind einwerthig und einbasisch, d. h. sie enthalten nur ein auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle oder metallähnliche Körper, wie Ammonium- oder Alkoholradicale vertretbares Wasserstoffatom. Dieses Wasserstoffatom gehört einem Wasserreste OH an, welcher mit dem Radical der Kohlensäure CO direct verbunden, mit dem Kohlenstoffkerne nur in indirecter Bindung steht. Diese Säuren sind daher, als die Gruppe Carboxyl COOH nur einmal enthaltend, Monocarbonsäuren, daher einbasisch und, da sie ein weiteres Hydroxyl ausser dem mit dem Carbonyl verbundenen nicht enthalten, zugleich einwerthig.

Allgemeine
Betrachtung
gen.

Anders verhält es sich mit den nun zu betrachtenden Säuren. Diese enthalten zwei extraradicale Wasserstoffatome, oder was dasselbe ist, zwei Hydroxyle, von denen eines der Carboxylgruppe COOH angehört, während das andere mit dem Kohlenstoffkerne direct verbunden ist. Dieses letztere, mit einem Kohlenwasserstoffe oder Alkoholreste verbundene Hydroxyl verhält sich wie das eines Alkohols; sein Wasserstoff lässt sich auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung nicht durch Metalle ersetzen, wohl aber lässt es sich sehr leicht durch jene Elemente oder Atomgruppen substituieren, welche den extraradicalen Wasserstoff der Alkohole vertreten können; so durch die stark positiven Alkalimetalle, namentlich aber durch einwerthige Alkohol- und Säureradicale. Diese Säuren verhalten sich demnach zur Hälfte als Alkohole, zur Hälfte als Säuren.

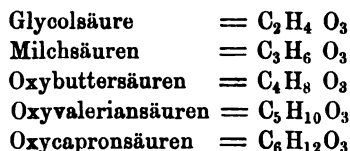
272 Zweiwerthige einbasische Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_3$.

ren. Es sind zweiwerthige Monocarbonsäuren. Dieses Verhältniss lassen die aufgelösten Formeln zweier dieser Säuren auf einen Blick übersehen:



Zu den Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$: den fetten Säuren, stehen die Säuren unserer Reihe bezüglich ihrer empirischen Formeln in einem sehr nahen Verhältnisse; sie enthalten für eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen ein Atom Sauerstoff mehr wie die ersteren. Sie lassen sich als fette Säuren betrachten, in welchen 1 Atom intraradicalen Wasserstoffs durch OH ersetzt ist, mit welcher Auffassung Bildungs- und Umsetzungsweisen dieser Säuren vollkommen im Einklange stehen. Man bezeichnet dieselben daher auch wohl als Oxysäuren.

Die empirischen Formeln der hierher gehörigen eine (empirische) homologe Reihe bildenden Säuren sind nachstehende:



Isomeren sind in dieser Säurereihe ebenso viele theoretisch möglich, als isomere Monochlor- und Monobromsubstitutionsderivate der fetten Säuren möglich sind. Mehrere davon sind nachgewiesen.

Eigenschaf-
en.

Die hierher gehörigen Säuren sind meist flüssig und nicht, oder nur schwierig zur Krystallisation zu bringen; es sind starke Säuren von stark saurer Reaction und saurem Geschmacke, treiben die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und werden beim Erhitzen, wobei sie zum Theil schon durch einfachen Austritt von 1 Mol. Wasser in ihre Anhydride übergehen, zersetzt. Sie sind demnach nicht destillirbar.

Derivate.

Ihre Derivate sind jenen der bisher abgehandelten Säuren analog, allein, wie es ihre Zweiwerthigkeit bedingt, zahlreicher. Wird in den Säuren der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Metalle oder durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt, so resultiren die normalen Salze und normalen zusammengesetzten Aether. Z. B.:



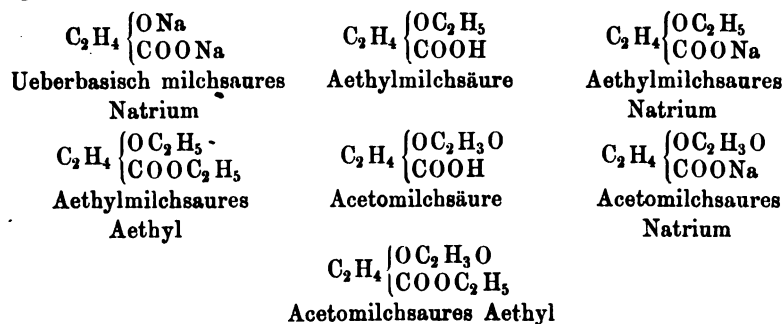
Allein diese Säuren enthalten noch ein weiteres Hydroxyl, dessen Wasserstoff ebenfalls durch stark positive Metalle (ähnlich wie der Wasserstoff der Alkohole in den Methylaten, Aethylaten), ganz besonders

leicht aber durch Alkohol- und Säureradiale ersetzbar ist. Hieraus ergeben sich diesen Säuren eigenthümliche Derivate, nämlich:

1. Anomale, sogenannte überbasische Salze, d. h. solche, in welchen auch der alkoholische Hydroxylwasserstoff durch Metalle ersetzt ist. Diese Salze sind sehr unbeständig, nur mit stark positiven Metallen darstellbar, und reagiren alkalisch.

2. Aethersäuren, in welchen nicht der Carboxylgruppe angehöriger, sondern der alkoholische Hydroxylwasserstoff durch Alkoholradiale vertreten ist. Da derartige Verbindungen die Carboxylgruppe noch unversehrt enthalten, so sind sie wahre einbasische Säuren, und liefern durch Vertretung des der Carboxylgruppe angehörigen Wasserstoffs Salze; durch Einwirkung von Alkoholen dagegen Ester, welche demnach zwei Alkoholradiale enthalten.

3. Derivate, in welchen der alkoholische Hydroxylwasserstoff durch einwerthige Säureradiale ersetzt ist: gemischte Säuren. Sie sind, da sie die Carboxylgruppe noch enthalten, einbasische Säuren. Als Beispiele für alle diese Derivate führen wir nachstehende an:



Sind in den zusammengesetzten Aethern (Estern) die Alkoholradiale, welche die beiden Wasserstoffatome ersetzen, verschiedene, so ergeben sich natürlich weitere Derivate.

4. Die Säuren der Milchsäurereihe liefern in ganz analoger Weise wie die einwerthigen einbasischen Säuren: Chloride, Amide, Sulfonsäuren etc.

5. Bei den Amidem aber macht sich die Zweiwerthigkeit dieser Säuren wieder geltend. Der Ammoniakrest kann nämlich an den Kohlenstoffkern direct angelagert sein, oder was dasselbe ist, den alkoholischen Wasserrest ersetzen, oder er kann nur indirect mit dem Kohlenstoffkern in Verbindung stehen, und an die Stelle des mit dem Carbonyl verbundenen Hydroxyls getreten sein. Z. B.:

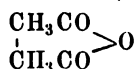


Amide der ersteren Art sind identisch mit den Amidosäuren

274 Zweiwertige einbasische Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_3$.

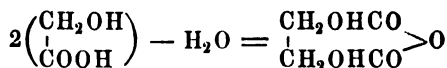
der fetten Säuren. In der That ist die Formel I. die der Amidoessigsäure. Amide der zweiten Art sind wahre Amide (II. Glycolamid). Die Amidosäuren enthalten noch die unversehrte Carboxylgruppe und können daher mit Metallen Salze bilden, eine Eigenschaft, die den wahren Amiden abgeht, weil sie nicht mehr den auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Carboxylwasserstoff enthalten.

6. Die Anhydride der Säuren der Milchsäurereihe sind zum Theil bekannt. Ihre Constitution und Bildungsweise sind aber wesentlich abweichend von jenen der einwerthigen einbasischen Säuren. Die Anhydride der letzteren entstehen, indem der extraradicaler Wasserstoff der Säuren durch dasselbe Säureradical ersetzt wird, welches sie bereits enthalten, sie entstehen demnach durch Verankerung zweier Säurereste durch ein zweiwertiges Sauerstoffatom (vergl. S. 155), z. B.:



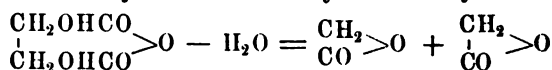
Essigsäureanhydrid

Die Säuren der Milchsäurereihe dagegen liefern zwei als Anhydride bezeichnete durch Wasseraustritt entstehende Verbindungen. Zuerst entsteht durch Erhitzen, oder bei längerem Verweilen in vollkommener trockener Luft unter Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Säure das erste Anhydrid, und dieses spaltet sich unter abermaligem Austritt von 1 Mol. Wasser in zwei Moleküle des zweiten Anhydrides. Z. B.:



2 Mol. Glycolsäure

Glycolsäureanhydrid



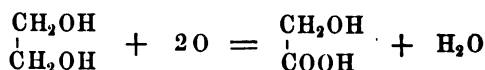
Glycolsäureanhydrid

2 Mol. Glycolid

Bildungsweisen.

Die theoretisch wichtigeren Bildungsweisen dieser Säuren sind folgende:

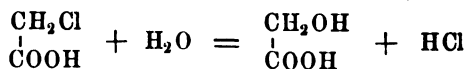
1. Vorsichtig geleitete Oxydation der entsprechenden zweiwertigen Alkohole, z. B.:



Aethylenalkohol

Glycolsäure

2. Erhitzen der einfach gechlorten oder gebromten fetten Säuren in wässriger Lösung für sich, oder mit den Hydraten der Alkalien, wobei unter Austritt von Salzsäure oder Chlormetall (oder Brom in gleicher Verbindung) die Oxysäure mit gleichem Kohlenstoffgehalt entsteht. Z. B.:

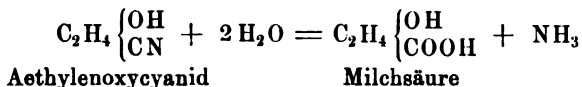


Monochloressigsäure

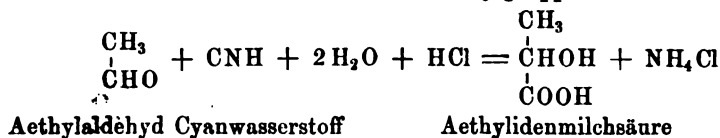
Glycolsäure

Der Vorgang besteht demnach einfach in dem Austausch von Cl und OH, und es erscheinen nach diesem Bildungsmodus diese Säuren als fette Säuren, in welchen ein Atom Wasserstoff des Alkoholrestes durch OH ersetzt ist.

3. Einwirkung von Alkalien auf die Oxycyanide der zweiwerthigen Alkohole, wobei sich die Cyangruppe CN unter Austritt des Stickstoffs als Ammoniak, und Eintritt von O + OH in die Carboxylgruppe verwandelt. Z. B.:



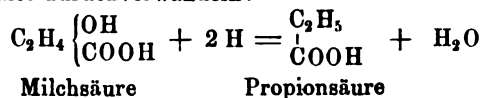
4. Behandlung der Aldehyde der fetten Säuren mit Cyanwasserstoff und Salzsäure, wobei der Stickstoff des Cyans als Chlorammonium austritt, und der Kohlenstoff in die Carboxylgruppe verwandelt wird:



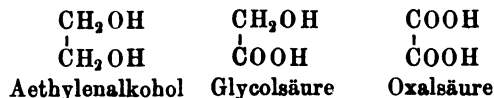
Wie man sieht, wird in den beiden letzten Fällen nicht die Säure mit dem gleichen Kohlenstoffgehalte, sondern die nächst kohlenstoffreichere erzeugt.

Von den Umsetzungen dieser Säuren sind nachstehende besonders charakteristisch. Zersetzungen.

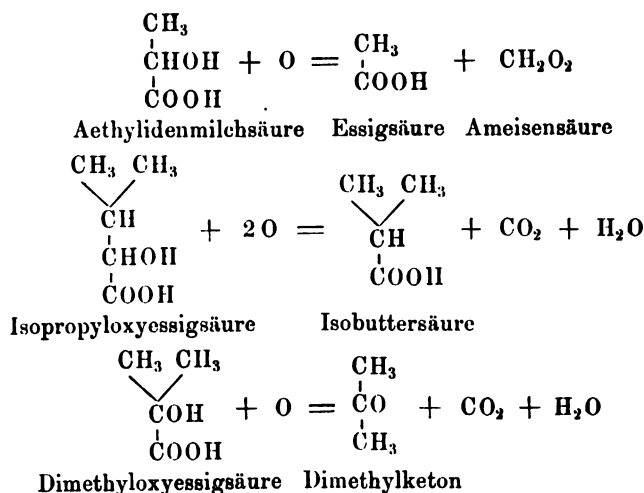
1. Die Säuren der Milchsäurereihe lassen sich durch Ersatz von OH durch H, mithin durch Reduction in die fetten Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalte zurückverwandeln:



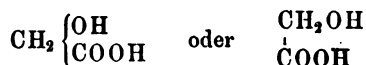
2. Diejenigen dieser Säuren, welche aus primären zweiwerthigen Alkoholen, d. h. solchen, welche die für primäre Alkohole charakteristische Gruppe CH₂OH zweimal enthalten, entstanden sind, gehen durch weitere Oxydation in die entsprechende zweiwerthige Dicarbonsäure über, z. B.:



Solche Säuren aber, welche nicht aus primären zweiwerthigen Alkoholen entstanden sind, liefern bei weiterer Oxydation entweder Ketone und Kohlensäure, oder kohlenstoffärmere Säuren und Kohlensäure. Ketone liefern tertiäre Oxyssäuren mit der tertiären alkoholischen Atomgruppe COH; kohlenstoffärmere Säuren und Kohlensäure secundäre Oxyssäuren mit der Gruppe CHOH, z. B.:



Glycolsäure. Oxyessigsäure.

Glycol-
säure.

Farblose, strahlige, aus concentrisch-gruppirtten Nadeln bestehende Krystallmasse; aus der Lösung in alkoholfreiem Aether krystallisirt die Säure beim Verdunsten unter der Luftpumpe in blättrigen Krystallen. Die Glycolsäure löst sich in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen und diese Lösungen geben mit keinem Metallsalze einen Niederschlag. Durch die Gegenwart gewisser Beimengungen scheint die Glycolsäure ihre Krystallisirbarkeit einzubüssen. Im syrupartigen Zustande hat sie die grösste Aehnlichkeit mit der ihr homologen Milchsäure. Erhitzt man die Glycolsäure auf 100°C ., so destillirt sie zum Theil unverändert über. Bei stärkerem Erhitzen verwandelt sie sich zum Theil in Glycolid und Glycolsäureanhydrid.

Die glycolsäuren Salze sind alle krystallisirbar und leicht löslich.

Glycolsäures Calcium $(C_2H_3O_3)_2Ca'' + 4H_2O$ ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, und scheidet sich beim Erkalten heisser Lösungen in feinen, sternförmig gruppirtten Nadeln aus. — Das Silbersalz, $C_2H_3AgO_3$, ist ein krystallinischer, in heissem Wasser unter theilweiser Reduction löslicher Niederschlag; glycolsäures Aethyl, $C_2H_5(C_2H_3O_3)$, eine farblose bei 150° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in Alkohol und Glycolsäure zersetzt. Soll bei der Behandlung mit Salpeter und Schwefelsäure

Nitroglycolsäures Aethyl, $C_2H_2(NO_2)(C_2H_5)O_3$, liefern, eine farblose angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit, bei 180 bis 182° siedend, bei noch höherer Temperatur explodirend.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Die Glycolsäure ist als Bestandtheil des unreifen Traubensaftes, und des Saftes der canadischen Rebe (*Ampelopsis hederacea*) nachgewiesen; sie bildet sich auf mehrfache Weise, so vor Allem durch vorsichtig geleitete Oxydation des Aethyl- und des Aethylenalkohols (vergl. S. 252), bei der Behandlung der Amidoessigsäure mit salpetriger Säure (vergl. S. 221), beim Kochen der wässerigen Lösungen der Monochlor- oder Monobromessigsäure und ihrer Alkalisalze (vergl. S. 167), beim Kochen von Glycolsäureanhydrid mit Wasser, bei der Oxydation der Hydracrylsäure durch Silberoxyd, dann neben Weinsäure bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf mit Alkohol vermisches oxalsäures Aethyl. In den Mutterlaugen der Knallquecksilberfabrikation ist sie ebenfalls enthalten und kann daraus mit Vortheil dargestellt werden.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Die bequemste Darstellungsweise, welche krystallisirbare Glycolsäure liefert, ist folgende. Man vermischt 500 Thle. Alkohol von 90 Proc. mit 440 Thln. Salpetersäure von 1.33 specif. Gewicht und lässt die Mischung bei mittlerer Temperatur stehen, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Dann dampft man bei möglichst mässiger Wärme, und in kleinen Parthien bis zur Syrupconsistenz ein, löst den syrupartigen Rückstand in Wasser, sättigt mit Kreide, und kocht das ausgeschiedene glycolsäure Calcium, welches ausserdem noch glyoxalsäures Calcium und Glyoxal enthält, mit Kalkmilch, wobei die beiden letzteren in oxalsäures Calcium verwandelt werden. Aus dem heissen Filtrat scheidet sich nach Entfernung des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure, glycolsäures Calcium rein aus. Es wird in das Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelsäure oder durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Oder man zerlegt das Calciumsalz durch einen Ueberschuss von Oxalsäure, versetzt das Filtrat mit frisch gefälltem kohleensauren Blei, filtrirt abermals, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Schwefelblei ab und verdunstet.

Darstellung.

Glycolsäureanhydrid: $C_4H_6O_3 = \begin{matrix} CH_2OHCO \\ | \\ CH_2OHCO \end{matrix} > O$. Weisses, fast geschmackloses, in kaltem Wasser sowie in Alkohol und Aether unlösliches, in kochendem Wasser unter Rückbildung in Glycolsäure lösliches Pulver, bei 128 bis 130° schmelzend, und stärker erhitzt sich in

Glycolsäureanhydrid.

Glycolid: $C_3H_2O_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix} > O$ verwandelnd, bei 180° schmelzend, des, im Uebrigen dem Anhydride gleichendes Pulver. Geht wie dieses bei der Behandlung mit Wasser wieder in Glycolsäure über.

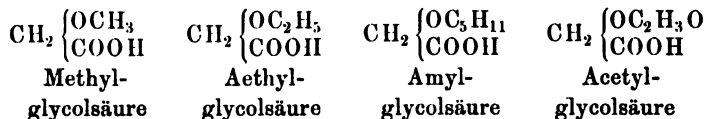
Glycolid.

Glycolsäureanhydrid erhält man, indem man Glycolsäure in einem Exsiccator den Dämpfen des Schwefelsäureanhydrides aussetzt, und noch unveränderte Säure durch Wasser auslaugt; das Glycolid am leichtesten aus der Tartronsäure (s. Weinsäure), indem man dieselbe auf 180° C. erhitzt, wobei Kohlensäure entweicht, und Glycolid als eine glasige Masse zurückbleibt. Es bildet sich übrigens auch Glycolid beim Erhitzen der

278 Zweiwerthige einbasische Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_3$.

Glycolsäure, sowie wenn man trockenes monochloressigsäures Kalium auf $120^\circ C$. erwärmt.

Behandelt man Monochloressigsäure mit Natriummethylat, -äthylat, amylat oder -acetat, so erhält man Methyl-Aethyl-Amyl- und Acetyl-glycolsäure, Verbindungen, deren Structur die folgenden Formeln erläutern:



Alle diese Verbindungen sind Säuren, weil die Carboxylgruppe noch vorhanden ist.

lycolamid. **Glycolamid:** $C_2H_5NO_2 = \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CONH_2 \end{array}$. Diese Verbindung ist der

Amidoessigsäure isomer, unterscheidet sich aber von dieser dadurch, dass bei letzterer die Amidgruppe direct an den Kohlenstoffkern gelagert ist (vergl. S. 221), und demnach die Carboxylgruppe noch unversehrt vorhanden ist. Daher die Fähigkeit der Amidoessigsäure, mit Metallen Salze zu liefern, welche dem Glycolamide abgeht.

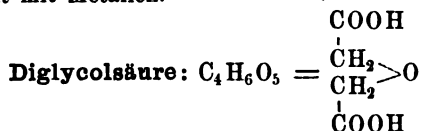
Farblose, in Wasser leicht, in Weingeist schwierig lösliche Krystalle von etwas süßem Geschmack. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Geht beim Erwärmen mit Kali unter Ammoniakentwicklung in glycol-saures Kalium über, und verbindet sich mit Säuren zu leicht zersetz-baren Salzen.

Bildet sich durch directe Vereinigung von Glycolsäureanhydrid und Ammoniak, beim Erhitzen des tartronsauren Ammoniums, endlich bei der Zersetzung des glycolsauren Aethyls mittelst Ammoniak.

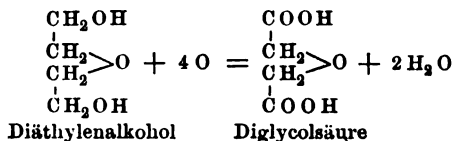
äthylgly-
colamid.

Auch ein dem Aethylglycin isomeres Aethylglycolamid ist durch Behandlung von glycolsaurem Aethyl mit Aethylamin dargestellt. Es ist eine syrupartige Substanz, die beim Kochen mit starken Basen in Glycol-säure und Aethylamin übergeht. Es verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Metallen.

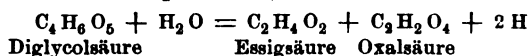
Diglycol-
säure.



Diese, wie obige Formel zeigt, zweibasische Säure bildet sich bei der Oxydation des Diäthylalkohols (vergl. S. 261) mit Platinmohr oder Salpetersäure nach der Gleichung:

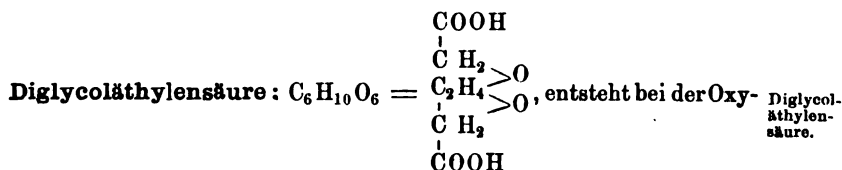
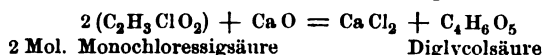


Dicke rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus den Lösungen mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisierend, welches schon beim Liegen der Krystalle an der Luft, rascher beim Erwärmen entweicht. Schmilzt bei 148° und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Kalihydrat geschmolzen geht sie unter Entwicklung von Wasserstoff wie die ihr isomere Aepfelsäure in Essigsäure und Oxalsäure über:



Bildet mit Metallen zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, die in Wasser meist schwer löslich sind. Das saure Kaliumsalz hat grosse Aehnlichkeit mit dem Weinstein.

Ausser durch Oxydation des Diäthylenalkohols erhält man Diglycolsäure auch beim Kochen von Monochloressigsäure mit Kalkmilch:



dation des Triäthylenalkohols (vergl. S. 261). Sie ist syrupartig, zweibasisch, und liefert zum Theil krystallisirbare Salze.

Milchsäuren.

Syn. Oxypropionsäuren.



Die Theorie sieht die Möglichkeit zweier Oxysäuren dieser Formel voraus; in der einen kann man das Säureradical $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHCO} \end{array}$ (Aethyliden-

carbonyl), in der anderen das Radical $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{array}$ (Aethylencarbonyl)

annehmen. Beide Säuren sind bekannt, aber ausserdem noch zwei andere Säuren, über deren Structur sich vorläufig Bestimmtes nicht aussagen lässt; bei der einen scheint es sich nur um eine Art feinerer physikalischer Isomerie zu handeln; die andere aber besitzt jedenfalls eine von den eigentlichen Oxypropionsäuren abweichende chemische Structur.



Gärungs-
säure.

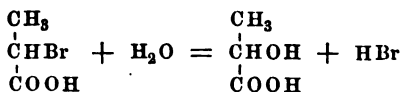
Farb- und geruchlose, syrupähnliche Flüssigkeit, die unter keinen Verhältnissen zum Erstarren zu bringen ist, und einen stark und rein sauren Geschmack besitzt, von 1.215 specif. Gewicht. Ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und zieht aus der Luft Wasser an. Bei dem Erhitzen ihrer wässerigen Lösung verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, aber das Meiste bleibt zurück, verliert Wasser und verwandelt sich in Lactid und Milchsäureanhydrid. Sie ist eine starke Säure, treibt Kohlensäure und andere flüchtige Säuren aus ihren Salzen aus, und ist optisch inactiv.

Bei der Behandlung mit einem Gemenge von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure liefert sie Essigsäure und Ameisensäure. Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit auf 130° erhitzt, giebt sie Aldehyd und Ameisensäure; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie zersetzt, wobei eine reichliche Menge reinen Kohlenoxydgases entweicht. Bei der trockenen Destillation liefert sie Lactid, Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Aldehyd. Auch bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure wird neben Kohlensäure viel Aldehyd gebildet. Durch gewisse Fermente, namentlich faulende thierische Stoffe, wird sie in normale Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas zerlegt (vergl. S. 174). Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren wird sie zu Propionsäure reducirt (vergl. S. 169), beim Erhitzen mit Bromwasserstoff geht sie in Alphabrompropionsäure (vergl. S. 163) über.

Vorkommen
Bildung.Sauer-
werden der
Milch.

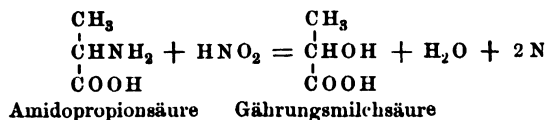
Vorkommen und Bildung. Die Gährungsmilchsäure ist die dem Propylenalkohol eigenthümliche intermediäre Säure, sie entsteht aus diesem durch Verlust von 2 At. H und Aufnahme von 1 At. Sauerstoff (vergl. S. 266). Sie ist ferner ein Gährungsproduct des Milchzuckers, einer in der Milch der Säugethiere vorkommenden Zuckerart, die unter der Einwirkung von Fermenten, namentlich des in der Milch vorkommenden Caseins, wenn letzteres sich zu zersetzen beginnt, in Milchsäure übergeht. Hieraus erklärt sich das Sauerwerden der Milch, und in der That ist die in der sauren Milch enthaltene Säure Gährungsmilchsäure. Sie bildet sich aber auch aus den anderen Zuckerarten bei Gegenwart als Ferment wirkender thierischer Stoffe, und bei Behandlung derselben mit Alkalien in gelinder Wärme. Sie ist ausserdem in vielen anderen sauren gegohrenen Substanzen enthalten, so namentlich im Sauerkraut, in den sauren Gurken, im gegohrenen Runkelrübensafte; ferner findet sie sich im Magensaft und dem Darminhalte u. a. m. Man erhält sie ausserdem:

1. Bei der Behandlung von Alphabrompropionsäure mit Alkalien in der Wärme:



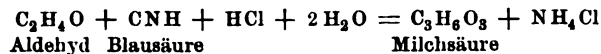
Alphabrompropionsäure Gährungsmilchsäure

2. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidopropionsäure:



3. Bei der Behandlung von Brenztraubensäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*; endlich

4. Auf synthetischem Wege durch wechselseitige Einwirkung von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Wasser:



(vergl. S. 275).

Darstellung. Die beste Art der Darstellung der Milchsäure besteht darin, dass man Zucker mit faulem Käse, Zinkoxyd und Wasser bei +40° bis 50° C. gähren lässt. Die Flüssigkeit gesteht hierbei nach 8 bis 10 Tagen zu einem Krystallbrei von milchsaurem Zink, welches durch Umkrystallisiren gereinigt, durch Schwefelsäure zerlegt wird. Die rohe Milchsäure enthält aber meist noch Mannit (als Nebenproduct der Gährung entstanden), den man entfernt, indem man die noch wasserhaltige Säure mit Aether schüttelt, der die Milchsäure aufnimmt, nicht aber den Mannit. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewinnt man die Milchsäure rein. Darstellung

Milchsaure Salze. Die Milchsäure ist eine zweiwerthige aber einbasische Säure, so wie die Glycolsäure und überhaupt alle Säuren der Reihe. Sie enthält mithin nur 1 At. durch Metalle leicht und auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs. Milchsaure Salze.

Die normalen milchsauren Salze sind vollkommen neutral, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Die milchsauren Alkalien krystallisiren nicht; die meisten übrigen Salze sind krystallisirbar. Sie tragen eine Temperatur von 150 bis 170° C., ohne sich zu zersetzen.

Aethylidenmilchsaures Calcium: $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ca}'' + 5\text{H}_2\text{O}$, weisses, undurchsichtiges, aus mikroskopisch-feinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehendes Salz. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwieriger. Seine mikroskopischen Krystallisationen sind sehr charakteristisch, sie werden zur Erkennung der Milchsäure benutzt. Man erhält dieses Salz durch Kochen von Aethylidenmilchsäure mit kohlensaurem Calcium.

Aethylidenmilchsaures Zink: $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn}'' + 3\text{H}_2\text{O}$. Glänzende Krusten, oder grosse, unregelmässig gruppirte Nadeln, bei 100° C. das Krystallwasser leicht verlierend. In 6 Thln. kochendem und 58 Thln. kaltem Wasser löslich, beinahe unlöslich aber in Alkohol. Die mikroskopischen Krystallisationen dieses Salzes sind ebenfalls sehr charakteristisch. Wird durch Kochen von reinem, oder kohlensaurem Zink mit Milchsäure erhalten.

Aethylidenmilchsaures Eisen (Ferrolactat) $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Fe}'' + 3\text{H}_2\text{O}$, grünlich weisses, krystallinisches, in Wasser zu einer blassgrünlich-gelben Flüssigkeit lösliches Pulver von mildem, süsslich eisenhaftem Geschmack. Die wässerige Milchsaure Eisen (Ferrolactat) ist officinale und in der Medicin als Salz

Lösung zersetzt sich an der Luft. Wird durch Fällung von milchsaurem Natrium mit schwefelsaurem Eisenoxydul dargestellt. Kann auch direct aus sauren Molken und Eisenfeile dargestellt werden.

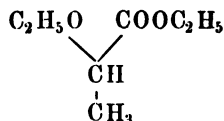
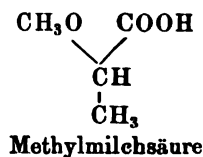
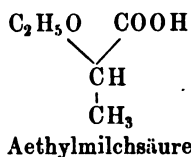
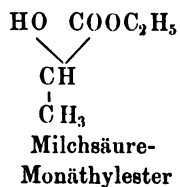
Aethylidenmilchsaures Kupfer: $(C_3 H_5 O_3)_2 Cu'' + 2 H_2 O$. Grosse, blaue oder grüne, tafelförmige prismatische Krystalle. Dieselben verlieren ihr Krystallwasser schon über Schwefelsäure. Das Salz zersetzt sich erst bei $200^\circ C$. Löslich in kaltem und kochendem Wasser, ziemlich schwierig löslich in Alkohol.

Anomale
milchsaure
Salze.

Ausser den normalen Salzen der Milchsäure kennt man auch solche mit 2 At. Metall, d. h. solche, in welchen auch der alkoholische Hydroxylwasserstoff der Säure durch Metalle ersetzt ist (anomale, basische Salze). Es sind nur wenige derartige Salze dargestellt.

Ester der
Gährungs-
milchsaure.

Ester der Gährungsmilchsäure. Auch bei diesen Derivaten der Milchsäure tritt der zweiwertig-einbasische Charakter dieser Säure deutlich hervor. Es sind theils neutrale Ester, den normalen milchsauren Salzen, und den Salzen mit 2 At. Metall correspondirend, theils Aethersäuren. Dargestellt sind folgende:



Milchsäure-
Monäthyl-
ester.

Milchsäure-Monäthylester ist eine neutrale, bei $156^\circ C$. siedende Flüssigkeit, die mit Wasser rasch in Alkohol und Milchsäure zerfällt. Giebt ähnlich wie Alkohol mit Chlorcalcium eine krystallisirende Verbindung; Kalium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung und

gibt die Verbindung $\begin{array}{c} KO \quad COOC_2H_5 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array}$, welche dem äthylmilchsauren Kalium isomer, aber damit nicht identisch ist.

Man erhält den Milchsaure-Monäthylester durch Destillation von milchsaurem Kalium-Calcium mit ätherschwefelsaurem Kalium, leichter noch, indem man Milchsaure mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf $170^\circ C$. erhitzt.

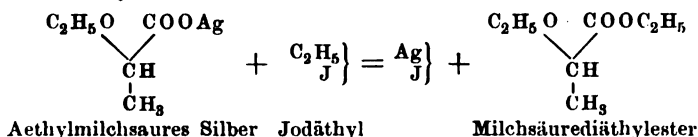
Aethyl-
milchsaure.

Aethylmilchsaure. Diese Verbindung ist, wie obige Formel zeigt, dem Milchsaure-Monäthylester isomer, aber ihre Constitution ist eine andere. Während in letzterem der dem Carboxyl zugehörige Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist, und dadurch eine neutrale, den neutralen Sal-

zen entsprechende Esterart entsteht, ist in der Aethylmilchsäure der dem Kohlenwasserstoff zugehörige Wasserstoff durch Aethyl ersetzt, der den Säurecharakter der Milchsäure bedingende Wasserstoff aber noch vorhanden. Demgemäss ist die Aethylmilchsäure ein stark sauer reagirender Syrup, der mit 1 Atom Metall krystallisirbare Salze bildet. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird sie in Milchsäure und Jodäthyl umgesetzt; äthylmilchsaures Silber aber und Aethyljodid geben Milchsäurediäthylester und Jodsilber. Die Aethylmilchsäure erhält man beim Kochen von Milchsäurediäthylester mit Kalilauge, sie bildet sich ausserdem bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform.

Milchsäurediäthylester. Angenehm riechende, bei 156·5° C. siedende neutrale Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt er in Alkohol und Aethylmilchsäure, beim Kochen mit Ammoniak in Alkohol und Aethylactamid. Milchsäurediäthylester.

Man erhält den Milchsäurediäthylester auf mehrfache Weise. Am Verständlichsten ist seine Bildung bei der Behandlung von äthylmilchsaurem Silber mit Jodäthyl:

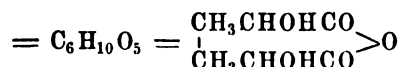


oder bei der Behandlung der dem äthylmilchsauren Kalium isomeren, aus Milchsäure-Monäthylester dargestellten Verbindung mit Aethyljodid. Die Methylmilchsäure verhält sich der Aethylmilchsäure analog.

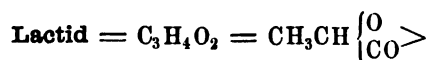
Von gemischten Milchsäuren, d. h. solchen, in welchen der alkoholische Wasserstoff durch andere einwerthige Säureradiale ersetzt ist, führen wir an Acetomilchsäure und Butyromilchsäure. Gemischte Milchsäuren

Milchsäureanhydrid (Dilactylsäure)

Milchsäureanhydrid



Blassgelbe, amorphe, leicht schmelzbare Masse; wird erhalten, wenn Milchsäure längere Zeit auf 130° bis 200° erhitzt wird, und geht beim Kochen mit Wasser langsam, bei Behandlung mit Alkalien rasch in Milchsäure über. Bei der trockenen Destillation liefert es unter Abspaltung von Wasser:



Lactid.

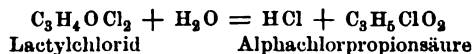
Weisse, monokline Krystalle, oft von bedeutender Grösse, beim Trocknen zerfallend. Sie schmelzen bei 124·5° C., kochen bei 250° C. und sublimiren ohne Zersetzung. Sie lösen sich in kochendem Wasser auf, und gehen hierbei allmählich in Milchsäure über. Bei raschem Er-

284 Zweiwerthige einbasische Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_3$.

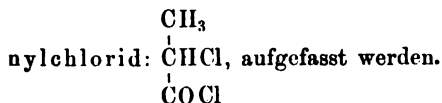
hitzen zersetzt sich das Lactid in Aldehyd und Kohlenoxyd: $C_3H_4O_2 = C_2H_4O + CO$. Durch Ammoniak wird es in Lactamid übergeführt, durch Aethylamin in Lactäthylamid. Man erhält das Lactid durch vorsichtiges Erhitzen der Milchsäure auf $250^\circ C.$, wobei es neben anderen Producten in die Vorlage übergeht und hier krystallinisch erstarrt.

yl-
rid.

Lactylchlorid: $C_3H_4OCl_2$. Sehr wenig beständige Flüssigkeit, welche bei der Destillation eine theilweise Zersetzung erleidet, und mit Wasser sofort in Salzsäure und Alphachlorpropionsäure zerlegt wird:

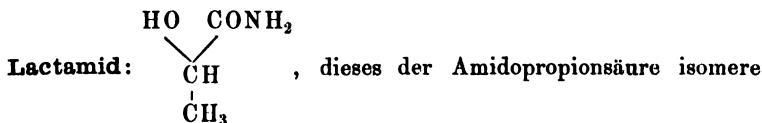


Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in Propionsäure über, und zwar durch Rückwärtssubstitution der primär gebildeten Chlorpropionsäure. Mit Alkohol behandelt, setzt es sich in Alphachlorpropionsäures Aethyl um, durch Alkalien verwandelt es sich in Milchsäure. Nach seinem Verhalten kann es auch als Alphachlorpropio-



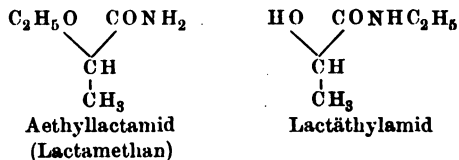
Man erhält es bei der Destillation von gährungsmilchsaurem Calcium mit Phosphorchlorid.

tamid.



Amid (vergl. S. 223) bildet sich bei der Behandlung von milchsaurem Aethyl, oder auch wohl von Milchsäureanhydrid mit Ammoniak. Es stellt farblose, bei 74° schmelzende Krystalle dar, welche in Wasser und Alkohol löslich sind.

Secundäre Lactamide sind:



stitu-
deri-
s.

Von weiteren Derivaten der Gährungsmilchsäure erwähnen wir Monochlormilchsäure, $C_3H_5ClO_3$, durch Einwirkung von Cyankalium auf Monochloraldehyd und Zersetzung der so entstehenden Verbindung $C_2H_3ClO, C_2H_3(CN)O$ mittelst Salzsäure dargestellt, Monojodmilchsäure, $C_3H_5JO_3$, durch Erhitzen der Chlormilchsäure mit Jodkalium dargestellt, Trichlormilchsäure, $C_3H_3Cl_3O_3$, durch Einwirkung von Chloral auf Blausäure und Zersetzung des so gebildeten Chloralcyan-

hydrats, C_2HCl_3O, CN , mit starker Salzsäure, endlich Nitromilchsäure, $C_3H_5(NO_2)O_3$, bei Behandlung von Milchsäure mit Salpeterschwefelsäure erhalten.

2. Paramilchsäure: $C_3H_4O_3$.

Diese Säure kömmt in den Eigenschaften und in den Zersetzungsproducten vom chemischen Gesichtspunkte mit der Aethylidenmilchsäure ^{Paramilchsäure.} so vollständig überein, dass sie wahrscheinlich die gleiche Structur besitzt und es sich hier wohl mehr um eine physikalische wie eine chemische Isomerie handelt. Die Paramilchsäure dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und liefert Anhydride, die denen der Aethylidenmilchsäure gleichen, aber linksdrehend sind.

Paramilchsaures Zink krystallisirt mit zwei Molecülen Krystallwasser, welche es bei 100 bis 105° verliert. Es bildet leicht übersättigte Lösungen. Paramilchsaures Calcium krystallisirt mit $4\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, und ist linksdrehend (specif. Drehung — 5·25° für wasserfreies Salz).

Vorkommen. Bildung. Ist im Fleische (ebenso aber auch in ^{Vorkommen.} vielen pathologischen Transsudaten) neben der unten folgenden Säure, jedoch stets vorwiegend enthalten; bildet sich aber auch unter nicht näher ermittelten Bedingungen neben Gährungsmilchsäure bei der Gährung des Milch- und Traubenzuckers unter dem Einflusse der als Ferment wirkenden Schweinsmagenschleimhaut.

Darstellung. Zur Darstellung der Paramilchsäure laugt man zerhacktes ^{Darstellung.} Fleisch mit kaltem Wasser aus, versetzt mit Barytwasser, dampft nach Abscheidung der Eiweisskörper durch Kochen das Filtrat zur Syrupconsistenz ein, versetzt den Rückstand mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, welcher die Paramilchsäure löst und beim Verdunsten im Wasserbade als gelbliche syrupartige Flüssigkeit zurücklässt. Zu weiterer Reinigung ist das Zinksalz darzustellen, wodurch auch die Trennung von etwas stets beigemengter Aethylenmilchsäure bewirkt wird. Auch aus Liebig's Fleischextract kann die Säure nach einem ähnlichen Verfahren dargestellt werden.



Aeth
milch

Diese Modification der Milchsäure ist noch sehr unvollkommen bekannt und wie man sie bisher erhielt, noch nicht völlig rein. Sie stellt einen stark sauren, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbaren, den übrigen Milchsäuren gleichenden Syrup dar. Die Salze sind ausserordentlich leicht löslich; die der Alkalien können im Wasserbade zur völligen Trockene gebracht werden, zerfliessen aber sehr leicht, lösen sich in siedendem Alkohol in reichlicher Menge, scheiden sich aber beim Erkalten dieser Lösungen wieder in festem Zustande ab. Sie krystallisiren entweder

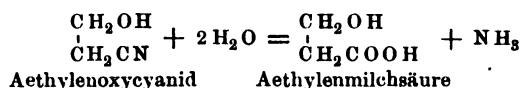
286 Zweiwerthige einbasische Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_3$.

gar nicht, oder schlecht. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure soll die Aethylenmilchsäure Malonsäure liefern, eine Angabe, die jedoch nicht unbestritten ist.

kom-
und
lung.

Vorkommen und Bildung. Die Aethylenmilchsäure findet sich in geringer Menge neben Paramilchsäure in dem Fleischsaft, und kann von letzterer durch Behandlung der Zinksalze mit Alkohol getrennt werden. Die theoretisch wichtigste Bildungsweise der Aethylenmilchsäure ist aber nachstehende:

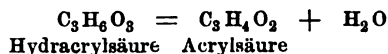
Man verwandelt Aethylenalkohol durch Behandlung mit Salzsäure in Aethylenoxychlorid, dieses durch Einwirkung von Cyankalium in Aethylenoxycyanid, und kocht letzteres mit Kalilauge, wobei es sich unter Entwicklung von Ammoniak in Aethylenmilchsäure verwandelt:



lacryl-
e.

4. Hydracrylsäure: $C_3H_4O_3$.

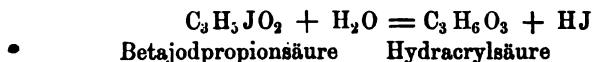
Sehr stark saurer, den Milchsäuren durchaus ähnlicher Syrup, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar, liefert beim Erhitzen, auch bei dem vorsichtigsten keine Anhydride, sondern zerfällt geradeauf in Wasser und Acrylsäure:



leichter noch erleidet sie diese Zersetzung beim Kochen mit Schwefelsäure. Bei der Oxydation mit Silberoxyd liefert sie Carbacetoxylsäure (s. w. unten) und ihre Zersetzungsproducte, beim Schmelzen mit Aetzkali: Essigsäure, Ameisensäure und etwas Oxalsäure. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff geht sie in Betajodpropionsäure über. Ihre Salze sind meist krystallisirbar. Das Calciumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, das Zinksalz mit 4 Mol. Wasser. Beim Erhitzen verwandeln sich beide Salze unter Wasserabgabe in acrylsäure Salze.

ung.

Bildung. Man erhält die Hydracrylsäure durch Behandlung von Betajodpropionsäure in wässriger Lösung mit Kalk oder Silberoxyd nach der Gleichung:



Bei der Darstellung mittelst Silberoxydes werden ausserdem Acrylsäure, Dihydracrylsäure, $C_6H_{10}O_5$, und Paradipimalsäure, $C_6H_{10}O_5$, gebildet. Letztere Säure verwandelt sich beim Erhitzen unter Austritt von Wasser in Diacrylsäure, $C_6H_8O_4$.

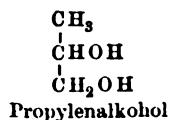
Aus dem ganzen Verhalten der Hydracrylsäure geht mit Bestimm-

heit hervor, dass sie nicht, wie man früher annahm, mit der Aethylenmilchsäure identisch sein könne und noch weniger kann sie Gährungs- oder Paramilchsäure sein. Ihre Constitution, obgleich nicht festgestellt, ist jedenfalls eine abweichende.

Zur Structur der Milchsäuren. Die beiden ihrer Constitution nach bekannten Milchsäuren: die Gährungs- und die Aethylenmilchsäure eignen sich trefflich dazu, an die Theorie der Atomverkettung den Maassstab der That-^{Theoretisches.}sachen anzulegen. Das Verhalten derselben zeigt unwiderleglich, dass beide Säuren die gleiche empirische Formel besitzen, fernerhin, dass sie beide eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe enthalten, verbunden mit einem Kohlenwasserstoff C_2H_4 . Da nun der Grund ihrer Verschiedenheit weder in der Hydroxyl- noch in der Carboxylgruppe gesucht werden kann, die beiden gemeinsam ist, so muss er in der Vertheilung des Wasserstoffs der Atomgruppe C_2H_4 liegen. Nun sind, wie wir bereits S. 29 und 249 gezeigt haben, nicht nur allein zwei isomere Kohlenwasserstoffe C_2H_4 , nämlich $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ Aethylen und $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix}$ Aethyliden theoretisch möglich, sondern es liegen auch experimentelle Beweise für die Existenz beider Modificationen vor. Es liegt daher die Vermuthung nahe, die eine Milchsäure möge den Kohlenwasserstoff $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix}$ (Aethyl-

liden), die andere den Kohlenwasserstoff $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ (Aethylen) mit OH und CO_2H verbunden enthalten. Ein genaueres Studium der beiden Milchsäuren steht mit dieser Ansicht in vollkommener Uebereinstimmung, und führt zu den oben gegebenen Structurformeln der beiden Milchsäuren, welche nicht nur die verschiedene Vertheilung des Wasserstoffs in C_2H_4 deutlich machen, sondern einen damit zusammenhängenden weiteren Unterschied beider Säuren aufzeigen. In der Aethylidenmilchsäure ist nämlich die Hydroxyl- und Carboxylgruppe an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gelagert, in der Aethylenmilchsäure dagegen gehört die Hydroxylgruppe einem, die Carboxylgruppe einem anderen Kohlenstoffatome an. Die Bildungs- und Umsetzungsweisen beider Säuren machen in der That diese Constitution in hohem Grade wahrscheinlich. Man erhält Gährungsmilchsäure aus Aldehyd, Blausäure und Salzsäure. Aldehyd aber, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}$, kann als Aethylidenoxyd betrachtet werden. Es liefert ferner die Gährungsmilchsäure bei der trockenen Destillation, und bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure neben Kohlenoxyd und Kohlensäure reichliche Mengen von Aldehyd. Sie entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Alkalien auf Alphabrompropionsäure, wo einfacher Austausch von Cl gegen OH Aethylidenmilchsäure liefern muss.

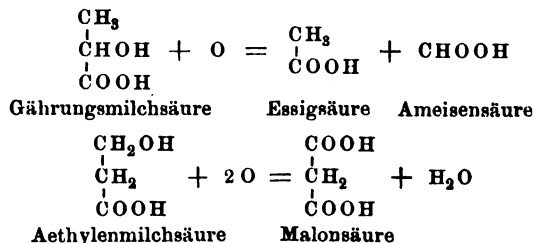
Endlich spricht auch für die in Frage stehende Constitution der Gährungsmilchsäure der Uebergang des Propylenalkohols in Gährungsmilchsäure, da dieser dann ein sehr natürlicher ist, wenn wir die wahrscheinlichste Structurformel des Propylenalkohols der Betrachtung zu Grunde legen:



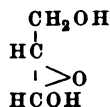
288 Zweiwerthige einbasische Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_3$.

Die Aethylenmilchsäure dagegen erhält man aus Aethylenverbindungen, und zwar bei der Behandlung von Aethylenoxycyanid mit Alkalien (S. 286).

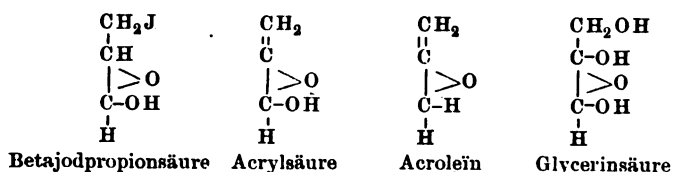
Zu Gunsten der Structurformeln beider Säuren würde schliesslich auch noch ihr Verhalten bei der Oxydation durch Kaliumchromat und Schwefelsäure sprechen. Gährungsmilchsäure liefert nämlich zwei Säuren: Essigsäure und Ameisensäure, während Aethylenmilchsäure die ihr zugehörige Säure der Oxalsäurereihe, nämlich Malonsäure, geben soll:



Es wurde aber bereits weiter oben angedeutet, dass das Auftreten von Malonsäure bei der Oxydation der Aethylenmilchsäure zweifelhaft geworden ist. Nun bleiben aber noch zwei Milchsäuren übrig, die Paramilchsäure und die Hydracrylsäure, für welche die Theorie unter der Annahme kettenförmiger Aneinanderreihung der Atome und unter jener, dass jede Säure die Carboxylgruppe enthalten müsse, keinen Raum lässt. Die Isomerie der Gährungs- und der Paramilchsäure versucht man dadurch zu deuten, dass man annimmt, es handle sich bei diesen beiden Säuren um eine verschiedene räumliche Lagerung der in gleichbleibender Reihenfolge mit einander verbundenen Atome, was man als geometrische Isomerie bezeichnet, ohne freilich für diese neue Gesichtspunkte eröffnende Hypothese irgend welche Beweise beibringen zu können. Bei der Hydracrylsäure handelt es sich aber offenbar um durchgreifendere Unterschiede der atomistischen Structur. Man hat für die Hydracrylsäure die Formel:



vorgeschlagen, eine Formel, welche wie man sieht, die für wahre Säuren charakteristische Carboxylgruppe CO_2H nicht enthält, und hat sich dahin ausgesprochen, dass jedes organische Hydrat durch Häufung der an seinen Kohlenstoffkern gebundenen elektronegativen (z. B. Sauerstoff) Elementaratome, welche je nach ihrer Natur und Entfernung von den Hydroxylen in verschiedenem Grade auf die elektrochemische Art der Vertretbarkeit des Hydroxylwasserstoffatoms influiren, zu einer Säure werden könne. Die elektrochemische Polarisation wird sich am Meisten dann geltend machen, wenn die polarisirenden negativen Elementaratome mit dem Hydroxyl an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, wie dies für die oben der Hydracrylsäure gegebene Formel in der That gilt. Diese Formel nöthigt aber zu einer entsprechenden Umgestaltung der Formeln für Betajodpropionsäure, Acrylsäure, Acrolein und Glycerinsäure (s. w. unten), welche man von diesem Gesichtspunkte schreiben kann:

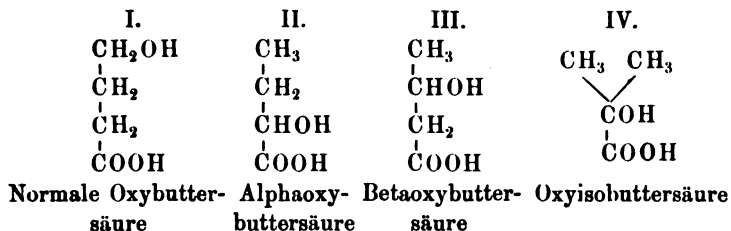


wodurch die Beziehungen dieser Atomcomplexe zu einander allerdings erklärt wären. Wir brauchen wohl nicht besonders zu betonen, dass es sich hier zunächst nur um weiterer Entwicklung und Begründung fähige Ideen handelt (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLXVI, 44 und Bd. CLXXIV, 300).

Oxybuttersäuren.



Theoretisch lassen sich nicht weniger wie fünf isomere Oxybuttersäuren voraussehen, von denen vier bekannt sind:

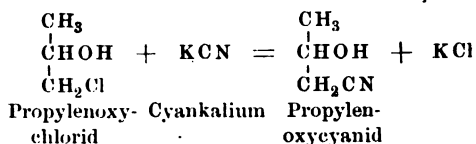


I. **Normale Oxybuttersäure** bildet sich bei der Einwirkung von Kalk oder Baryt auf Bernsteinsäurealdehyd. Ist krystallisierbar, aber in freiem Zustande nicht näher studirt. Das Baryumsalz liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Bernsteinsäure. Normale Oxybuttersäure.

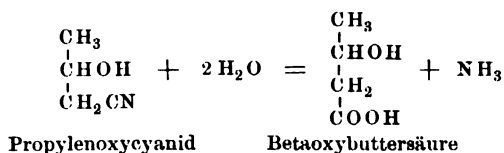
II. **Alphaoxybuttersäure**, deren wahrscheinliche Structur die Formel II. ausdrückt, bildet sich beim Kochen von Monobrombuttersäure mit Barythydrat. Farblose, sternförmig gruppirte Nadeln oder Prismen. Bei vorsichtigem Erhitzen theilweise sublimirbar. Schmilzt bei + 43° bis 44° und ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Ihre Salze sind wenig gekannt. Alphaoxybuttersäure.

III. **Betaoxybuttersäure**, der man die Structurformel III. zuertheilt, wird durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Acetyloessigäther; durch Oxydation ihres Aldehydes: des Aldols, aber auch synthetisch aus Propylenchlorid durch Behandlung mit Cyankalium und Kochen des gebildeten Propylenoxycyanides mit Kalilauge erhalten. Aus dieser Bildungsweise ist ihre wahrscheinliche Structur abgeleitet, da die Structur des Propylenoxychlorides kaum zweifelhaft sein kann. Betaoxybuttersäure.

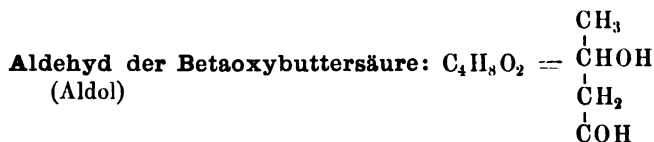
I.



II.



Diese Säure ist eine farblose, stark saure in allen Verhältnissen mit Wasser mischbare dickliche Flüssigkeit. Noch wenig studirt.



Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von Aldehyd (1 Thl.), Wasser (1 Thl.) und Salzsäure (2 Thle.) während mehrerer Tage, und stellt eine im Vacuum bei einem Quecksilberdruck von 20 Millimeter zwischen 90 und 105° destillirende Flüssigkeit dar, welche anfänglich dünnflüssig (specif. Gew. 1.12 bei 0°), bald aber unter merklicher Erwärmung dickflüssig, und auf + 60° erwärmt in eine glasige, feste Masse verwandelt wird, welche in Wasser unlöslich ist, während die noch flüssige Substanz, von starkem, aromatischem Geruch, in Alkohol, Aether und Wasser löslich ist. Ueber 100° erhitzt, zerfällt er in Crotonaldehyd und Wasser und erleidet eine ähnliche Zersetzung durch Eisessig. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels, alkalische Kupferlösungen, absorbirt in ätherischer Lösung Ammoniak, wobei sich eine dem Aldehydammoniak analoge syrupöse Verbindung bildet, oxydirt sich unter Einwirkung von feuchtem Silberoxyd zu Betaoxybuttersäure, und wird durch Natriumamalgam in den entsprechend constituirten Butylenalkohol übergeführt. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert er Acetate, verhält sich demnach seiner Constitution entsprechend halb als Aldehyd und halb als Alkohol.

sobut-
ure.

IV. Oxyisobuttersäure der Formel IV. entsprechend, wird auf mehrfache Weise erhalten: 1. Beim Kochen von Bromisobuttersäure (vergl. S. 178) mit Barytwasser. 2. Bei der Einwirkung von Blausäure und verdünnter Salzsäure auf Aceton (Acetonsäure). 3. Bei der Behandlung von Amylenalkohol mit verdünnter Salpetersäure (Butylactinsäure). 4. Beim Erhitzen von oxalsaurem Methyl mit Methyljodid

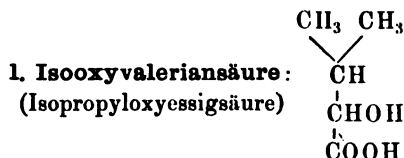
und Zink, und Behandlung des Productes mit Wasser oder mit Alkalien (Dimethoxalsäure).

Diese Säure krystallisirt in langen zerfliesslichen Prismen, die bei $+ 79^{\circ}$ erst schmelzen, aber bei vorsichtigem Erhitzen schon bei $+ 50^{\circ}$ sublimiren. In allen Verhältnissen in Wasser löslich. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar. Das Baryum- und das Kaliumsalz sind in Wasser leicht, das Zinksalz darin schwer löslich. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert die Oxyisobuttersäure, wie ihre Structur es erwarten lässt, Aceton, Essigsäure und Kohlensäure.

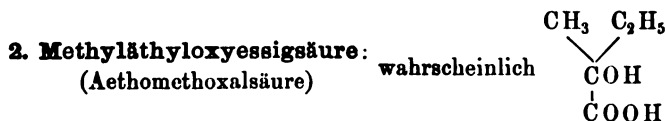
Oxyvaleriansäuren.



Es sind zwei Säuren dieser Formel bekannt.



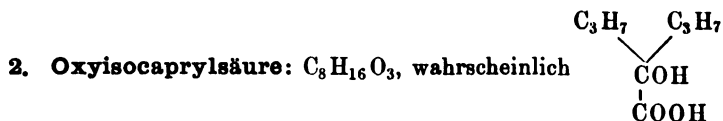
Krystallisirt in grossen rechteckigen Tafeln, die sehr leicht löslich, aber an der Luft nicht zerfliesslich sind. Leicht löslich auch in Alkohol und Aether, schmilzt bei 86° und verflüchtigt sich schon bei 100° , wie es scheint, ohne Zersetzung. Ihre Salze mit 1 At. einwerthiger Metalle sind meist, aber wenig gut krystallisirbar und zum Theil wenig löslich. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert diese Säure Isobuttersäure und Kohlensäure. Man erhält sie durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Brom- oder Chlorisovaleriansäure bei höherer Temperatur; wie es scheint aber auch beim Erwärmen von oxalsaurem Aethyl mit Isopropyljodid und Zink, und Behandlung des so gebildeten Esters der Säure mit Wasser.



Farblose, leicht lösliche, bei 63° schmelzende und leicht unzerstört sublimirende Krystalle, auch in Weingeist und Aether leicht löslich. Diese Säure entsteht beim Erwärmen von oxalsaurem Aethyl mit einem Gemisch von Methyl- und Aethyljodid und Zink, und Behandlung des Productes mit Wasser.

Behandlung des Productes mit kochender Salzsäure dargestellt. Bildet sich aber auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Amidocaprylsäure (s. d. S. 225).

Neben Oxyvaleriansäure bildet sich bei der Behandlung von oxalsaurem Aethyl mit Isopropyljodid und Zink der Ester der



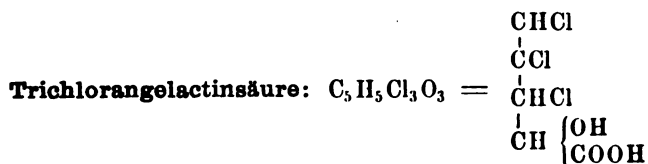
Farblose, feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; schmilzt bei 110 bis 111° und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, unzersetzt sublimierend. Liefert zum Theil krystallisirbare Salze.

B. Zweiwertige einbasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_3$.

Die Theorie sieht die Möglichkeit der Existenz von Oxysäuren voraus, welche sich zu den Oxysäuren der Milchsäurereihe so verhalten, wie die Säuren der Oelsäurereihe zu den eigentlichen fetten Säuren, welche demgemäss als Oxysäuren der Oelsäurereihe zu betrachten wären. Es sind aber nur zwei Säuren und diese nur sehr unvollständig gekannt, welche in diese Reihe zu gehören scheinen, nämlich:

Oxycrotonsäure: $C_4 H_6 O_3$,

welche beim Kochen von Dichlorglycid (s. w. u.) mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium, und nach langer Behandlung mit Kalilauge neben Tricarballylsäure (s. w. u.) entsteht, und deren Bleisalz in Wasser löslich ist. Sie ist nicht krystallisirbar.



soll bei der Einwirkung von Crotonchloral auf Blausäure, wo sich Crotonchloralcyanhydrat bildet, und Behandlung dieser Verbindung mit Salzsäure entstehen, und sich bei der Reduction mit körnigem Zink in

Monochlorangelactinsäure: $C_5 H_7 Cl O_3$, verwandeln. Letztere Säure krystallisirt in kurzen, dicken, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen, bei 140° schmelzenden Prismen. Ueber die Eigenschaften der ersteren Säure fehlen Angaben.

C. Zweiwertlige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_4$.

Oxalsäurereihe.

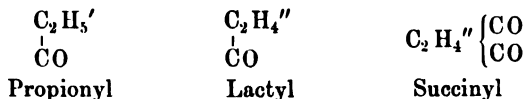
Die in diese Reihe zusammengefassten Säuren sind folgende:

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

gemeine
nach-
en.

Die Säuren dieser Reihe sind zweiwertlig und zweibasisch, d. h. sie enthalten zwei extraradicale Wasserstoffatome, von denen jedes einem Hydroxyl angehört, welches mit dem Radical der Kohlensäure CO verbunden ist. Sie enthalten mit anderen Worten die Carboxylgruppe COOH zweimal, und sind daher zweiwertlige Dicarbonsäuren.

So wie man die Radicale der fetten Säuren in ein einwertiges Alkoholradical und Carbonyl auflösen kann, so kann man die Radicale der zweiwertigen Säuren der Milchsäurereihe in ein zweiwertiges Alkoholradical und in Carbonyl auflösen. Von dem gleichen Standpunkte aber erscheinen die Radicale der Oxalsäurereihe aus einem zweiwertigen Alkoholradical und zwei Carbonylen zusammengesetzt. Z. B.:



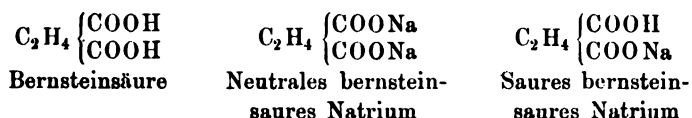
en-
aftern.

Die Säuren der Oxalsäurereihe sind nur in ihren kohlenstoffärmeren Gliedern genauer studirt, während es bei einigen der kohlenstoffreicheren zweifelhaft ist, ob sie auch rationell in diese Reihe gehören. Es sind feste, krystallisirbare, nichtflüchtige starke Säuren, welche bei vorsichtigem Erhitzen unter Wasserverlust in ihre Anhydride übergehen, die Kohlensäure aus ihren Salzen austreiben und meist sehr beständig sind. Ihre Derivate sind im Allgemeinen jene der Säuren überhaupt, doch macht sich auch bei ihnen der zweibasische Charakter geltend, daher wir sie näher betrachten wollen.

Derivate.

1. Die Säuren der Reihe bilden wie alle zweibasischen Säuren überhaupt zwei Reihen von Salzen. Die neutralen Salze entstehen, wenn

beide Wasserstoffatome der Carboxylgruppen durch Metalle vertreten werden. Die sauren Salze dagegen resultiren aus der Vertretung eines extraradicalen Wasserstoffatoms durch ein einwerthiges Metall. Z. B.:



2. Die Säuren der Reihe bilden aber auch zwei Reihen von Estern. Neutrale Ester und saure Ester: sogenannte Aethersäuren.

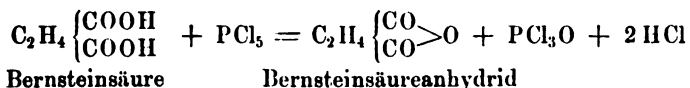
Die neutralen Ester entstehen durch Vertretung beider extraradicaler Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradicale; die Aethersäuren durch Vertretung nur eines derselben. Die ersteren sind völlig neutrale Verbindungen, die letzteren dagegen besitzen noch saure Eigenschaften und den Charakter einbasischer Säuren, da sie noch eine Carboxylgruppe intact enthalten. Z. B.:



3. Diese Säuren bilden endlich zwei Reihen von Amidon: eigentliche Amide, d. h. Verbindungen, in welchen beide Hydroxyle durch NH_2 (Amidgruppe) substituirt sind und

Aminsäuren, aus der Vertretung nur eines Hydroxyls hervorgehend, und daher ebenfalls noch eine intacte Carboxylgruppe enthaltend. Sie erscheinen demgemäss als einbasische Säuren.

4. Die Anhydride lassen sich zum Theil durch einfaches Erhitzen der Säuren erhalten, demnach in analoger Weise wie die Anhydride der zweiwerthigen Monocarbonsäuren, durch Austritt nämlich von 1 Mol. Wasser. Aber auch durch Behandlung der Säuren mit Phosphorchlorid werden einige Anhydride der Reihe erhalten. Z. B.:



Die Bildung der Säurechloride und Sulfonsäuren bietet nichts Eigenthümliches dar.

Die Bildungsweisen dieser Säuren sind mehrfache.

Bildungsweisen.

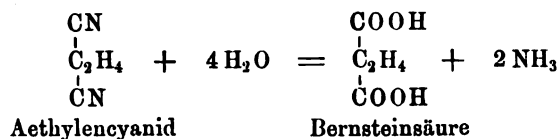
1. Vor allem erscheinen sie theoretisch als die den primären zweiwerthigen Alkoholen der Formel $\text{C}_2\text{H}_{2n}\text{O}_2$ zugehörigen zweiwerthigen Säuren, welche aus ersteren, oder aus den intermediären einbasischen zweiwerthigen Säuren (Oxysäuren), durch Oxydation sich bilden sollten. Es sind aber nur zwei auf derartige Weise erhalten: die Oxalsäure aus Aethylenalkohol und aus Glycolsäure, die Malonsäure aus Aethylenmilchsäure (?).

296 Zweiwertthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_4$.

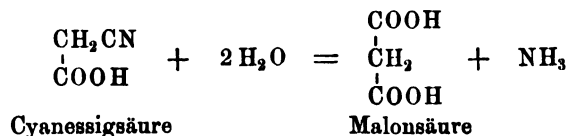
2. Eine weit allgemeinere Bildungsweise dieser Säuren ist die Oxydation der fetten Säuren, der Oelsäure, der Neutralfette und anderer kohlenstoffreicher organischer Verbindungen durch Salpetersäure.

3. Auch durch vorsichtig geleitete Oxydation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mittelst übermangansäuren Kaliums werden neben fetten Säuren mehrere Säuren der Oxalsäurereihe gebildet.

4. Man erhält diese Säuren weiterhin bei der Behandlung der Cyanide der zweiwerthigen Alkoholradicale C_nH_{2n} mit Alkalien; so erhält man bei der Behandlung von Aethylencyanid mit Alkalien Bernsteinsäure:



5. Auch aus Monocyansubstitutionsderivaten der fetten Säuren, daher Verbindungen, welche nur einmal Cyan, aber bereits einmal Carboxyl enthalten, können Säuren dieser Reihe dargestellt werden. Behandelt man Monochloressigsäure mit Cyankalium, so erhält man Monocyannessigsäure; diese mit Alkalien gekocht liefert Malonsäure:



Die Säuren der Oxalsäurereihe können in fette Säuren, sowie in Säuren der Oel- und Milchsäurereihe verwandelt werden.

Von der Oxalsäurereihe aus kann man durch verschiedene Reactionen in die Reihe der fetten Säuren, in die Oelsäurereihe und in die Milchsäurereihe gelangen.

Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff verwandelt sich z. B. Bernsteinsäure in Buttersäure; Oxalsäure geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Glycolsäure und Essigsäure über; es findet dabei Abspaltung von Kohlensäure statt.

Säuren der Milchsäurereihe erhält man (vergl. oben S. 290 u. 291) bei der Behandlung von oxalsaurem Aethyl mit den Jodiden des Methyls, Aethyls und Zink, und die so erhaltenen Säuren gehen bei der Behandlung mit Phosphorchlorür in Säuren der Oelsäurereihe über.

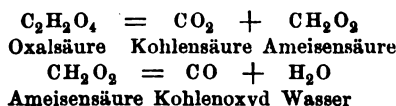
Geht man auf die Stammkohlenwasserstoffe zurück, so kann man die Säuren der Oxalsäurereihe von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Vertretung zweier Wasserstoffatome durch zwei Carboxyle ableiten, oder man kann sie als fette Säuren betrachten, in welchen ein intraradicales Wasserstoffatom durch Carboxyl, CO_2H , ersetzt ist.

Oxalsäure.

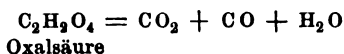
Syn. Kleesäure.



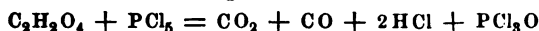
Farblose, durchsichtige, schiefe rhombische Säulen, geruchlos, stark sauer schmeckend und an der Luft, indem sie 2 Mol. Krystallwasser verlieren, zu einem weissen Pulver zerfallend. Die krystallisirte Säure hat demnach die Formel: $C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Die Säure löst sich in 9 Thln. kalten Wassers, leichter in kochendem und ist auch in Alkohol löslich. Wird sie vorsichtig auf 150° bis 160° C. erhitzt, so schmilzt sie und sublimirt zum Theil unzersetzt, findet aber das Erhitzen rasch statt, so zersetzt sie sich bereits bei 120° bis 130° C. sehr lebhaft in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, während gleichzeitig auch Ameisensäure gebildet wird. Diese Zersetzungen erläutern folgende Formelgleichungen:



Dieselbe Zersetzung erfährt sie durch das Sonnenlicht in Lösung bei Gegenwart von Uranoxydsalzen. Oxydirende Stoffe wie Braunstein, Bleisuperoxyd, Salpetersäure, Chromsäure verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure und Wasser. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie beim Erwärmen in gleiche Volumina Kohlensäure, Kohlenoxydgas und in Wasser:



Phosphorchlorid giebt mit Oxalsäure erwärmt, neben Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure, Phosphoroxychlorid:



Auf die Eigenschaft der Oxalsäure, beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zu zerfallen, gründet sich eine Methode der Darstellung des Kohlenoxydgases.

Das Verhalten der Oxalsäure gegen oxydirende Agentien benutzt man zur Werthbestimmung des Braunsteins oder Mangansuperoxydes. Der Sauerstoff des letzteren bildet mit der Oxalsäure Kohlensäure, nach der Formelgleichung: $C_2H_2O_4 + MnO_2 = 2CO_2 + MnO + H_2O$, mit Worten: für je 1 Mol. Braunstein werden 2 Mol. Kohlensäure entwickelt, oder in Zahlen ausgedrückt: 88 Gewichttheile Kohlensäure entsprechen 87 Theilen Braunstein. Kennt man daher das Gewicht der aus einem Gemenge von Braunstein, neutralem oxalsaurem Kalium und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ent-

Oxalsäure.

Wichtiger Zersetzungen.

Praktisch Anwendung davon Darstellung des Kohlenoxydgases des Phosphoroxychlorids u. Braunsteinprobe.

298 Zweiwertige ~~zweibasische~~ Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_4$.

wickelten Kohlensäure, so kann man daraus den Procentgehalt eines käuflichen Braunsteins an reinem Superoxyd leicht berechnen.

Die Oxalsäure ist unter den organischen eine der stärksten Säuren, sie röthet Lackmus stärker als andere Pflanzensäuren, und treibt die Kohlensäure und viele andere Säuren aus ihren Salzen aus. Ihre Salze sind in mehrfacher Beziehung wichtig. Wir werden sie weiter unten ausführlicher besprechen.

Die Oxalsäure ist giftig.

Die Oxalsäure ist endlich ein sehr heftiges Gift, ein Umstand, der leicht praktische Bedeutung erhalten kann, weil sie nach dem Habitus der Krystalle leicht mit Bittersalz verwechselt werden kann, und in der Technik mehrfach angewendet wird, so namentlich als *Enlevage* in der Kattundruckerei und zum Bleichen des Strohs; auch in der analytischen Chemie findet sie zur Nachweisung des Kalks Anwendung.

Vorkommen.
Die Oxalsäure ist eine der in der Natur verbreitetsten Säuren.

Vorkommen. In der Natur sehr verbreitet. Zwar findet sie sich nur selten frei (in *Boletus sulfureus*), aber desto häufiger in Gestalt oxalsaurer Salze, als Kaliumsalz in Oxalis- und Rumexarten, als Natrium- und Rumexsalz in Oxalis- und Rumexarten, ganz besonders häufig aber als Calciumoxalat theils gelöst, theils in den Zellen in Krystallen abgeschieden. In Krystallen findet sich letzteres Salz besonders reichlich in der Rhabarberwurzel (*Rheum*) und in vielen Flechten.

Im Thierreich findet sie sich immer nur an Calcium gebunden, meist jedoch in verhältnissmässig geringer Menge. Man hat Calciumoxalat gefunden: im Harne, und zwar im normalen und pathologischen, vorzugsweise nach dem Genusse vegetabilischer Nahrungsmittel, nach dem Genusse von Sauerampfer, moussirender Weine und kohlenäurereicher Biere, so wie nach dem innerlichen Gebrauche von doppelt-kohlensauren Alkalien; ferner in Harnsedimenten, in Blasensteinen (eine eigene Classe derselben: die sogenannten Maulbeersteine bildend), in den Excrementen der Raupen und den Gallengängen dieser Thiere, im Schleim der Gallenblase, endlich auf der Schleimhaut des schwangeren Uterus. Auch im Mineralreiche ist Calciumoxalat nachgewiesen und zwar mit Kalkspathkrystallen; auch als Kruste auf einem Stück einer Marmorsäule vom Parthenon. Dieser Ueberzug, als Mineral Thierschit genannt, scheint von Flechten herzustammen, die auf dem Kalkstein vegetirten.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Bildet sich bei der Einwirkung der kochenden Salpetersäure und des schmelzenden Kalihydrats auf die meisten organischen Verbindungen; beim Erhitzen von ameisen-saurem Natrium: $2(CHNaO_2) = C_2Na_2O_4 + 2H$, sowie bei der Oxydation von Natriumacetat in alkalischer Lösung: $C_2H_4O_2 + 3O = C_2H_2O_4 + H_2O$. Endlich direct aus Kohlensäure durch Reduction derselben mittelst Natriummetalls. Leitet man über geschmolzenes Natrium, oder noch besser über Kaliumamalgam einen raschen Strom von Kohlensäure, so findet eine heftige Reaction statt und die Masse enthält

Kann durch Reduction der Kohlensäure erhalten werden.

nun oxalsaures Natrium oder Kalium. Es gelingt also die Kohlensäure, ein so wichtiges Nahrungsmittel der Pflanzen, direct in eine eminent organische, im pflanzlichen Organismus so sehr verbreitete Säure überzuführen. Der Vorgang erscheint als Reduction, indem 2 Mol. Kohlensäureanhydrid, C_2O_4 , durch Austritt von O in Oxalsäureanhydrid, $C_2H_2O_4 - H_2O = C_2O_3$, übergehen.

Früher hat man die Oxalsäure aus dem im Sauerklee (*Oxalis acetosella*), in reichlicher Menge vorkommenden Sauerkleesalz dargestellt, gegenwärtig aber gewinnt man sie fabrikmässig durch Erhitzen von Sägespähen mit Kali- oder Natronhydrat.

Beste ihrer Darstellung.

Oxalsaure Salze. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien sind die meisten oxalsauren Salze schwer löslich oder unlöslich in Wasser; in Weingeist aber sind alle oxalsauren Salze unlöslich, oder schwerlöslich. Beim Glühen werden sie sämmtlich zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Erstere bleibt entweder bei der Base, oder auch sie geht fort und es bleibt ein Metalloxyd, oder endlich, es bleibt regulinisches Metall zurück, und es entwickelt sich nur Kohlensäure. Auf letzterem Verhalten beruht die Reduction des Nickels und Kobalts aus den oxalsauren Salzen.

Oxalsaure Salze. Allgemeine Verhalten derselben.

Neutrales oxalsaures Kalium: $C_2K_2O_4 + H_2O$. In Wasser leicht lösliche, monokline, farblose Krystalle, bei 160° C. ihr Krystallwasser verlierend.

Neutrales oxalsaures Kalium.

Saures oxalsaures Kalium: $C_2HKO_4 + H_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche, rhombische Krystalle. Dieses Salz ist im Saft vieler Oxalis- und Rumexarten enthalten, und kann daraus durch einfaches Verdunsten gewonnen werden. Es wird unter dem Namen Kleesalz in den Handel gebracht, welches mehrfache technische Anwendung findet. Zuweilen besteht das käufliche Kleesalz aber auch aus übersaurem Salze, $C_2H_2KO_4 + 2H_2O$, oder letzteres ist wenigstens beigemischt. Dieses letztere Salz von stark saurem Geschmacke ist in Wasser noch schwerer löslich, wie das einfach saure; es bildet trikline Krystalle, welche bei 128° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Saures oxalsaures Kalium.

Neutrales oxalsaures Ammonium: $C_2(NH_4)_2O_4$. Farblose, glänzende, rhombische Krystalle, beim Erwärmen verwitternd und beim Erhitzen sich in Oxamid verandelnd. Ist in Wasser leicht löslich und dient zur Nachweisung des Kalks, sowie zur Gewichtsbestimmung desselben in der analytischen Chemie.

Neutrales oxalsaures Ammonium findet als Reagens in der analytischen Chemie Anwendung.

Saures oxalsaures Ammonium: $C_2H(NH_4)O_4$. Gleicht dem vorigen, ist aber schwerer löslich in Wasser. Beim Erhitzen liefert es Oxamid und Oxaminsäure.

Saures oxalsaures Ammonium

Oxalsaures Calcium: $C_2Ca''O_4 + 2H_2O$. Dieses Salz, welches, wie bereits oben erwähnt wurde, in der Natur sehr häufig vorkommt, zum Theil in den Pflanzenzellen krystallisirt, wie bei Rheum- und Flechtenarten, ausserdem auch im Harne und anderen thierischen Flüssigkeiten, auch eine eigene Classe von Blasensteinen bildet: die sogenannten Maulbeersteine, ist durch Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und oxalsauren Alkalien dargestellt, ein weisses krystallinisches Pulver. So wie es in Harnsedimenten, in den Pflanzen u. s. w. vorkommt, stellt es mikroskopische, zierliche, glänzende, das Licht stark brechende Quadratocäeder dar, die mit Briefcouverten Aehnlichkeit zeigen, und für dieses Salz ganz charakteristisch sind. In Wasser, kaltem wie warmem, in Essigsäure und Salmiak ist oxalsaures Calcium ganz unlöslich, in

Oxalsaures Calcium

ist in der Natur sehr verbreitet.

300 Zweibasische zweiwerthige Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_4$.

Mineralsäuren löst es sich aber auf. Beim Glühen verwandelt es sich ohne Schwärzung in kohlensaures Calcium.

Oxalsaures Silber explodirt beim raschen Erhitzen.

Oxalsaures Baryum und Strontium sind in Wasser ebenfalls sehr wenig lösliche Salze, oxalsaures Magnesium löst sich in Ammoniaksalzen sehr leicht. Das oxalsaure Silber rasch erhitzt, explodirt mit Heftigkeit.

Oxalsaures Methyl.

Oxalsaures Methyl: $C_2(CH_3)_2O_4$. Grosse, bei $51^\circ C$. schmelzende, rhombische Tafeln von aromatischem Geruch, bei $163^\circ C$. siedend. In Wasser, Alkohol und Methylalkohol löslich, zersetzt sich aber in der wässerigen Lösung sehr leicht, besonders beim Kochen. Durch kochendes Wasser und durch Alkalien wird es nämlich sehr leicht in Oxalsäure und Methylalkohol zerlegt; es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols. Man erhält oxalsaures Methyl durch Destillation gleicher Theile Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure.

Methyl-oxalsäure.

Methyloxalsäure: $C_2H(CH_3)O_4$; im freien Zustande wenig bekannt. Das Baryumsalz krystallisirt in Tafeln. Ist in der Mutterlauge von der Bereitung des oxalsauren Methyls enthalten.

Oxalsaures Aethyl.

Oxalsaures Aethyl: $C_2(C_2H_5)_2O_4$. Oelartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, bei $185^\circ C$. siedend. Löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser, worin es untersinkt, nicht, zerfällt mit Wasser allmählich in Alkohol und Oxalsäure. Specif. Gew. 1.093 bei $+ 8^\circ C$.

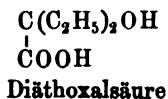
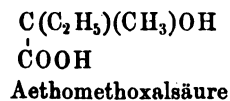
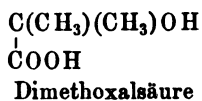
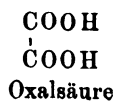
Oxalsaures Aethyl in alkoholischer Lösung und Natriumamalgam behandelt, liefert Glycolsäure und Weinsäure.

Wird durch Destillation von saurem oxalsaurem Kalium mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt.

Aethyl-oxalsäure.

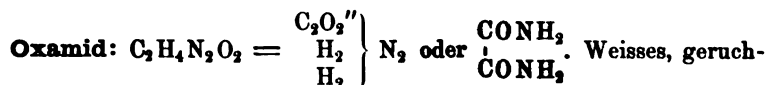
Aethyloxalsäure: $C_2H(C_2H_5)O_4$. Farblose Flüssigkeit, welche sich beim Concentriren der Lösung zersetzt. Das Kaliumsalz bildet in Wasser leicht lösliche Krystallschuppen. Es zersetzt sich auf 210 bis 213° erhitzt in äthylkohlensaures Kalium und Kohlenoxyd. Bildet sich beim Vermischen weingeistiger Lösungen von oxalsaurem Aethyl, und einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Kali.

Auch oxalsaures Propyl, oxalsaures Amyl und Amyl-oxalsäure sind dargestellt. Oxalsaures Methyl und Aethyl gewinnen dadurch ein besonderes Interesse, dass sie mit den Jodiden der Alkoholradicale und mit Zink behandelt, die Ester einer Reihe von Säuren liefern, die man als Oxalsäure betrachten kann, in welchen ein zweiwerthiges Sauerstoffatom eines Carbonyls CO durch zwei einwerthige Alkoholradicale vertreten ist. Diese Säuren gehören der Milchsäurereihe an:



Säuren der Oxalsäurereihe.

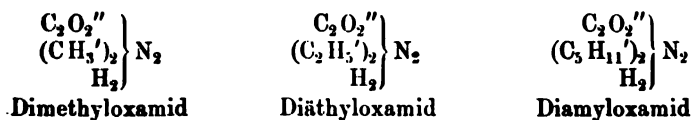
Es sind die S. 291 u. 292 aufgeführten Isooxysäuren,



nd geschmackloses Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, in Oxamid.
einem Wasser wenigstens schwierig löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen
ablimirt es unzersetzt. Säuren und Alkalien zerlegen es in Ammoniak
nd Oxalsäure. Beim raschen Erhitzen wird es unter Bildung von Koh-
noxyd, Kohlensäure, Ammoniak, Cyanwasserstoff und Carbamid (Harn-
stoff) zersetzt.

Das Oxamid bildet sich bei vorsichtigem Erhitzen des neutralen
oxalsauren Ammoniums: $C_2(NH_4)_2O_4 - 2H_2O = C_2H_4N_2O_2$, bei Zer-
setzung des oxalsauren Aethyls und des oxalsauren Propyls durch
wässriges Ammoniak und auf mehrfach andere Weise: so wenn man
mit Cyangas gesättigtes Wasser mit etwas Aldehyd vermischt, wobei
der Aldehyd keine Veränderung erleidet: $2(CN) + 2H_2O = C_2H_4$
 N_2O_2 ; so wie bei allmählicher Einwirkung der wässrigen Lösungen von
Cyanwasserstoff und Wasserstoffsperoxyd: $H_2O_2 + 2CNH = C_2H_4N_2O_2$.
Auch bei dem Erhitzen eines Gemenges von Mangansperoxyd, Cyan-
alium und etwas Schwefelsäure wird Oxamid gebildet.

Behandelt man oxalsaures Aethyl statt mit Ammoniak mit Methyl-, Secundäre
Oxamide.
ethyl- oder Amylamin, so erhält man die secundären Amide:



ver von saurem und dann adstringirendem Geschmack, in kaltem Wasser Oxamin-
säure.
schwer löslich, beim Kochen mit Wasser sich in saures oxalsaures Ammonium
verwandelnd. Beim Erhitzen über 173° C. zersetzt sie sich in Wasser,
Oxamid und Ameisensäure. Beim Kochen mit ätzenden Alkalien
wird sie unter Ammoniakentwicklung in Oxalsäure verwandelt. Da
sie Oxaminsäure noch eine Carboxylgruppe enthält, verhält sie sich
als wahre einbasische Säure und liefert Salze und Ester. Die letz-
teren entstehen bei der Einwirkung von trockenem oder weingeistigem
Ammoniak auf die Ester der Oxalsäure. Oxaminsaures Aethyl
(Oxamethan): $\begin{array}{c} CONH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$, bildet grosse, farblose, blätterige Kry-

stalle. Oxaminsaures Propyl, $\begin{array}{c} CONH_2 \\ | \\ COOC_3H_7 \end{array}$, durch Behandlung

302 **Zweiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_4$.**

von oxalsaurem Propyl mit alkoholischem Ammoniak dargestellt, ist ebenfalls eine schön krystallisirende Verbindung.

Man erhält die **Oxaminsäure** durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniums, bis es anfängt, kohlessaures Ammonium auszugeben. Man löst in Wasser auf und erhält beim Verdunsten die Oxaminsäure. Besser noch durch Kochen von Oxamid mit ammoniakhaltigem Wasser, wobei das Ammoniak keine Veränderung erleidet, und das Oxamid einfach durch Wasseraufnahme in oxaminsaures Ammonium übergeht: $C_2 H_4 N_2 O_2 + H_2 O = C_2 H_2 (NH_4) NO_3$. Durch Zerlegung des Ammoniumsalzes erhält man die freie Oxaminsäure.



Glyoxyl-
säure.

Auf den Zusammenhang dieser Verbindung mit der Oxalsäure einerseits, und dem Glyoxal und der Glycolsäure andererseits wurde bereits S. 247 hingewiesen. Die Glyoxylsäure verhält sich zur Oxalsäure, wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure; zur Glycolsäure wie der Aldehyd zum Alkohol.

Zäher, durchsichtiger, schwach gelblich gefärbter Syrup, der in Wasser leicht löslich ist und damit eine saure Flüssigkeit giebt, welche die kohlessauren Salze zersetzt und die Basen vollkommen sättigt. Silberoxyd in selbe eingetragen, wird theilweise aufgelöst, theilweise reducirt. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt, und auch bei stärkerem Erwärmen für sich (unzersetzt?) unter Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird sie in Glycolsäure verwandelt: $C_2 H_2 O_3 + 2 H = C_2 H_4 O_3$. Die glyoxylsauren Salze sind zum Theil krystallisirbar, enthalten 1 At. Metall und verbinden sich ähnlich den Aldehyden mit sauren schwefligsauren Salzen zu leicht krystallisirbaren Doppelverbindungen; auch mit Ammoniak vereinigen sie sich leicht zu Doppelsalzen. Dieses Verhalten findet in der Structur dieser Verbindung seine befriedigendste Erklärung. Die Glyoxylsäure enthält die für Aldehyde bezeichnende Gruppe COH, neben der für Säuren charakteristischen Carboxylgruppe COOH.

Das Calciumsalz bildet harte prismatische Krystalle, die erst bei 180°C. sich zersetzen. Ist in Wasser schwer löslich und verbrennt beim Erhitzen mit dem Geruch des gebrannten Zuckers. Mit überschüssigem Kalkwasser gekocht, verwandelt es sich in oxalsaures und glycolsaures Calcium.

Die Glyoxylsäure wird bei der Oxydation des Alkohols durch rothe rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, neben mehreren anderen Producten erhalten. Durch oxydirende Agentien geht sie leicht in Oxalsäure über.



Glyoxal

Dieser Körper wird neben der Glyoxylsäure bei der vorsichtig geleiteten Oxydation des Weingeistes durch Salpetersäure erhalten. Im

reinen Zustande ist er eine feste amorphe, durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Masse, die an feuchter Luft zerfliesslich ist, und sich in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löst.

Das Glyoxal zeigt die den Aldehyden zukommenden Eigenschaften. Es reducirt aus salpetersaurer Silber-Ammoniak-Lösung das Silber in Gestalt eines schönen Silberspiegels, und verbindet sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Auch mit saurem schwefligsauren Baryum vereinigt es sich zu einer Verbindung, die durch Schwefelsäure zerlegt das reine Glyoxal liefert. Kaustische Alkalien verwandeln es in Glycolsäure, verdünnte Salpetersäure in Glyoxylsäure, concentrirte Säure aber sofort in Oxalsäure.

verhält sich im Allgemeinen wie ein Aldehyd.

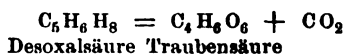
Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal bilden sich zwei organische Basen: das Glycosin: $C_6H_6N_4$ und das Glyoxalin: $C_3H_4N_2$, sonach beide sauerstofffrei. Ihre Constitution ist noch nicht genügend erforscht.

Verhalten zu Ammoniak.

Desoxalsäure: $C_5H_6O_8$. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf oxalsaures Aethyl, wobei dieses in den Ester der neuen Säure: $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$ übergeht. Dieser stellt wohlausgebildete, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Krystalle dar, und verwandelt sich beim Kochen mit Kali in desoxalsaures Kalium, aus welchem die Säure auf mehrfache Weise isolirt werden kann.

Desoxalsäure

Die freie Desoxalsäure stellt an feuchter Luft zerfliessliche, stark sauer schmeckende Krystalle dar, die in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich sind. In der Wärme und beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Traubensäure und Kohlensäure:



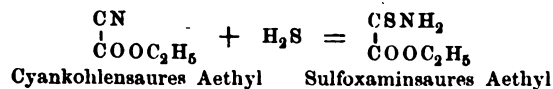
Sie ist dreibasisch und bildet mit 2 und 3 At. Metall krystallisirbare Salze. Ihre Constitution so wie ihre Bildung sind noch nicht genügend aufgeklärt.

Es sind auch einige interessante schwefelhaltige Derivate der Oxalsäure dargestellt, deren Ausgangspunkt



ist, welches als Derivat einer einfach geschwefelten Oxalsäure erscheint. Man erhält es durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf cyankohlensaures Aethyl:

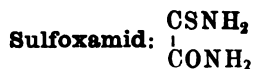
Sulfoxaminsaures Aethyl.



Citronengelbe, in Alkohol und Aether lösliche Prismen, ebenso löslich in kochendem Wasser, woraus es beim Erkalten wieder herausfällt; länger mit Wasser gekocht wird es zersetzt. Wässeriges Kali verwandelt

304 **Zweiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_4$.**

es in sulfoxaminsaures Kalium. In alkoholischer Lösung mit weingeistigem Ammoniak behandelt, liefert es:



Sulfoxamid. Citronengelbe, in heissem Alkohol leicht, in Aether und Wasser wenig lösliche, leicht zersetzbare nadelförmige Krystalle.

Behandelt man sulfoxaminsaures Aethyl statt mit Ammoniak mit Methylamin, Aethylamin oder Phenylamin, so erhält man Methyl-, Aethyl- und Phenylsulfoxamid.

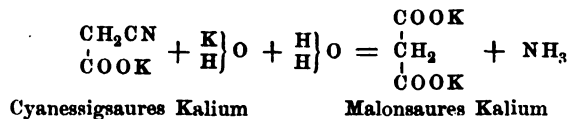
Malonsäure.



Malonsäure. Grosse, rhomboëdrische Krystalle von blättriger Structur. Schmeckt stark sauer und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei $140^\circ C.$ und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bildung von Essigsäure und Kohlensäure. Die Lösung der Säure reducirt Quecksilberoxydul- und Goldsalze beim Erwärmen, und bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Die sauren Salze sind meist gut krystallisirbar, aber mit Ausnahme der Salze der Alkalien ziemlich schwer löslich.

Bildungsweisen. Die Säure bildet sich bei der Oxydation der Aepfelsäure durch saures chromsaures Kalium neben anderen Producten, ferner beim Kochen von Barbitursäure mit Kalilauge (vgl. Harnsäure). Theoretisch sehr interessant und zugleich für ihre Darstellung am geeignetsten ist ihre Bildung aus Cyanessigsäure, auf welche wir bereits S. 296 aufmerksam gemacht haben.

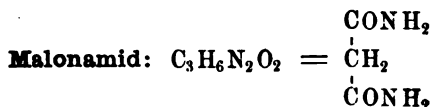
Man erhitzt monochloressigsäures Aethyl mit Cyankalium, wobei unter Abscheidung von Chlorkalium cyanessigsäures Aethyl gebildet wird, das durch Behandlung mit Kali cyanessigsäures Kalium liefert. Dieses aber mit Kalilauge gekocht, giebt malonsaures Kalium und Ammoniak:



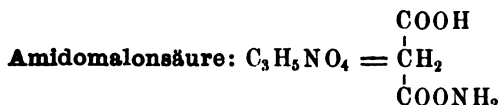
Wenn kein Ammoniak mehr entweicht, neutralisirt man mit Essigsäure, fällt durch Bleizucker malonsaures Blei, und zerlegt dieses durch Schwefelwasserstoff. Die Ausbeute ist schlecht.

Von Derivaten kennt man:

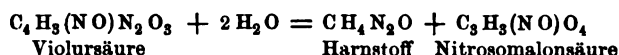
Malonsaures Methyl: $C_3H_2(CH_3)_2O_4$, leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, bei 175 bis 180° siedend, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, durch welches es allmählich zersetzt wird. Specif. Gew. bei 22° 1.135. Geht durch Digestion mit wässrigem Ammoniak in:



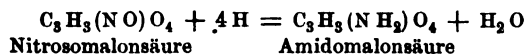
über, silberglänzende Nadeln, in heissem Wasser und Weingeist leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether.



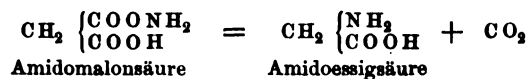
Diese Säure erhält man auf einem Umwege aus der unten zu erwähnenden Violursäure, welche als Malonylharnstoff (Barbitursäure) betrachtet werden kann, in welcher 1 At. H. durch NO ersetzt ist. Diese Säure zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in Nitrosomalonsäure und Harnstoff:



Mit Natriumamalgam verwandelt sich aber die Nitrosomalonsäure in Amidomalonsäure nach der Gleichung:

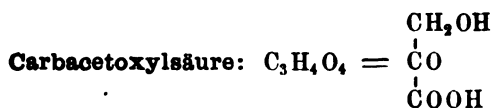


Krystallisiert in feinen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, in Alkohol dagegen wenig, angenehm sauer schmecken, beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlensäure schmelzen und sich zersetzen. Auch beim Erwärmen der wässrigen Lösung findet Kohlensäureentwicklung statt; in beiden Fällen bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure Amidoessigsäure nach der Gleichung:



Die Amidomalonsäure ist einbasisch und liefert krystallisierbare Salze. Auch eine Dibrommalonsäure, $C_3H_2Br_2O_4$, ist dargestellt.

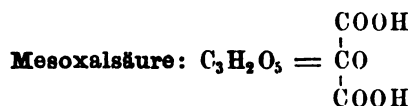
Eine der Malonsäure isomere Säure:



Carbacetoxylsäure.

306 Zweiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_4$.

bildet sich, wenn eine wässrige Lösung von sogenannter **Betachlorpropionsäure** längere Zeit mit überschüssigem Silberoxyd gekocht wird. Auf ähnliche Weise entsteht sie bei der Oxydation von **Hydracrylsäure** durch Silberoxyd. Sie ist nur als dicker, in Wasser leicht löslicher Syrup bekannt. Wasserstoff verwandelt sie in Glycerinsäure, Jodwasserstoff bei 200° in Brenztraubensäure. Sie ist ihrer Formel nach eine sogenannte **Ketonsäure**, d. h. sie enthält die für Ketone charakteristische Gruppe CO.



Mesoxal-
säure.

„Diese Säure kann als ein Malonsäurederivat insoferne betrachtet werden, als man sie sich durch Vertretung des Wasserstoffs der Gruppe CH_2 durch O entstanden denken kann. Sie enthält ein zwei Carboxyle verankertes Carbonyl. Sie ist demnach in ihrer Structur ebenfalls den Ketonen verwandt. Sie ist eine sogenannte Ketonsäure. Sie steht aber, wie übrigens die Malonsäure selbst in naher Beziehung zu der weiter unten abzuhandelnden Harnsäure.

Man erhält sie durch Einwirkung von Jod und Jodkalium auf eine wässrige Lösung der Amidomalonsäure in der Wärme: $C_3H_5NO_4 + H_2O + 2J = C_3H_2O_5 + HJ + NH_4J$, sowie in Gestalt ihres Baryumsalzes durch längeres Kochen von alloxansaurem Baryum (siehe unter Harnsäure).

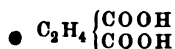
Die freie Säure krystallisirt in sehr zerfliesslichen Prismen, ist in Wasser und Alkohol gleich leicht löslich, schmilzt bei 115° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Bei 100° getrocknet enthält sie ein Molekül Krystallwasser. Die Säure ist zweibasisch und liefert zum Theil krystallisirbare Salze.

Bernsteinsäuren.



Bernstein-
säuren.

Lösen wir die empirische Formel der Bernsteinsäuren weiter auf, so erhalten wir zunächst den Formelausdruck:

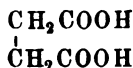


aus welchem sich aber sofort die theoretische Möglichkeit zweier isomerer Bernsteinsäuren ergibt, deren Verschiedenheit der Structur auf die Verschiedenheit der Structur des Kohlenwasserstoffs: C_2H_4 in demselben Sinne zurückzuführen ist, wie die Isomerie der beiden Chloride dieses Kohlenwasserstoffs (Aethylenchlorid, Aethylidenchlorid, vergl. S. 29) und der denselben Kohlenwasserstoff als Componenten enthaltenden beiden Milchsäuren (vergl. S. 279). Sowie es eine Aethylen- und eine Aethylidenmilchsäure giebt, so kann es auch eine Aethylenbernsteinsäure und eine Aethylidenbernsteinsäure geben:



Beide Säuren sind in der That bekannt.

1. Normale Bernsteinsäure. Aethylenbernsteinsäure:



Blendend weisse, glänzende rhombische Prismen und rhomboëdrische Tafeln, geruchlos, von schwach säuerlichem Geschmack. Löst sich ziemlich leicht in Wasser, in 17 Thln. von + 18° C., noch leichter in kochendem, in heissem Alkohol und wenn sie rein ist, ziemlich schwierig in Aether. Bei 175° bis 180° C. schmilzt sie und zersetzt sich, rasch weiter erhitzt, grösstentheils in Bernsteinsäureanhydrid und Wasser. Vorsichtig auf 140° C. erhitzt, sublimirt sie unzersetzt in Kratzen im Schlunde erregenden Dämpfen.

Normale
Bernstein-
säure

Wasserentziehende Agentien verwandeln sie ebenfalls in Bernsteinsäureanhydrid, beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert sie Propionsäure, während sie schmelzendes Aetzkali in Oxalsäure verwandelt. Bei Gegenwart von Uranoxydsalzen zerfallen ihre Lösungen im Sonnenlichte in Kohlensäure und Propionsäure. Bei der Oxydation mit Salpetersäure zerfällt sie in Kohlensäure und Wasser. Durch den Strom werden endlich ihre Lösungen in Kohlensäure, Wasserstoffgas und Aethylen zerlegt: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$. Die Bernsteinsäure gehört übrigens zu den beständigsten organischen Säuren.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Die Bernsteinsäure findet sich in der Natur ziemlich häufig. Vor Allem ist sie im Bernstein, einem fossilen Harze vorweltlicher Pinien, enthalten, welches an vielen Orten, vorzugsweise aber im Sande und aufgeschwemmten Lande an der Meeresküste Ostpreussens vorkommt, sodann in einigen Braunkohlen; ausserdem wurden sie oder ihre Salze im Terpentin und Terpentinöl, in *Lactuca-* und *Artemisia*-Arten, ferner auch im Thierreiche als Bestandtheil der Hydatiden- und Hydroceleflüssigkeit, und der parenchymatösen Säfte der Thymusdrüse des Kalbes, der Milz und Schilddrüse des Ochsen, endlich auch im Harne nachgewiesen. — Sie entsteht bei Oxydation vieler organischer Verbindungen durch Salpetersäure, so namentlich der Fette, des Wachses, Wallraths, der Normalbuttersäure und der Normalcapronsäure und wahrscheinlich auch anderer Fettsäuren, des Hexans und Octans; ferner beim Faulen asparaginhaltiger Pflanzensäfte, bei der Gährung des äpfelsauren, fumarsauren, maleinsauren und aconitsauren Calciums; aus Aepfelsäure und Weinsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff; aus Fumarsäure und Maleinsäure durch Wasserstoff *in statu nascenti* durch directe Wasserstoffaufnahme, und endlich bei der geisti-

ist in der
Natur ziem-
lich häufig
aufgefunden.

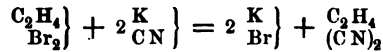
308 Zweiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_4$.

gen Gährung des Zuckers, wobei ein Theil des letzteren sich in Bernstein- säure, die hier als Nebenproduct auftritt, zu verwandeln scheint.

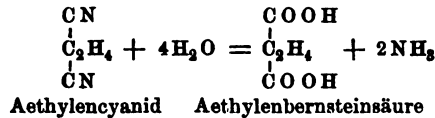
Erwinnung
roh
anthese.

Auch durch Synthese und zwar nach mehreren Methoden wird Aethylenbernsteinsäure erhalten:

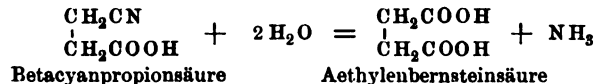
1. Behandelt man Aethylenbromid mit Cyankalium, so erhält man Bromkalium und Aethylencyanid:



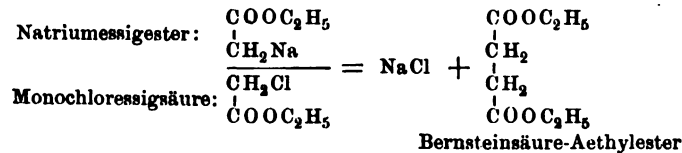
Lässt man sodann auf Aethylencyanid Kali in alkoholischer Lösung ein- wirken, so entsteht unter Ammoniakentwicklung äthylenbernsteinsaures Kalium:



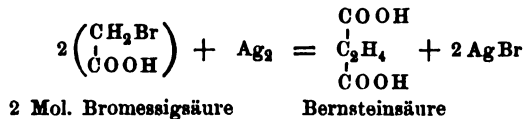
2. Man verwandelt Betachlorpropionsäure durch Kochen mit Cyankalium in Betacyanpropionsäure, und kocht letztere mit Alka- lien, so lange noch Ammoniak entweicht:



3. Man behandelt Natriumessigester mit Monochloressigester und erhält so Bernsteinsäureäthylester:



4. Man lässt Monobromessigsäure und Silberstaub im zugeschmol- denen Rohre bei 130° aufeinander einwirken:



Nach diesen Synthesen und nach dem Verhalten der Säure im Strome kann über ihre Structur kein Zweifel sein.

Herstellung.

Man gewinnt die Bernsteinsäure entweder durch trockene Destillation des Bernsteins und Abdampfen des Destillates, wobei die rohe Säure erhalten wird, die durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt, und dann aus Wasser umkry- stallisirt wird; am besten aber durch Gährenlassen des äpfelsauren Calciums

(vergl. Aepfelsäure weiter unten). Dasselbe wird mit Wasser und faulem Käse mehrere Tage lang bei 30° bis 40° C. stehen gelassen, wobei es sich in ein Gemenge von bernsteinsaurem und kohlensaurem Calcium verwandelt. Durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure wird daraus die Bernsteinsäure abgetrennt, die gelöst bleibt, und durch Abdampfen krystallisiert erhalten wird.

Bernsteinsäure Salze. Die Bernsteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Dieselben können, ohne sich zu zersetzen, bis auf 200° C. erhitzt werden; beim Glühen werden sie zersetzt, wobei die mit alkalischer, oder alkalisch-erdiger Basis in kohlen-saure Salze übergehen. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, die übrigen Salze schwieriger oder nicht löslich. Besondere Erwähnung verdienen ihrer praktischen Beziehung halber:

Neutrales bernsteinsaures Ammonium: $C_4H_4(NH_4)_2O_4$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche, wohlausgebildete Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren, beim Abdampfen ihrer Lösung sich ebenfalls in das saure Salz verwandeln und beim Erhitzen sich in Ammoniak, Wasser und Succinimid zerlegen. Dieses Salz findet in der analytischen Chemie zur Trennung von Eisen und Mangan Anwendung. Man erhält es in Lösung, indem man das saure Ammoniumsalz mit Ammoniak, genau neutralisiert.

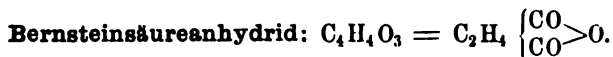
Basisch bernsteinsaures Eisenoxyd. Die Formel dieses Salzes ist noch nicht genau festgestellt. Aus neutralen Eisenoxydsalzen wird durch bernsteinsaures Ammonium alles Eisen in Gestalt dieses Salzes als ein rötlich-brauner Niederschlag gefällt, der getrocknet und geglüht, Eisenoxyd lässt, in Säuren leicht löslich ist, und durch Ammoniak in der Art zersetzt wird, dass sich Eisenhydroxyd abscheidet, während Bernsteinsäure als bernsteinsaures Ammonium gelöst wird. Hierauf beruht eine Methode der Bestimmung des Eisens und Trennung desselben von Mangan, da das bernsteinsäure Manganoxydul in Wasser löslich ist.

Bernsteinsaures Calcium (neutrales): $C_4H_4Ca''O_4 + 3H_2O$. In Wasser und Essigsäure schwerlösliche Nadeln, welche beim Erhitzen auf 100° C. $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser verlieren, bei 200° C. aber auch das letzte. Dieses Salz kann auch mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten werden.

Saures bernsteinsaures Calcium bildet in Wasser wenig lösliche Prismen, die schon bei 150° C. zersetzt werden.

Die Ester und Aethersäuren der Bernsteinsäure werden in analoger Weise wie jene der Oxalsäure dargestellt, und verhalten sich auch diesen sehr ähnlich.

Bernsteinsaures Aethyl: $C_4H_4(C_2H_5)_2O_4$, ist eine farblose, ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 217° Siedepunkt. Wird durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine heisse alkoholische Lösung von Bernsteinsäure erhalten und bildet sich in reichlicher Menge beim Kochen einer Mischung von Alkohol, Bernsteinsäure und Schwefelsäure.



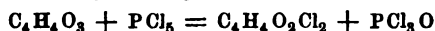
Weisse, krystallinische Masse, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich ist, und sich beim Kochen mit Wasser in Bernsteinsäure

310 Zweiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_4$.

verwandelt. Es schmilzt bei 115° bis $122^\circ C$. und setzt sich mit Ammoniak in Succinimid und Wasser um.

Man erhält das Bernsteinsäureanhydrid durch Destillation der Bernsteinsäure mit Phosphorsäureanhydrid; auch bei der Destillation der Bernsteinsäure für sich, oder mit Phosphorchlorid wird es gewonnen.

Behandelt man Bernsteinsäureanhydrid mit Phosphorchlorid, so setzt es sich nach der Formelgleichung:



in die unten stehende Verbindung und Phosphoroxychlorid um.

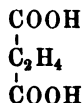
Succinyl-
chlorid.

Succinylchlorid: $C_4H_4O_2Cl_2$ oder $C_2H_4 \begin{Bmatrix} COCl \\ COCl \end{Bmatrix}$ ist ein an der Luft

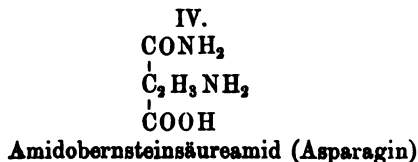
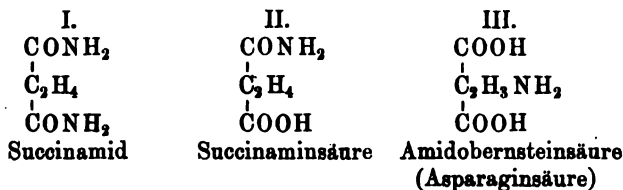
rauchendes Liquidum von reizendem Geruch, bei etwa $190^\circ C$., jedoch unter partieller Zersetzung siedend. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Rückbildung von Bernsteinsäure. Alkohol verwandelt es in bernsteinsaures Aethyl und Salzsäure.

Ammoniak-
derivate der
Bernsteinsäure.

Ammoniakderivate der Bernsteinsäure. Aus der Formel der Aethylenbernsteinsäure:



ergibt sich, dass hier die möglichen Ammoniakderivate zahlreicher sind, wie bei den bisher abgehandelten Säuren. Es sind hier nämlich folgende Fälle möglich: 1. Es werden beide Hydroxyle der Kohlensäurereste durch den Ammoniakrest NH_2 substituirt: eigentliches Amid. 2. Es wird nur eines der beiden Hydroxyle durch NH_2 ersetzt: Aminsäure. 3. Es wird ein Wasserstoffatom der Gruppe C_2H_4 durch NH_2 vertreten: Amidosäure. 4. Es wird ausserdem noch Hydroxyl der Kohlensäurereste durch NH_2 ersetzt: Amidosäureamide. Die Thatsachen entsprechen diesen Voraussetzungen. Die Formeln der bekannten Ammoniakderivate der Bernsteinsäure sind nachstehende:



Succinamid: $C_4H_5N_2O_2$, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bernsteinsäureäthylester. Weisse Krystalle, in Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Verwandelt sich beim Erhitzen in Ammoniak und Succinimid. Succinamid.

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure liefert es Bernsteinsäure, Wasser und Stickgas: $C_4H_5N_2O_2 + 2HNO_2 = C_4H_6O_4 + 2H_2O + 4N$.

Succinaminsäure: $C_4H_7NO_3$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Das Silbersalz der Säure erhält man beim Kochen von Succinimid Silber mit sehr verdünntem Ammoniak. In freiem Zustande verwandelt sich die Säure in Succinimid. Succinaminsäure.

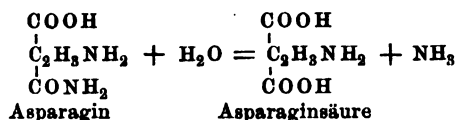
Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure): $C_4H_7NO_4$. Kleine, seidenglänzende rhombische Krystalle, sich beim Erhitzen zersetzend, in kaltem Wasser und Weingeist schwer, in siedendem Wasser leicht löslich. Dreht in alkalischer Lösung die Polarisationsebene nach links, in saurer Lösung nach rechts. Ist, wie aus ihrer Structurformel (III.) von selbst folgt, eine zweibasische Säure, und liefert in der That zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Vermag sich aber vermöge des Ammoniakrestes, den sie enthält, auch mit gewissen Basen zu verbinden. Asparaginsäure.

Salpetrige Säure verwandelt sie in Aepfelsäure. Beim Kochen ihres Monoesters mit Ammoniak geht sie in Asparagin über.

Ist in der Rübenzuckermelasse enthalten; entsteht bei der Zersetzung der Eiweisskörper durch verdünnte Schwefelsäure, sowie durch Brom bei Gegenwart von Wasser, des Conglutins der Lupinen bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat, bei der Behandlung des Asparagins (siehe unten): ihres Amides, mit Alkalien oder Säuren in der Kochhitze, und bei der Pankreasverdauung, d. h. bei der Verdauung der Eiweisskörper durch den Bauchspeichel. Auch durch Erhitzen von äpfelsaurem Ammonium kann Asparaginsäure erhalten werden. Diese Asparaginsäure ist aber optisch inactiv und liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure optisch inactive Aepfelsäure. Vorkommen und Bildung.

Amidobernsteinsäureamid (Asparagin): $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$. Glänzende, farblose, vierseitige rhombische Säulen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird beim Erhitzen zersetzt. Wie aus seiner Structurformel IV. folgt, enthält es noch eine intacte Carboxylgruppe und verhält sich demgemäss wie eine einbasische Säure. Verbindet sich in der That mit 1 Atom Metall zu salzähnlichen Verbindungen; vermöge der zwei Ammoniakreste, welche es enthält, auch mit Basen und mit Salzen. Beim Kochen mit Wasser schon, leichter beim Kochen mit Alkalien und mit Säuren zerfällt es in Asparaginsäure und Ammoniak, indem NH_3 aus- und OH eintritt: Asparagin.

312 Zweiwertige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_4$.



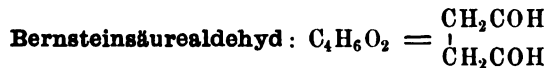
Durch salpetrige Säure wird es unter Entwicklung von Stickstoffgas in Aepfelsäure verwandelt: $C_4H_8N_2O_3 + 2HNO_2 = C_4H_6O_5 + 2H_2O + 4N$. Fermente führen es in Bernsteinsäure über. Lenkt in wässriger Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach links, in Säuren gelöst aber nach rechts ab.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Ist in den Keimen der Spargeln (*Asparagus offic.*), der Wicken (*Vicia sativa*), in der Süssholz-, der Altherea-, der Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica*), in den Runkelrüben, den Keimen der Getreidekörner, in Erbsen- und Bohnen und anderen Pflanzen, aber immer nur in bestimmten Entwicklungsphasen, demnach durchaus nicht constant, aufgefunden. Aus dem ausgepressten Saft der Pflanzen kann es am Besten durch Dialyse und Abdampfen zur Krystallisation erhalten werden. Kann auch künstlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Amidobernsteinsäureäthylester erhalten werden.

Succinimid. Succinimid: $C_4H_5NO_2 = C_2H_4 \begin{Bmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{Bmatrix} > NH$. Dieses Ammoniakderivat der Bernsteinsäure kann als ein Molekül Ammoniak betrachtet werden, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwertige Bernsteinsäureradical ersetzt sind, oder als Bernsteinsäureanhydrid, in welchem ein Atom Sauerstoff durch NH ersetzt ist (dieser Anschauung giebt obige Formel Ausdruck). Man erhält das Succinimid durch Erhitzen des Anhydrides im Ammoniakgase, und durch Erhitzen von bernsteinsäurem Ammonium oder Succinamid. Succinaminsäure aus ihren Salzen abgetrennt verwandelt sich sofort in Succinimid.

Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in schönen rhombischen Tafeln, die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren, bei 126° schmelzen, bei 287 bis 288° sieden und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Der Wasserstoff des Succinimides kann durch Silber und Quecksilber vertreten werden. Geht durch Erhitzen mit Kalkmilch in Succinaminsäure, durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Succinamid über.

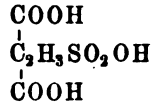


Bernsteinsäurealdehyd.

erhält man durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemenge von Succinylchlorid, Eisessig und Aether. Bei 201 bis 203° siedendes, in Wasser lösliches Liquidum, auch mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Vereintigt sich mit saurem schwefligsaurem Natrium nach längerem Schütteln zu einer krystallisirenden Verbindung, verwandelt sich bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure

in Bernsteinsäure; bei der Behandlung mit Silberoxyd wird gleichzeitig Bernsteinsäurealdehydsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$, gebildet. Phosphorchlorid liefert das Chlorid $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCl}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{COCl} \end{array}$, Baryt und Kalk normale Oxybuttersäure (vergl. S. 289).

Bernsteinschwefelsäure. Bernsteinmonosulfonsäure:



entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Bernsteinsäure und Behandlung des Productes mit Wasser. Schwer krystallisirbare, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse von stark saurem Geschmack. Zerfällt beim Kochen mit Wasser allmählich in Bernsteinsäure und Schwefelsäure. Die Säure ist dreibasisch und liefert mit 3 At. Metall leicht lösliche neutrale Salze.

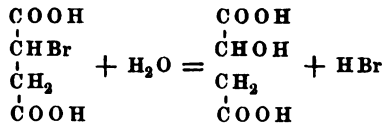
Bernsteinschwefelsäure.

Monobrombernsteinsäure: $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_4$, bildet sich bei directer Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure in höherer Temperatur und bei stärkerem Drucke, ist krystallisirbar und besonders deshalb von Interesse, weil sie der Ausgangspunkt für die Ueberführung der Bernsteinsäure in Oxysäuren: Aepfelsäure und Weinsäure ist.

Monobrom u. Dibrombernsteinsäure.

Behandelt man Monobrombernsteinsäure mit Silberoxyd und Wasser, so findet Austausch des Broms gegen den Wasserrest OH statt, und es entsteht Monoxybernsteinsäure (Aepfelsäure).

Gehen bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in Aepfelsäure und Weinsäure über.

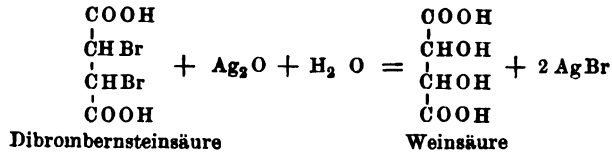


Monobrombernsteinsäure Aepfelsäure

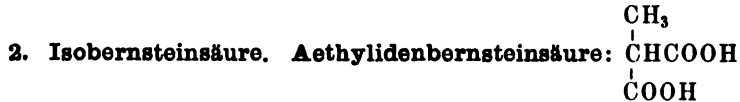
Dibrombernsteinsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$. Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser auf 130 bis 140° bilden sich zwei isomere Dibrombernsteinsäuren, von welchen die eine durch längeres Sieden mit Wasser (Isodibrombernsteinsäure) in Bromwasserstoff und Monobrommaleinsäure zerlegt wird, während die andere dabei keine Veränderung erleidet.

Dibrombernsteinsäure, mit Silberoxyd und Wasser erhitzt, liefert Dioxybernsteinsäure (Weinsäure).

314 Zweiwertige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_4$.



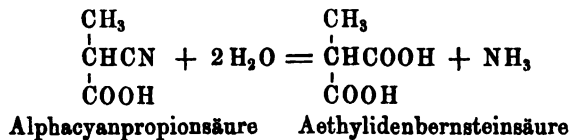
Die gebromten Bernsteinsäuren gehen durch Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Bernsteinsäure über.



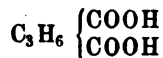
isobern-
einsäure. Diese der Aethylenbernsteinsäure im Allgemeinen sehr ähnliche Säure bildet farblose Krystalle, welche schon bei 130° schmelzen, sich viel leichter in Wasser lösen, wie die gewöhnliche Bernsteinsäure, und beim Erhitzen auf 150° ohne vorgängige Bildung von Anhydrid in Kohlensäure und Propionsäure zerfallen. Scheint bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt werden zu können. Liefert leicht krystallisirbare, neutrale und saure Salze. Die Auflösungen der neutralen Salze werden (zum Unterschied von der gewöhnlichen Säure) in ihren wässerigen Lösungen durch Eisenchlorid nicht gefällt.

Ausser einer einfach bromirten Isobernsteinsäure sind weitere Derivate nicht dargestellt.

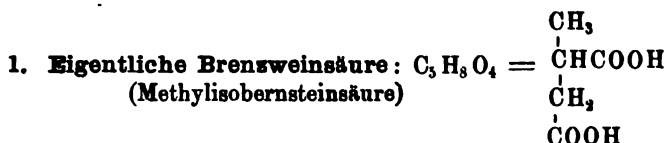
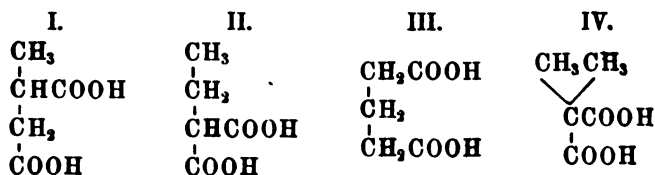
So wie der Ausgangspunkt für die synthetische Darstellung der Aethylenbernsteinsäure die Betachlorpropionsäure ist (vergl. S. 308), so erhält man die Aethylidenbernsteinsäure aus Alphachlorpropionsäure oder Alphajodpropionsäure, indem man aus diesen durch Kochen mit Cyankalium Alphacyanpropionsäure darstellt, und diese mit Kalilauge kocht:



Brenzweinsäuren. (Pyroweinsäuren.)



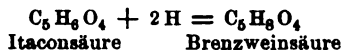
Es sind vier Säuren dieser Formel bekannt, für welche nachstehende Formeln ihre wahrscheinliche Structur bezeichnen:



Nach dieser Formel wäre die Brenzweinsäure nicht der Aethylen-, sondern der Aethylidenbornsteinsäure homolog. Brenzweinsäure.

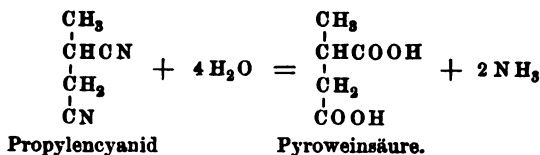
Kleine, rhombische Säulen, die schon bei 112° C. schmelzen und bei 190° C. sieden, wobei sie theilweise in Anhydrid übergehen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber auch in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure ohne Zersetzung. Bei Gegenwart von Uranoxydsalzen zerfallen ihre Lösungen im Sonnenlichte in Kohlensäure und Buttersäure. Mit Basen bildet sie zwei Reihen in Wasser meist löslicher Salze, von welchen die sauren leicht, die neutralen schwierig krystallisiren.

Bildung und Darstellung. Entsteht am Einfachsten aus drei isomeren Säuren: Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure, die 2 At. H weniger enthalten, wie die Brenzweinsäure, bei der Einwirkung von H *in situ nascendi*. Bildung und Darstellung.



und in analoger Weise aus der Monochlorcitraconsäure.

Weiterhin bei der Destillation der Weinsäure (s. d.) und des Weinstein, beim Schmelzen von Gummigutt mit Aetzkali, bei der Zersetzung der Brenztraubensäure durch Baryt und Salzsäure und endlich, was für ihre oben adoptirte Structur geltend gemacht wird, auf synthetischem Wege durch Kochen von Propylencyanid mit Alkalien:



Um sie darzustellen, erhitzt man ein Gemenge von Weinstein und Bimstein allmählich in einer Retorte, und versetzt das Destillat mit Wasser, worin die Brenzweinsäure sich löst, und daraus durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Destillirt man Brenzweinsäure mit Phosphorchlorid, so erhält man

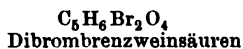
316 Zweierthige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_4$.

Brenzweinsäureanhydrid: $C_3 H_6 \begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ CO \end{matrix} > O$, als ein farbloses, anfangs süßlich, dann scharf und sauer schmeckendes, in Alkohol lösliches Liquidum, welches sich bei $230^\circ C$. ohne Zersetzung verflüchtigt. Reagirt neutral und geht bei längerer Berührung mit Wasser in Brenzweinsäure über. Wird auch beim Erhitzen der Brenztraubensäure gebildet.

Amidobrenzweinsäure. (Glutaminsäure): $C_3 H_5 (NH_2) \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ ist neben Amidobernsteinsäure in der Runkelrübenmelasse enthalten, und bildet sich auch neben letzterer Säure als Product der Zersetzung der Eiweisskörper durch Schwefelsäure.

Glänzende, farblose Rhombenocäeder, bei 140° unter partieller Zersetzung schmelzend. Schmeckt und reagirt stark sauer, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, so gut wie unlöslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind wenig studirt. Durch Behandlung mit salpetriger Säure liefert sie eine nur schwierig krystallisirbare stickstofffreie Säure: Glutansäure: $C_3 H_8 O_5$.

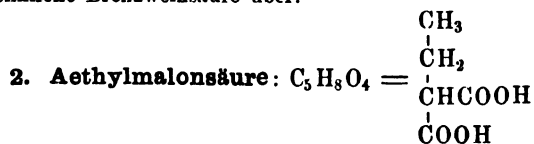
Als Substitutionsproducte der Brenzweinsäure sind gewisse Säuren zu betrachten, die man nicht direct aus Brenzweinsäure, sondern durch Addition von Brom zu Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure erhalten hat, und die nach ihrer Zusammensetzung als



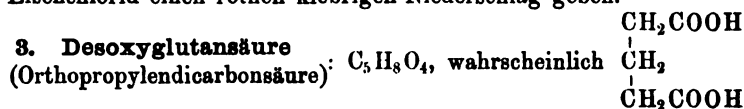
betrachtet werden können.

Man hat sie Ita-, Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure genannt, da sie in der That nur isomer, aber nicht identisch sind.

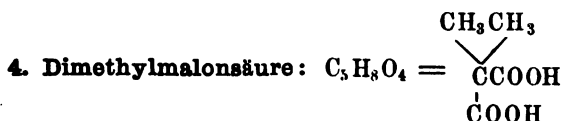
Durch Behandlung mit Natriumamalgam gehen aber alle drei Säuren in gewöhnliche Brenzweinsäure über.



wird aus Alphamonobrombuttersäure (der normalen Buttersäure entsprechend), durch Ueberführung derselben in Cyanbuttersäure und Kochen der letzteren mit Kali erhalten. Die freie leichtlösliche Säure krystallisirt in Prismen, schmilzt wie die Brenzweinsäure bei 111 bis 112° , giebt aber bei der trockenen Destillation kein Anhydrid, sondern zerfällt in Buttersäure und Kohlensäure. Unterscheidet sich von der Brenzweinsäure ausserdem durch die geringere Löslichkeit ihres Zinksalzes und die leichtere Löslichkeit ihres Kupfersalzes. Ihre Alkalisalze sind krystallisirbar und werden durch Eisenchlorid nicht gefällt, während brenzweinsäure Alkalien mit Eisenchlorid einen rothen klebrigen Niederschlag geben.

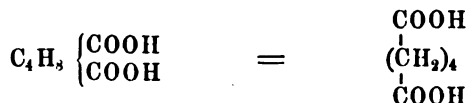


Diese dritte der Brenzweinsäure isomere Säure wurde aus Glutaminsäure dargestellt, indem man diese Säure durch salpetrige Säure in Glutaminsäure, $C_5H_8O_5$ (s. v. S.), verwandelte, und diese durch Jodwasserstoff reducirte. Sie krystallisirt in grossen monoklinen Krystallen, ist sehr leicht löslich in Wasser, ebenso in Alkohol und Aether, liefert bei der trockenen Destillation sowie die Brenzweinsäure Anhydrid und Wasser, unterscheidet sich aber von dieser durch einen niedrigeren Schmelzpunkt: 93.7 bis 97.5° , und den Krystallwassergehalt ihrer Salze. Das Baryumsalz krystallisirt mit 5 Mol. Krystallwasser (brenzweinsäures Baryum mit 2 Mol.), das Calciumsalz mit 1 Mol. Wasser (brenzweinsäures Calcium mit 2 Mol.). Es ist wahrscheinlich, dass die Glutaminsäure nicht die Amidosäure der eigentlichen Brenzweinsäure, sondern jene der Desoxyglutaminsäure ist.



wird aus bromisobuttersaurem Aethyl in ähnlicher Weise dargestellt, wie die Aethylmalonsäure aus normaler gebromter Buttersäure. Dieselbe ist noch sehr wenig gekannt; sie ist weniger leicht löslich, wie ihre Isomeren, schmilzt nicht ohne Zersetzung, krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in Prismen, und giebt bei der trockenen Destillation keine Buttersäure.

Adipinsäure.



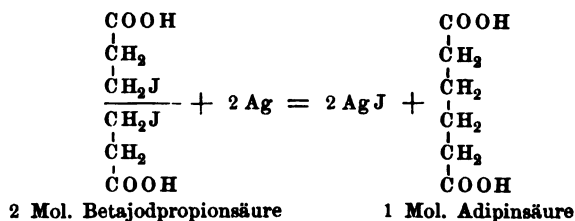
Glasglänzende prismatische Krystalle, bei 148° bis 149° schmelzend und bei dieser Temperatur theilweise sublimirend. In kaltem Wasser wenig, in kochendem, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Liefert Salze, von denen das Ammoniumsalz durch seine eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist.

Von weiteren Derivaten der Adipinsäure sind, Mono-, Di- Tri- und Tetrabromadipinsäure dargestellt. Dibromadipinsäure liefert mit Alkalien gekocht, die der Weinsäure homologe Adipoweinsäure, $C_6H_{10}O_6$; Monobromadipinsäure bei der gleichen Einwirkung, die der Aepfelsäure homologe Adipoäpfelsäure, $C_6H_{10}O_5$. Di-, Tri- und Tetrabromadipinsäure entstehen bei der Einwirkung von Brom auf Hydromuconsäure (s. w. u.), wobei zuerst Hydrobrommuconsäure, $C_6H_7BrO_4$, entsteht.

Die Adipinsäure wird durch Kochen der Sebacinsäure (s. unten), mit Salpetersäure neben Bernsteinsäure erhalten; sie bildet sich ausserdem bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Hydro-

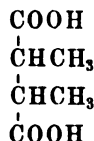
318 Zweiwerthige zwei basische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_4$.

muconsäure und wurde synthetisch durch Behandlung von 2 Mol. Betajodpropionsäure mit 1 Mol. fein vertheiltem metallischen Silber dargestellt:



Diese Synthese macht die oben gegebene Structur der Adipinsäure wahrscheinlich.

Durch gleiche Behandlung von Alphabrompropionsäure hat man eine der Adipinsäure isomere syrupartige Säure erhalten. Dieselbe Säure, wie es scheint, bildet sich bei der Reduction der Paradipimalsäure, $C_6 H_{10} O_5$, durch Jodwasserstoff bei 170° . Sie wurde als Paradipinsäure oder Dimethylbernsteinsäure bezeichnet, welcher Name der Formel



entsprechen würde. Diese Säuren sind übrigens bezüglich ihrer Eigenschaften noch so gut wie unbekannt.

Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure, Roccellsäure.

Höhere
Säuren der
Reihe.

Diese sechs Säuren der Bernstein- oder Oxalsäurereihe sind noch sehr unvollkommen studirt. Alle mit Ausnahme der Pimelinsäure und der Roccellsäure entstehen gemeinschaftlich neben Bernsteinsäure und Kohlensäure bei der Oxydation der fetten Säuren, oder der Oelsäure mittelst Salpetersäure.

Pimelin-
säure.

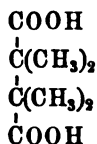
Pimelinsäure, $C_7 H_{12} O_4$. Diese Säure entsteht beim Schmelzen der Camphersäure (s. w. u.) mit Aetzkali, Uebersättigen der in Wasser gelösten Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether. Sie krystallisirt in glashellen triklinischen Krystallen, die bei 114° schmelzen, und in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich sind. Sie schmeckt der Weinsäure ähnlich. Bei der trockenen Destillation liefert sie sehr leicht ihr Anhydrid, $C_7 H_{10} O_3$, ein bei 245 bis 250° siedendes Liquidum; bei der Behandlung mit Phosphorchlorid ein Chlorid, $C_7 H_{10} O_2 Cl_2$. Ihre Salze sind

krystallisirbar, ihr Aethylester ist ein obstartig riechendes bei 230 bis 240° siedendes Oel. Diese Säure ist mit den früher unter dem Namen Pimelinsäure beschriebenen durch Oxydation der Fettsäuren mit Salpetersäure erhaltenen Säuren, deren Existenz überhaupt zweifelhaft, nicht identisch.

Korksäure; Suberinsäure: $C_8H_{14}O_4$. Diese Säure bildet sich bei der Behandlung der Korksubstanz mit Salpetersäure, aber ebenso auch bei der Oxydation der fetten Säuren, der Oelsäure, des Wachses mit demselben Oxydationsmittel, endlich beim Kochen von Palmitolsäure (s. S. 241) mit rother rauchender Salpetersäure. Bei letzterer Reaction scheint auch ihr Aldehyd: $C_8H_{14}O_2$, gebildet zu werden. Weisse, bei 140°C. schmelzende Krystallnadeln, in kochendem Wasser leicht, ebenso in Alkohol, weniger leicht in Aether löslich, wenig löslich in kaltem Wasser. Soll bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt liefert sie Hexan: C_6H_{14} . Man kennt nur neutrale Salze dieser Säure.

Eine der soeben beschriebenen Korksäure isomere, als

Tetramethylbernsteinsäure bezeichnete Säure erhält man durch Behandlung des monobromisobuttersauren Aethyls mit Silber bei 130° im zugeschmolzenen Rohre, wobei tetramethylbernsteinsaures Aethyl entsteht, Verseifung dieses Esters mit alkoholischer Kalilauge und Abscheidung der Säure aus dem Kaliumsalze durch Schwefelsäure und Schütteln mit Aether. Sie ist krystallisirbar, schmilzt bei 95°, sublimirt in höherer Temperatur und ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich. Ihre Salze sind ungemeyn löslich und schwierig zur Krystallisation zu bringen. Ihre Bildungsweise wird für die Constitutionsformel



geltend gemacht.

Azelainsäure; Azelsäure: $C_9H_{16}O_4$. Diese auch als Lepargylsäure, Anchoinsäure bezeichnete Säure wurde ausser durch Oxydation der Fette u. s. w. mit Salpetersäure, auch bei der Oxydation des Ricinusöles, und bei der Behandlung von Stearolsäure (vergl. S. 242) mit rother rauchender Salpetersäure erhalten. Glänzende, bei 105°C. schmelzende Krystallblätter, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Auch diese Säure sublimirt in höherer Temperatur unverändert. Ihre Salze sind noch wenig untersucht.

Sebacinsäure; Brenzölsäure: $C_{10}H_{18}O_4$, bildet sich bei der trockenen Destillation der Oelsäure, des Oleins und aller oleinhaltigen Fette, beim Schmelzen von Ricinusöl mit Kalihydrat, und bei der Oxydation der Fette, des Wachses und des Walrathes mit Salpetersäure. Farblose,

320 Zweiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-4} O_4$.

glänzende, bei 127° schmelzende Krystallblättchen, in ihren Lösungsverhältnissen den vorigen Säuren gleichend. Ihre Salze mit schweren Metallen sind meist amorph, das Kobaltsalz dagegen krystallisirt sehr schön. Eine aus dem Jalappenharz durch Behandlung mit Salpetersäure dargestellte, gleich zusammengesetzte Säure: die Ipomsäure, scheint mit der Sebacinsäure nur isomer zu sein. Sie schmilzt schon bei 104° C.

Brassylsäure.

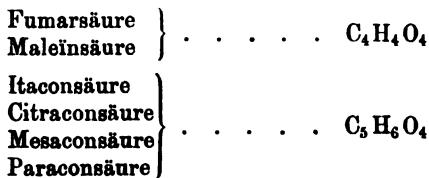
Brassylsäure: $C_{11} H_{20} O_4$, entsteht durch Einwirkung rother rauchender Salpetersäure auf die aus Erucasäure erhaltene Behenolsäure (vgl. S. 242). Ist der Sebacinsäure sehr ähnlich. Schmilzt bei 108° C. Auch direct kann sie aus Erucasäure erhalten werden.

Roccellsäure.

Die **Roccellsäure:** $C_{17} H_{32} O_4$, aus *Rocella tinctoria*, einer zur Bereitung des Lackmus dienenden Flechte, gehört der empirischen Formel nach ebenfalls in diese Reihe. Prismatische Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei 132° schmelzend, stärker erhitzt sich zersetzend.

D. Zweiwerthige Säuren der Formel $C_n H_{2n-4} O_4$.

Diese Säuren stehen zu den Säuren der Oxalsäurereihe in einer ähnlichen Beziehung wie die Säuren der Oelsäurereihe zu den fetten Säuren. Sie enthalten nämlich bei gleicher Werthigkeit und Basicität zwei Atome Wasserstoff weniger. Sie sind daher in demselben Sinne als ungesättigte oder lückenhafte Verbindungen aufzufassen, wie die Säuren der Oelsäurereihe. Hier wie dort umgeht man aber die Annahme freier Affinitäten durch jene der partiellen doppelten Bildung der Kohlenstoffatome, soferne man überhaupt für diese Säuren eine normale Structur anzunehmen sich berechtigt glaubt. In diese Reihe gehören:

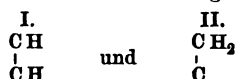


Alle diese Säuren vereinigen sich ähnlich den Säuren der Oelsäurereihe direct mit 1 Mol. (2 At.) Wasserstoff, und gehen dadurch in die Säuren der Oxalsäurereihe mit gleichem Kohlenstoffgehalte über; auch mit 1 Mol. (2 At.) Brom vereinigen sie sich meist direct.

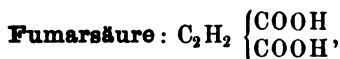
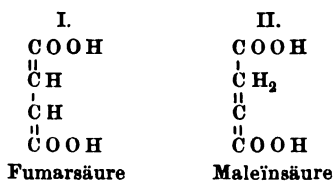
Fumarsäure und Maleinsäure.



Da diese beiden isomeren Säuren zweiwerthige zwei basische Säuren sind, und demgemäss die Carboxylgruppe zweimal enthalten, so ist die weiter aufgelöste Formel beider $C_2H_2 \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$ und es kann der Grund ihrer Verschiedenheit nur in der Structur des Kohlenwasserstoff, C_2H_2 , liegen. Für diesen aber sind nur zwei Isomeriefälle theoretisch möglich, nämlich:

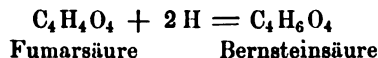


Das Verhalten beider Säuren macht für beide Säuren untenstehende Structurformeln wahrscheinlich:



Fumarsäure.

kleine gestreifte Prismen, in Wasser etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich, von stark saurem Geschmack. Sublimirt auf 200° erhitzt, aber verwandelt sich dabei in die isomere Maleinsäure; auf 260° erhitzt geht sie in Maleinsäureanhydrid über. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* und beim Erhitzen mit Jodwasserstoff nimmt sie 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in Bernsteinsäure:



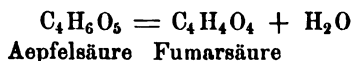
Mit Brom zusammengebracht verwandelt sie sich durch Addition von 2 Atomen Brom in Dibrombernsteinsäure: $C_4H_4Br_2O_4$. Die Fumarsäure liefert zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Das in Wasser unlösliche neutrale Silbersalz explodirt beim Erhitzen wie Schiesspulver. Wegen der Unlöslichkeit dieses Salzes entsteht auch noch in sehr verdünnten Fumarsäurelösungen durch Silbersalze ein Niederschlag. Auch der Aethylester der Fumarsäure, $C_4H_2O_2(OC_2H_5)_2$, und die Aethylfumarsäure, $C_4H_2O_2 \begin{Bmatrix} OC_2H_5 \\ OH \end{Bmatrix}$, sind dargestellt. Ersterer ist eine bei 218° siedende Flüssigkeit, letztere ist krystallisirbar, leicht schmelzbar, wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich.

322 Zweiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-4} O_4$.

Vorkommen
und Bil-
dung.

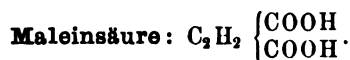
Vorkommen und Bildung. Fumarsäure ist als Bestandtheil vieler Pflanzen nachgewiesen. So in *Fumaria*arten, in *Corydalis bulbosa*, in vielen Flechten, einigen Pilzen, namentlich den sogenannten Champignons, und in *Glaucium luteum*.

Am Leichtesten gewinnt man die Fumarsäure aus Aepfelsäure, welche sich beim Erhitzen auf 150° in Fumarsäure und Wasser spaltet:



Sie entsteht ausserdem beim Erhitzen von Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure mit Jodkalium; beim Schmelzen von Bernstein-sulfonsäure mit Aetzkali; beim Kochen von Maleinsäure mit verdünnter Schwefelsäure; beim Erhitzen der letztgenannten Säure mit Brom- oder Jodwasserstoff; bei längerem Erhitzen der Maleinsäure bei 130°, endlich auch, wenn man dichlorpropionsaures Aethyl (aus Glycerinsäure) mit Cyankalium behandelt, und das so erhaltene bicyanpropionsaure Aethyl mit Kali kocht. Daneben wird, und zwar in grösserer Menge, optisch-inactive Aepfelsäure gebildet. Von Derivaten der Fumarsäure sind das Anhydrid, das Chlorid, ein Amid und eine Sulfonsäure dargestellt. Letztere aber ist identisch mit Bernsteinsulfonsäure.

Malein-
säure.



Diese Säure entsteht bei dem Erhitzen der Fumarsäure auf 200°, während Maleinsäure umgekehrt, längere Zeit auf 130° erhitzt, in Fumarsäure zurückverwandelt wird. Die beiden Säuren lassen sich also nach Willkür ineinander überführen. Als Bestandtheil von Organismen ist diese Säure nicht nachgewiesen.

Farblose Säulen, leicht löslich in Wasser, ebenso aber auch in Alkohol und Aether. Verwandelt sich beim Erhitzen auf 160° in Malein-säureanhydrid, welches bei 196° siedet und unzersetzt überdestillirt. Liefert ebenso wie die Fumarsäure mit Wasserstoff Bernsteinsäure, und mit Brom die der Dibrombernsteinsäure isomere Isodibrombernsteinsäure. Giebt beim Kochen mit neutralem schwefligsaurem Kalium Maleinsulfonsäure, welche aber mit Bernstein- und Fumarsulfonsäure identisch ist.

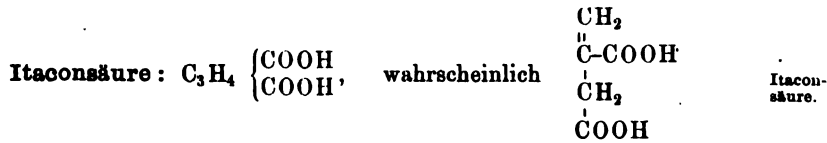
Brommaleinsäure: $C_4H_3BrO_4$, und die damit isomere Isobrommaleinsäure entstehen beim Kochen der Baryumsalze der Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure mit Wasser. Beide werden durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Bernsteinsäure verwandelt. Aus dem Kaliumsalz der Brommaleinsäure wurde durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd Oxymaleinsäure dargestellt (s. w. u.). Auch eine Chlormaleinsäure, $C_4H_3ClO_4$, ist, aber nicht direct, sondern durch Erwärmen von Weinsäure mit Phosphorchlorid, wobei zunächst das Chlorid der Säure entsteht, dargestellt.

Bei der Electrolyse liefern Fumarsäure und Maleïnsäure am + Pole Acetylen, C_2H_2 , Kohlensäure und Wasserstoffgas, am — Pole Bernsteinsäure.

Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Paraconsäure.

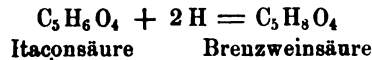


Ueber die Art der Isomerie, und demnach über die Structur dieser Säuren ist vorläufig sehr wenig Sicheres auszusagen, obgleich es an Structurformeln dafür nicht fehlt. Wir werden die wahrscheinlicheren derselben anführen. Sicher ist es, dass Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure zweibasisch sind, die Paraconsäure aber einbasisch ist, und hier die Structur eine wesentlich abweichende sein muss. Alle vier aber können entweder durch blosses Erhitzen, oder durch die Einwirkung chemischer Agentien ineinander übergeführt werden und liefern unter Umständen sämmtlich Citraconsäureanhydrid.



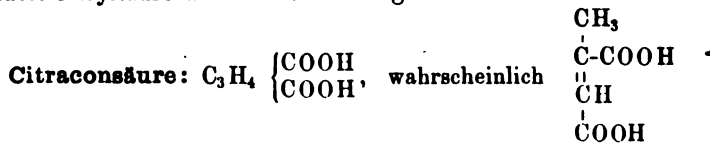
entsteht bei der trockenen Destillation der Citronensäure und Itamalsäure, sowie beim Erhitzen der Citronensäure mit Wasser auf 160° , aber auch und zwar am Leichtesten, wenn Citraconsäure in concentrirter wässriger Lösung längere Zeit auf 160° erwärmt wird.

Farblose, bei 161° schmelzende Rhombenocäeder, in 15 Thln. kalten Wassers, leichter in heissem löslich. Zerfällt bei der trockenen Destillation in Wasser und Citraconsäureanhydrid. Vereinigt sich mit Wasserstoff *in statu nascendi* zu Brenzweinsäure:



mit Chlor und Brom und Wasserstoffsäuren zu Substitutionsderivaten der Brenzweinsäure. Durch Behandlung mit Chlor bildet sich auch Chloritamalsäure, $C_5H_7ClO_5$.

Bei der Electrolyse liefert die Itaconsäure Allylen, C_3H_4 , und zwar eine Modification, welche sich nicht mit Silber verbindet, wohl aber mit Brom und Kohlensäure. Ausserdem werden dabei wohl als Nebenproducte Acrylsäure und Mesaconsäure gebildet.



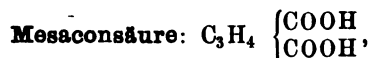
324 Zweiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-4} O_4$.

Citracon-
säure.

bildet sich neben Itaconsäure bei der trockenen Destillation der Citronensäure, und bei der Destillation der Itaconsäure selbst. Es geht das Anhydrid der Citraconsäure über, welches sich mit Wasser und an feuchter Luft in die Säure verwandelt.

Vierseitige, zerfliessliche Säulen, bei 80° schmelzend. Verwandelt sich bei 100° langsam, beim Erhitzen der wässrigen Lösung auf 130° im zugeschmolzenen Rohre rasch in Itaconsäure. Verhält sich gegen Wasserstoff und Brom wie die Itaconsäure und liefert bei der Elektrolyse ein mit Silber verbindbares Allylen und Kohlensäure, ferner ebenfalls Acrylsäure und Mesaconsäure. Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Citronensäure bildet sich eine Trichlorbuttersäure.

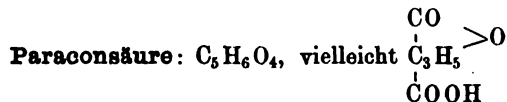
Mesacon-
säure.



entsteht beim Kochen einer verdünnten wässrigen Lösung von Citraconsäure mit Salpetersäure, auch beim Erwärmen von Citraconsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° .

Feine glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, bei 208° schmelzen und in höherer Temperatur theilweise sublimiren. Auch diese Säure verhält sich gegen Wasserstoff und gegen Brom genau so, wie die vorigen. Liefert bei der Elektrolyse ebenfalls mit Silber verbindbares Allylen und Kohlensäure.

Paracon-
säure.



entsteht bei der Zersetzung von Itamono-chlorbrenzweinsäure mit Wasser.

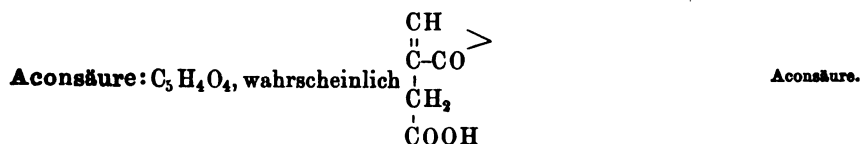
Krystallisirt schwierig, ist leicht löslich, schmilzt bei 70° , liefert bei der trockenen Destillation Citraconsäureanhydrid. Ueber ihr Verhalten zu Wasserstoff und zu Brom ist nichts bekannt. Geht bei der Behandlung mit Basen sehr leicht in Itamalsäure, $C_5 H_8 O_5$, über. Bei der Behandlung mit Bromwasserstoff liefert sie Itamono-brombrenzweinsäure.

Alle aus der vorgenannten Säure erhaltenen Bromsubstitutionsderivate der Brenzweinsäure, unter sich nur isomer (Citra-, Ita-, Mesa-dibrombrenzweinsäure etc., Citra-, Ita-, Mesa-, Monochlorbrenzweinsäure), liefern bei der Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascenti* eine und dieselbe Brenzweinsäure.

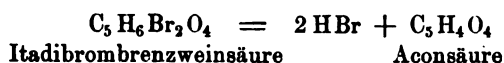
Die Paraconsäure ist einbasisch und liefert krystallisirbare Salze. Nach der oben gegebenen hypothetischen Formel wäre sie halb Säure und halb Anhydrid.

Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure zerfallen beim Kochen mit Alkalien in Monobromcrotonsäure (vgl. S. 235) unter Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff.

A n h a n g.



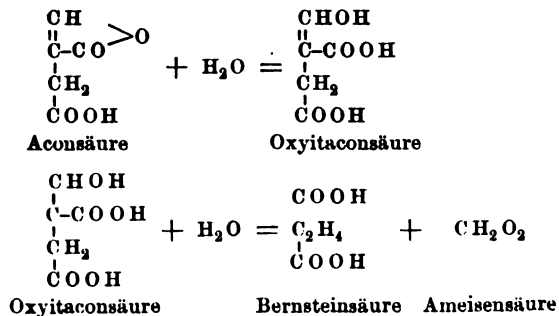
Man erhält diese, 2 At. Wasserstoff weniger wie die obigen Säuren enthaltende einbasische Säure durch Kochen von Itadibrombrenzweinsäure mit Natriumcarbonat, wobei sich 2 Mol. Bromwasserstoffsäure abspalten:



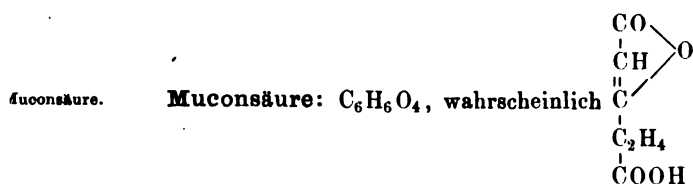
Krystallisirt in wohlausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems, ohne Krystallwasser, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 164°; stärker erhitzt, zersetzt sie sich. Ihre Salze sind meist leicht löslich; das Silbersalz ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht dagegen in heissem. Aconsäures Methyl, $C_5H_3(CH_3)O_4$, krystallisirt in weissen, bei 85° schmelzenden Nadeln. Aus ihrem Verhalten ergibt sich, dass die Aconsäure ausser dem der Carboxylgruppe angehörenden kein weiteres Hydroxyl enthält, mithin einwerthig und einbasisch ist.

Beim Kochen mit Barytwasser spaltet sich die Aconsäure in Ameisensäure, Bernsteinsäure und eine ölige, nicht krystallisirbare als Oxyitaconsäure bezeichnete Säure von der Formel $C_5H_6O_5$, welche zwei-basisch ist.

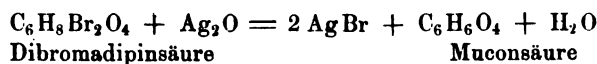
Diese Umsetzungen würden unter der Voraussetzung der Richtigkeit der oben gegebenen hypothetischen Structurformeln sich in nachstehender schematischer Weise erklären lassen:



326 Dreiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_5$.



Diese der Aconsäure wahrscheinlich homologe einbasische Säure erhält man durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dibromadipinsäure. So wie bei der Aconsäure treten 2 At. Brom und zwar als Bromsilber aus, nach der Gleichung:



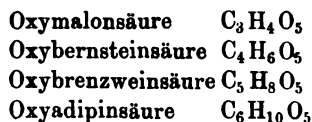
Grosse, farblose, wahrscheinlich monokline Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei 100° und zersetzt sich über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Liefert keine krystallisirbaren Salze und ist überhaupt ungemein leicht zersetzbar.* Beim Kochen mit Barytwasser liefert sie Bernsteinsäure, Essigsäure und eine ölige nicht näher studirte Säure.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Schleimsäure (s. w. u.) erhält man Chlormuconsäure, $C_6 H_4 Cl_2 O_4$, welche durch Behandlung mit Natriumamalgam sich in Hydromuconsäure, $C_6 H_8 O_4$, verwandelt. Beide Säuren sind direct aus der Muconsäure nicht erhalten. Hydromuconsäure geht durch Einwirkung von Brom in Bromhydromuconsäure, $C_6 H_7 Br O_4 + H_2 O$, dann aber in gebromte Adipinsäuren über (vgl. S. 317).

D. Dreiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_5$.

Oxysäuren der Oxalsäurereihe.

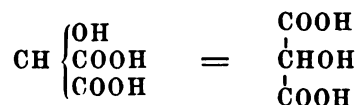
Wir messen die Werthigkeit der Alkohole und der Säuren an der Anzahl extraradicaler Wasserstoffatome, welche sie enthalten, oder im Sinne der neueren Theorie: an der Anzahl der Hydroxyle oder Wasserreste; die Basicität der Säuren dagegen an der Anzahl der Carboxyle oder Kohlensäurereste. Dreiwerthige zweibasische Säuren sind demnach solche Säuren, welche drei Hydroxyle, aber nur zwei Carboxyle enthalten, bei welchen also zwei Hydroxyle mit dem Radical der Kohlensäure CO in Verbindung stehen, während das dritte (sogenannte alkoholische) Hydroxyl direct an einen Kohlenwasserstoff gelagert ist. In die Reihe der dreiwerthigen zweibasischen Säuren von der obigen allgemeinen Formel gehören:



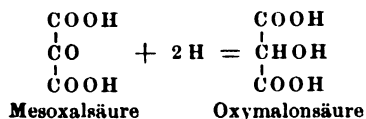
Eine noch kohlenstoffreichere hierher gehörige Säure: Oxysuberinsäure (Suberoäpfelsäure), $C_8H_{14}O_5$, ist kaum mehr wie dem Namen nach bekannt. Diese Säuren enthalten 1 Atom Sauerstoff mehr wie die Säuren der Oxalsäurereihe mit gleichem Kohlenstoffgehalte, und stehen daher zu den letzteren in einer ganz ähnlichen Beziehung, wie die Säuren der Milchsäurereihe zu den fetten Säuren. Sowie die Säuren der Milchsäurereihe als fette Säuren betrachtet werden können, in welchen 1 Atom extraradicalen Wasserstoffs durch OH vertreten ist, so kann man sich die in Frage stehenden Säuren aus den Säuren der Oxalsäurereihe auf gleiche Weise entstanden denken. Es sind die Oxysäuren der Oxalsäurereihe. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht die Bildungsweise und die leichte Ueberführbarkeit beider Säurereihe in einander.

Die Derivate dieser Säuren kommen mit jenen der übrigen mehrbasischen Säuren überein. Sie liefern als zweibasische Säuren zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure; ausserdem lässt sich der Wasserstoff des dem Alkoholreste angehörigen Hydroxyls durch organische, namentlich Säureradicalen vertreten. Isomerien kommen in dieser Reihe ebenfalls vor.

Oxymalonsäure (Tartronsäure).



Diese Säure ist direct aus Malonsäure noch nicht dargestellt, kann aber aus der von der Amidomalonsäure derivirenden Mesoxalsäure (vgl. S. 306) erhalten werden. Am Leichtesten gewinnt man sie aus Nitroweinsäure (s. weiter unten), welche schon beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung sich unter Freiwerden von Stickoxyd und Kohlensäure in Tartronsäure verwandelt. Aus Mesoxalsäure erhält man sie durch Behandlung derselben mit Wasserstoff *in statu nascendi*, eine Bildungsweise, welche die Structur beider Säuren darlegt:

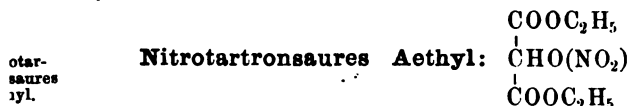


Dieser Vorgang ist demnach dem Uebergange der Ketone in secundäre Alkohole (vgl. S. 208) vollkommen analog.

Grosse, farblose, prismatische Krystalle, die bei 175° schmelzen, und sich dabei in Wasser, Kohlensäure und Glycolsäureanhydrid (vgl. S. 277) zersetzen.

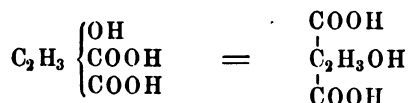
328 Dreiwertlige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_5$.

Die Säure liefert zwei Reihen krystallisirbarer Salze. Von sonstigen Derivaten erwähnen wir:



welches sich bei der freiwilligen Zersetzung des Nitroweinsäureesters (s. w. u.) bilden, und in Wasser und Alkohol lösliche, bei + 45 bis 46° schmelzende Krystalle darstellen soll, die sich beim Erhitzen unter Entwicklung salpetriger Dämpfe zersetzen.

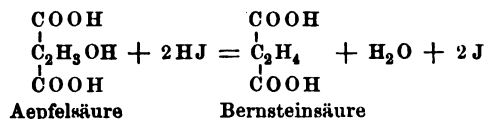
Oxybernsteinsäure. Aepfelsäure.



Aepfelsäure.
 Krystallisirt nur schwierig in blumenkohlartig gruppirten Nadeln, die an der Luft alsbald wieder zerfliessen. Gewöhnlich erscheint sie als eine syrupartige, halbdurchsichtige, sehr sauer schmeckende Masse, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, und aus der Luft begierig Wasser anzieht. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 83° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur; sie ist demnach nichtflüchtig. Die wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab (spec. Dr. — 4·74°). Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure; Chromsäure oder chromsaures Kalium in der Kälte in Malonsäure (vergl. S. 304), Kalihydrat in Oxalsäure und Essigsäure, unter Freiwerden von Wasserstoffgas:



Durch Reduction geht sie in Bernsteinsäure über. Diese Reduction kann bewirkt werden durch Jodwasserstoff:



Darstellung
Aepfelsäure.
 oder durch Fermente. Letztere verwandeln äpfelsaures Calcium in bernsteinsaures, buttersaures und essigsäures Calcium unter Entwicklung von Kohlensäuregas. Dieses Verhalten der Aepfelsäure (des äpfelsauren Calciums) benutzt man zu einer vortheilhaften Darstellungsweise der Bernsteinsäure. Durch Behandlung mit Bromwasserstoff verwandelt sich

die Aepfelsäure in Monobrombernsteinsäure: $C_4H_6O_5 + HBr = C_4H_5BrO_4 + H_2O$. Die Monobrombernsteinsäure aber verwandelt sich beim Erhitzen in Fumarsäure: $C_4H_5Br_2O_4 = HBr + C_4H_4O_4$. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam geht diese Monobrombernsteinsäure in Bernsteinsäure über, bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in inactive Aepfelsäure.

Beim Erhitzen der Aepfelsäure über $180^\circ C$. destillirt Wasser, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid über, im Rückstand bleibt Fumarsäure. Erhitzt man äpfelsaures Calcium mit Phosphorchlorid, so erhält man Fumarylchlorid.

Äpfelsaure Salze. Die Äpfelsäure bildet mit 2 und 1 At. Metall zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Beim Erhitzen über $200^\circ C$. verlieren die äpfelsauren Salze Wasser, und gehen in fumarsaure Salze über.

Äpfelsaure Salze.

Saures äpfelsaures Ammonium: $C_4H_5(NH_4)O_5$. Grosse, schöne, wasserhelle, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche monokline Prismen. Ihre Lösung dreht die Polarisationsebene nach links.

Saures äpfelsaures Ammonium

Saures äpfelsaures Calcium: $C_4H_5O_5 \left. \begin{matrix} C_4H_5O_5 \\ C_4H_5O_6 \end{matrix} \right\} Ca''$. Rhombische, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen, unlöslich in Alkohol. Man erhält dieses Salz durch Auflösen des neutralen Calciumsalzes in Salpetersäure. Die aus Wasser sich ausscheidenden Krystalle zeigen niemals hemiädrische Flächen, wohl aber die aus der Salpetersäure beim Erkalten sich ausscheidenden.

Saures äpfelsaures Calcium.

Neutrales äpfelsaures Calcium: $C_4H_4Ca''O_6$. Krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in glänzenden grossen Schuppen, mit 1 Mol. Krystallwasser in weissen, körnigwarzigen Massen. Mit Bierhefe und Wasser versetzt, geht dieses Salz bei mittlerer Temperatur in bernsteinsaures, essigsäures und buttersäures Calcium über. Es ist in Wasser löslich.

Neutrales äpfelsaures Calcium.

Äpfelsaures Blei: $C_4H_4Pb''O_6$. Durch Fällung eines äpfelsauren Salzes mit Bleisalzen erhalten, ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit in concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt. In kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich. Unter Wasser schmilzt er zu einer pflasterartigen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

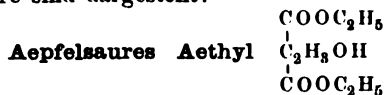
Äpfelsaures Blei.

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

Äpfelsaures Eisen.

Auch Methyl- und Aethylester und Aethersäuren der Äpfelsäure sind dargestellt:

Ester und Aethersäuren der Äpfelsäure



mit Acetylchlorid behandelt liefert



330 Dreiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_5$.

eine Verbindung, welche den Beweis liefert, dass die Aepfelsäure ausser den zwei durch Metalle vertretbaren H-Atomen noch ein drittes durch organische Radicale vertretbares enthält, somit eine dreiwerthige zweibasische Säure ist.

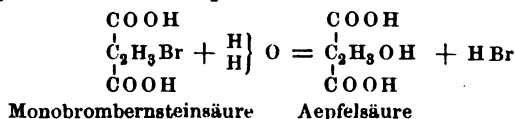
Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Die Aepfelsäure gehört zu den verbreitetsten Säuren des Pflanzenreiches. Von anderen Pflanzensäuren begleitet, findet sie sich in vielen fleischigen Früchten, den Aepfeln, den Vogelbeeren, dem Saft der Schlehen, des Sauerdorns, des Hollunders; sie ist im Hauslauch, in den Pflaumen, Kirschen, Johannis-, Stachel- und Himbeeren, und noch in vielen anderen Pflanzen und Pflanzenfrüchten in grösserer oder geringerer Menge enthalten. Meist ist sie darin als saures Kalium- oder Calciumsalz enthalten; je mehr die Frucht ihrer Reife entgegengeht, desto mehr scheint die Säure durch Basen gesättigt zu werden. Die Aepfelsäure kann aber auch künstlich dargestellt werden und zwar aus dem Asparagin (s. S. 311) und der Asparaginsäure (s. S. 311) durch Behandlung mit salpetriger Säure. Die durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammoniums erhaltene optisch inactive Asparaginsäure liefert in gleicher Weise behandelt, ebenfalls Aepfelsäure; allein die so künstlich dargestellte Aepfelsäure weicht in ihren Eigenschaften in mehreren Punkten ab, und ist optisch unwirksam. Auch Krystallform und Schmelzpunkt sind verschieden, so wie auch einige Salze der beiden Säuren, namentlich das Ammonium- und Calciumsalz, ein etwas verschiedenes Verhalten zeigen. Die mit solcher Säure bereiteten Salze sind ebenfalls optisch unwirksam.

Die Aepfelsäure ist aus Asparagin künstlich darstellbar.

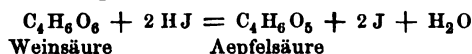
Die aus optisch inactiver Asparaginsäure künstlich dargestellte Säure und ihre Salze sind optisch unwirksam und zeigen auch sonst noch Verschiedenheiten.

Auch aus Monobrombernsteinsäure erhält man durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser Aepfelsäure:



Wird auch aus Bernsteinsäure und Weinsäure erhalten.

Die so erhaltene Aepfelsäure ist aber ebenfalls optisch inactiv und auch in ihren Eigenschaften etwas von der gewöhnlichen Säure abweichend. Das Gleiche gilt von einer Aepfelsäure, die man neben Fumarsäure aus dichlorpropionsaurem Aethyl auf die S. 322 angegebene Weise erhält. Durch Behandlung endlich von Weinsäure mit Jodwasserstoff kann ebenfalls Aepfelsäure erhalten werden:



gewöhnlich wird aber dabei viel Bernsteinsäure gebildet.

Die Salze der optisch-unwirksamen Aepfelsäure zeigen niemals hemiädrisch ausgebildete Flächen.

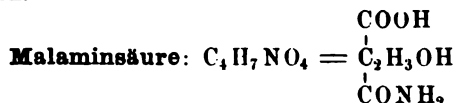
Einfachste Darstellung der Aepfelsäure.

Am einfachsten erhält man die Aepfelsäure aus Vogelbeersaft (*Sorbus aucuparia*), jedoch nur aus dem Saft noch unreifer Beeren: man sättigt denselben nahezu mit Kalkmilch und kocht, wobei sich neutrales äpfelsaures Cal-

cium abscheidet. Das Calciumsalz trägt man in warme verdünnte Salpetersäure ein, bis es gelöst ist, und erhält dann beim Erkalten saures äpfelsaures Calcium, welches man durch Fällen mit Bleioxyd in äpfelsaures Blei verwandelt. Dieses, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert die freie Aepfelsäure.

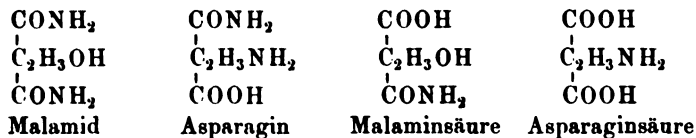


Wohlausgebildete Krystalle, löslich in Wasser und verdünntem Weingeist; Malamid. besitzt nicht die Fähigkeit, mit Metallen salzartige Verbindungen zu bilden, und zerfällt beim Kochen mit Alkalien sehr rasch in äpfelsaures Salz und Ammoniak. Wird erhalten durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Aepfelsäureäthylester. Ist isomer mit Asparagin.

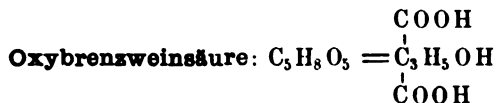


ist nur in Form ihres Aethylesters bekannt, welchen man beim Einleiten Malaminsäure. von Ammoniak in die weingeistige Auflösung des Aepfelsäureäthylesters in grossen blättrigen Krystallen erhält, und scheint als Zersetzungsproduct der Eiweisskörper durch Brom bei Gegenwart von Wasser neben Asparaginsäure aufzutreten. Die Malaminsäure ist der Asparaginsäure isomer.

Das Verhältniss dieser Verbindungen ergibt sich ohne Weiteres aus nachstehenden Structurformeln:

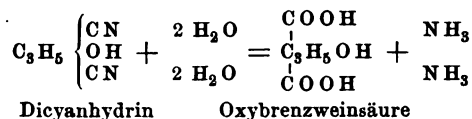


Die Malaminsäure ist demnach zweiwerthig einbasisch, die Asparaginsäure zweiwerthig zweibasisch. Das Asparagin enthält noch eine Carboxylgruppe und verhält sich demgemäss als einbasische Säure, das Malamid dagegen besitzt die Fähigkeit mit Metallen Salze zu bilden nicht, da es keine Carboxylgruppe mehr enthält.



farblose in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 135° schmelzende Krystalle, erhält man beim Kochen von Dicyanhydrin (Glyceriloxycyanid) mit Alkalien, wobei sich die beiden Cyangruppen in Carboxylgruppen verwandeln: Oxybrenzweinsäure.

332 Dreiwertthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_5$.



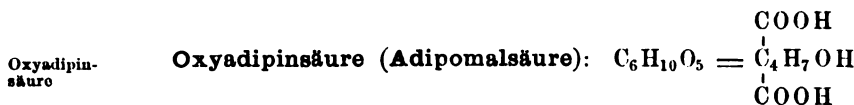
Isomer mit Oxybrenzweinsäure sind die Säuren:

Glutansäure. 1. Glutansäure, $C_5H_8O_5$. Diese Säure bildet sich bei der Behandlung der Glutaminsäure mit salpetriger Säure. Syrupartiges, nur schwierig zur Krystallisation zu bringendes, stark und rein sauer schmeckendes Liquidum, löslich in Wasser, dreht die Polarisationsebene nach links (spec. Dr. — 9·15°), liefert amorphe Salze; ist, wie es scheint, zweibasisch, und wird durch Jodwasserstoff zu Desoxyglutansäure (vergl. S. 316) reducirt.

Itamalsäure. 2. Itamalsäure, $C_5H_8O_5$, entsteht beim Erhitzen der Itammonobrombrenzweinsäure mit Wasser, oder kohlen-sauren Salzen. Lange weisse Nadeln, zerfliesslich, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, und bei 60 bis 65° schmelzend. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid.

Citramalsäure. 3. Citramalsäure, $C_5H_8O_5$. Amorphe zerfliessliche, nicht näher beschriebene Säure, welche aus Chlorcitramalsäure, $C_5H_7ClO_5$, entsteht, die das directe Product der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Citraconsäure ist. Monochlorcitramalsäure Salze mit Wasser erhitzt, verwandeln sich in die Salze der Citraweinsäure: $C_5H_8O_6$; bei dem Erhitzen mit überschüssigen Basen liefern sie Oxycitramalsäure, $C_5H_8O_5$.

Mesamalsäure. 4. Mesamalsäure, $C_5H_8O_5$. Wird aus Mesamonobrombrenzweinsäure in analoger Weise wie die Itamalsäure erhalten. Stellt eine zerfliessliche, bei ungefähr 60° schmelzende Masse dar.



leicht lösliche, klebrige und allmählich krystallisirende Masse, noch wenig studirt, entsteht beim Erhitzen der durch Einwirkung von Brom auf Adipinsäure erhaltenen Monobromadipinsäure mit Alkalien auf 150°.

Isomer mit Oxyadipinsäure ist

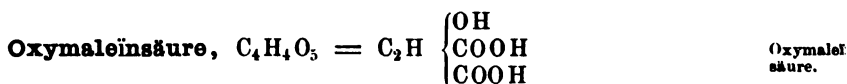
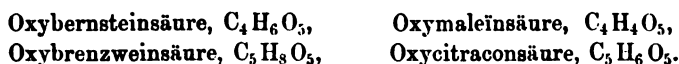
Paraoxyadipinsäure. Paraoxyadipinsäure (Paradipimalsäure), $C_6H_{10}O_5$. Diese Säure entsteht beim Erhitzen der Salze der Hydracylsäure (vgl. S. 286) neben Acrylsäure. Die freie Säure ist eine gummiartige, an feuchter Luft zerfliessliche Masse. Die Säure ist zweibasisch, ihre Salze sind amorph und gehen in höherer Temperatur in diacrylsäure Salze über. Paradipimalsäure bildet sich auch bei der Zersetzung der Glycerin-Jodpropionsäure mit feuchtem Silberoxyd.

A n h a n g.

Hier wird am Passendsten zweier der allgemeinen Formel



entsprechend zusammengesetzter Säuren Erwähnung gethan, welche sich zu den Oxysäuren der Oxalsäurereihe so verhalten, wie die Säuren der Fumarsäure zu den Säuren der Oxalsäurereihe. Sie enthalten nämlich 2 At. Wasserstoff weniger, wie die entsprechenden Oxysäuren der Oxalsäurereihe:



wurde aus dem Kaliumsalz der Monobrombernsteinsäure durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Die Säure ist krystallinisch, farblos, stark und angenehm sauer schmeckend, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, aus der wässrigen Lösung in Nadeln krystallisirend. Sie ist zweibasisch und liefert mit Alkalien krystallisirbare Salze. Das Silbersalz detonirt beim Erhitzen.

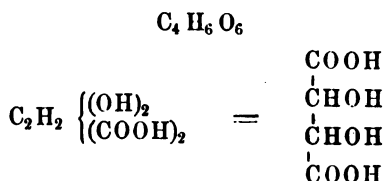


entsteht beim Kochen von Monochlorcitraconsäure mit überschüssigem Barytwasser. Aus dem so entstehenden Baryumsalze durch Uebersättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether dargestellt, farblose krystallinische Masse, aus Wasser in schönen Prismen krystallisirend, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, bei 120 bis 130° sich aufblähend, und sich dabei wahrscheinlich in Citraweinsäure umsetzend. Bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die sauren leichter zur Krystallisation zu bringen sind, wie die neutralen. Die meisten Salze sind leicht löslich. Das sehr schwer lösliche Bleisalz krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Die Salze zersetzen sich leicht.

Die der Oxycitraconsäure isomere Oxyitaconsäure ist so gut wie nicht bekannt.

E. Vierwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_6$.

Weinsäure. Dioxybernsteinsäure.



Es sind verschiedene isomere Säuren dieser Formel bekannt. Die genauer studirten sind folgende:

Rechtswein-
säure.

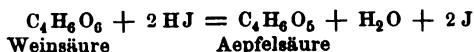
1. **Rechtsweinsäure.** Gewöhnliche Weinsäure. Grosse farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems, häufig mit hemiëdrischen Flächen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Beim Erwärmen werden sie elektrisch und zwar findet sich an den entgegengesetzten Flächen entgegengesetzte Electricität. Die wässrige Lösung der Weinsäure schmeckt angenehm sauer und zersetzt sich an der Luft allmählig unter Schimmelbildung. Den polarisirten Lichtstrahl lenkt sie nach rechts ab $[a] = + 9^{\circ} 6'$. Doch ist das Drehungsvermögen von der Temperatur, dem Lösungsmittel und dem Verdünnungsgrade wesentlich beeinflusst. An der Luft rasch erhitzt, verbrennt sie unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker.

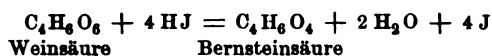
Ihre wässe-
rige Lösung
zersetzt
sich an der
Luft unter
Schimmel-
bildung.Verände-
rungen der
Weinsäure
in der Hitze:
Metawein-
säure, Iso-
weinsäure,
Weinsäure-
anhydrid,
Brenzwein-
säure,
Brenztrau-
bensäure
und Pyrotri-
tarsäure.

Bei vorsichtigem Erhitzen auf 170° bis 180° schmilzt sie und verwandelt sich in die isomere Metaweinsäure, welche eine gummiähnliche, zerfliessliche Masse darstellt, bei fortgesetztem Erhitzen bildet sich unter Austritt von Wasser eine Säure von der Formel $C_4 H_4 O_5$ (Weinsäureanhydrid, Tartrelsäure). Bei noch höherer Hitze zersetzt sich auch diese und es entstehen Brenzweinsäure, Brenztraubensäure und eine Pyrotritarsäure genannte Säure von der Formel: $C_7 H_6 O_3$. Mit Ausnahme dieser Endproducte werden alle vorhergehenden Säuren beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wieder in Weinsäure zurückverwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie gerade auf in Essigsäure und Oxalsäure:



Durch Oxydationsmittel geht sie bei langsamer Einwirkung in Oxymalonsäure, bei rascher in Kohlensäure und Ameisensäure über. Durch reducirende Agentien, z. B. durch Jodwasserstoff, wird sie in Aepfelsäure, oder in Bernsteinsäure verwandelt:





Bromwasserstoff führt sie in Monobrombernsteinsäure über. Bei der Elektrolyse liefert sie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoffgas und Essigsäure.

Die Beziehungen der Weinsäure zur Bernsteinsäure, ihr Zerfallen in Essigsäure und Oxalsäure geradeauf, so wie ihre ausgesprochen vierwerthige und zweibasische Natur lassen über ihre Structur keinen Zweifel; dieselbe ist die in obiger Structurformel dargestellte. Sie enthält vier Hydroxyle OH, von welchen aber nur zwei Carboxylgruppen angehören. In der That ist sie zweibasisch und liefert zwei Reihen von Salzen mit 1 und 2 At. Metall; der Wasserstoff der beiden anderen Hydroxyle kann aber durch Säureradicale (Acetyl, Nitroly etc.) vertreten werden (vgl. weiter unten).

Vorkommen. Die Weinsäure gehört zu den im Pflanzenreiche verbreiteteren organischen Säuren und zwar findet sie sich, theils im freien Zustande, theils in der Form saurer weinsaurer Salze, namentlich des Kalium- und Calciumsalzes im Traubensaft, reichlicher im unreifen als im reifen, im Saft der canadischen Rebe (*Ampelopsis hederacea*), in den unreifen Vogelbeeren, den Tamarinden, den Ananas, Gurken, manchen Knollen und Wurzeln u. a. m. Sie wird, wenn es sich um eine vortheilhafte Gewinnung derselben handelt, immer aus dem Weine, in dem sie natürlich auch enthalten ist, dargestellt, und zwar aus dem Weinstein, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Vorkommt
in der
Natur.

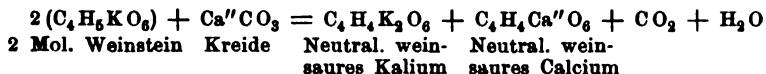
Darstellung. Der Weinstein, saures weinsaures Kalium, wird mit kohlensaurem Calcium gekocht, wobei sich unlösliches weinsaures Calcium und lösliches neutrales weinsaures Kalium bilden. Die Lösungen des letzteren versetzt man mit Chlorcalcium, wobei sich ebenfalls weinsaures Calcium abscheidet. Die vereinigten Niederschläge von weinsaurem Calcium werden durch Digestion mit der zur vollständigen Zersetzung hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der sich abscheidende Gyps wird abfiltrirt und das, freie Weinsäure enthaltende Filtrat durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

Darstellung

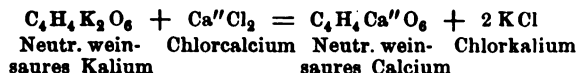
Die Theorie des Vorganges erläutern nachstehende Formelgleichungen:

Theorie
Darstellung

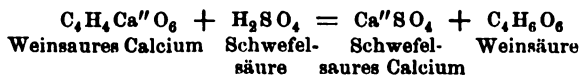
I.



II.



III.



Weinsäure bildet sich auch neben Glycolsäure bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf mit Alkohol vermisches oxalsaures Aethyl.

336 Vierwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_6$.

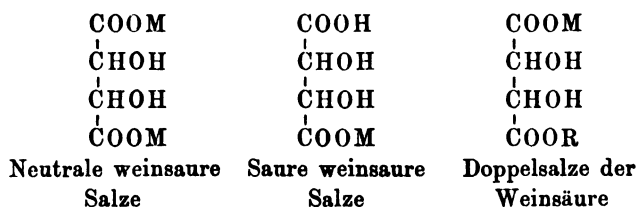
Verwendung
Wein-
re.

Die Weinsäure wird in der Technik und in der Pharmacie mehrfach angewendet. Sie dient in letzterer Beziehung namentlich zur Bereitung säuerlicher Getränke, der Brauselimonade, der Saturasationen und der Brausepulver.

Weinsäure
re.

Weinsäure Salze. Die Weinsäure ist eine der stärksten organischen Säuren und bildet mit Basen die weinsäuren Salze. Dieselben sind neutrale, saure und Doppelsalze. Die Doppelsalze der Weinsäure sind neutrale Salze derselben, in welchen die beiden durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome durch zwei verschiedene einwerthige Metalle, oder metallähnliche einwerthige Atomgruppen ersetzt sind.

Die allgemeinen Formeln der weinsäuren Salze, wenn wir mit M und R einwerthige Metalle bezeichnen, sind demnach folgende:



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

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

Neutrales
weinsäures
Kalium.

Neutrales weinsäures Kalium: $C_2H_3(OH)_2(COOK)_2$, krystallisirt in wasserhellen Säulen des klinorhombischen Systems, die hemiëdrisch ausgebildet sind; dieselben schmecken bitterlich-salzig, lösen sich in Wasser leicht, in Weingeist schwieriger auf. Alle Säuren und namentlich Weinsäure, scheiden aus der Lösung des Salzes saures weinsäures Kalium ab, daher man das Salz zur Entsäuerung der Weine vorgeschlagen hat. Wird unter dem Namen *Tartarus tartarizatus* auch als Arzneimittel gebraucht. Man erhält dieses Salz durch Neutralisation des sauren weinsteinsäuren Kaliums mit kohlensaurem Kalium.

Saures
weinsäures
Kalium.

Saures weinsäures Kalium. Weinstein: $C_2H_2(OH)_2COOHCOOK$. Harte, weisse, halbdurchsichtige, angenehm säuerlich schmeckende, monokline Krystalle; nur schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Auf der Schwerlöslichkeit dieses Salzes beruht es, dass, wenn man zur Auflösung eines Kaliumsalzes, wenn dieselbe nicht zu verdünnt ist, Weinsäure setzt, sich sogleich, oder nach einiger Zeit, rascher beim Schütteln, ein weisser krystallinischer Niederschlag von saurem weinsäurem Kalium bildet, dessen Entstehung für Kaliumsalze charakteristisch ist, und

daher in der analytischen Chemie zur Erkennung derselben dient. Beim Erhitzen verbrennt der Weinstein mit dem Geruche nach verbranntem Zucker mit Hinterlassung einer Kohle, aus der Wasser reines kohlen-saures Kalium auszieht. Hierauf beruht eine Darstellung reinen kohlen-sauren Kaliums (*Kali carbonicum e Tartaro*). Der schwarze Fluss, ein Reductionsmittel der Metallurgen, ist verkohlter Weinstein: ein Gemenge von Kohle und kohlen-saurem Kalium. Der weisse Fluss, ebenfalls ein Reductionsmittel, wird durch Verbrennung des Weinstein-s unter Zusatz von Salpeter erhalten, und ist im Wesentlichen kohlen-saures Kalium. Der Weinstein findet auch als Arzneimittel Anwendung. Er ist ein Bestandtheil vieler säuerlicher Früchte und Pflanzensäfte, insbesondere aber des Traubensaftes, aus welchem er in den Wein übergeht, und hier sich in dem Maasse, als beim Lagern desselben der Alkoholgehalt zunimmt, in Gestalt brauner Krusten an der Innenseite der Weinfässer absetzt. Dies ist der rohe Weinstein, der als solcher in den Handel gebracht und in den Gewerben vielfach verwendet wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird daraus der reine Weinstein gewonnen (*Tartarus depuratus. Cremor Tartari*).

Schwarzer
und weisser
Fluss.

Neutrales weinsaures Calcium: $C_4H_4Ca''O_6 + 4H_2O$. Weinsäure giebt mit Chlorcalcium und Kalkwasser einen krystallinischen Niederschlag von neutralem weinsaurem Calcium, der in Wasser kaum, in Säuren aber leicht löslich ist. Auch in Salmiak ist er löslich, nach einigem Stehen der Lösung scheidet er sich wieder zum Theil aus. In kalter Kalilauge ist er ebenfalls leicht löslich, kocht man aber die Lösung, so scheidet er sich als eine gallertige Masse aus. Dieses Verhalten des Calciumsalzes ist charakteristisch für die Weinsäure; es dient zur Unterscheidung derselben von anderen organischen Säuren.

Neutrales
weinsaures
Calcium.

Weinsaures Blei: $C_4H_4Pb''O_6$. Weisser, voluminöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, löslich in Ammoniak.

Weinsaure Doppelsalze.

Weinsaur
Doppelsal

Weinsaures Kalium-Natrium: $C_2H_2(OH)_2COOK, COONa$. Grosse, schöne, wasserhelle, wohlausgebildete, rhombische, hemiëdrisch ausgebildete Säulen von bitterlich-salzigem Geschmack, sehr leicht in Wasser löslich. Wird durch Neutralisation des Weinstein-s mit kohlen-saurem Natrium erhalten, und findet in der Medicin unter dem Namen *Seignettesalz* oder *Tartarus natronatus* Anwendung.

Weinsaur
Kalium-
Natrium.

Weinsaures Kalium-Ammonium: $C_2H_2(OH)_2COOK, COONH_4$. Grosse monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren. Führt in der Pharmacie den Namen *Tartarus ammoniacus*, und wird in analoger Weise wie das vorhergehende Salz dargestellt.

Weinsaur
Kalium-
Ammoniu

Weinsaures Antimonoxyd-Kalium $\begin{matrix} COOK \\ | \\ C_2H_2(OH)_2 \\ | \\ COOSbO \end{matrix}$

Brechweinstein, *Tartarus stibiatu*s, *Tartarus emeticu*s

Weinsaur
Antimon-
oxyd-Ka-
lium(Bre-
chweinstein)

Farblose, glänzende, zuweilen (fabrikmässig dargestellt) sehr grosse rhombische Octaëder, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser ($\frac{1}{2}$ Mol.) verlieren, undurchsichtig werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Die Krystalle lösen sich in 15 Thln. kalten und in 2 Thln. kochenden Wassers. Die Lösung besitzt einen metallisch-ekelhaften Geschmack und wirkt brechen-erregend.

338 Vierwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_6$.

Baryum-, Strontium-, Calcium-, Blei- und Silbersalze fallen Doppelsalze, in welchen das Kalium durch Baryum, Strontium u. s. w. ersetzt ist. Bei $200^{\circ}C$. verliert der Brechweinstein 1 Mol. Wasser. Das Salz hat dann die Formel: $C_4 H_2 K Sb''' O_6$. Bei dem Auflösen in Wasser erhält man aber wieder unveränderten Brechweinstein.

In grösseren Gaben ist der Brechweinstein ein heftiges Gift; in kleineren stellt er ein sehr häufig angewandtes Arzneimittel dar. Er wird durch Kochen des gereinigten Weinsteins mit Antimonoxyd dargestellt.

Im Brechweinstein muss als 1 Atom Wasserstoff vertretend, das einwerthige hypothetische Radical SbO (Antimonyl) angenommen werden, während im bei $200^{\circ}C$. getrockneten, wie die obenstehende Formel lehrt, das dreiwertige Antimon in der That als dreiwertiges Element fungirt, und 3 Atome H substituiert.

Verbindungen des Weinsteins mit Antimonsäure, Arsensäure, arseniger Säure und Borsäure.

Wenn man Eisenhydroxyd, Borsäure, Antimonsäure, Arsensäure, Arsenige Säure auf Weinstein einwirken lässt, so erhält man unter geeigneten Bedingungen krystallisirbare Verbindungen, deren Constitution aber noch nicht genau erkannt ist. Der Boraxweinstein, erhalten durch Abdampfen von Borsäure mit Weinstein, und der Tartarus ferratus, dargestellt durch Digestion von Eisenhydroxyd mit Weinstein, pharmaceutische Präparate, enthalten als wesentlichen Bestandtheil derartige Verbindungen.

Von sonstigen Derivaten der Weinsäure sind auch mehrere Ester und Aethersäuren dargestellt, so weinsaures Methyl und Aethyl, die Methyl-, Aethyl- und Amylweinsäure; doch sind alle diese Substanzen nur sehr unvollkommen studirt, und von keinem besonderen theoretischen oder praktischen Interesse.

Behandelt man weinsaures Aethyl mit Acetylchlorid, so erhält man

Diacetylweinsäure-Aethylester.

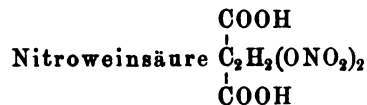


in wasserklaren, stark lichtbrechenden Krystallen.

Die Bildung dieser Verbindung ist von theoretischem Interesse, weil sie beweist, dass die Weinsäure eine vierwertige aber zweibasische Säure ist.

Denselben Beweis liefert die

Nitroweinsäure.



die durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Weinsäure dargestellt wird, lange Nadeln darstellt, aber sehr unbeständig ist, und schon in wässriger Lösung, sich selbst überlassen, unter Freiwerden von Stickoxyd und Kohlensäure in Tartronsäure (vergl. S. 327) übergeht.

Von weiteren Derivaten der Weinsäure sind Tartramid und Tartraminsäure dargestellt.

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

Traubensäure.

Man erhält sie ausserdem: 1) beim Erhitzen der Rechtsweinsäure mit etwas Wasser auf 175° im zugeschmolzenen Rohre, wobei daneben inactive Weinsäure gebildet wird; 2) beim Erhitzen von rechtsweinsäurem Cinchonin, wobei sich ein Theil der Rechtsweinsäure in Linksweinsäure verwandelt, so dass man aus dem erhitzten Salze Traubensäure gewinnen kann; 3) beim Erhitzen der Desoxalsäure; 4) beim Erhitzen des weinsäuren Aethyls.

Rhombische Krystalle des triklinen Systems mit 1 Mol. Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 100° C. verliert. Von der Weinsäure unterscheidet sie sich vorzugsweise durch geringere Löslichkeit in kaltem Wasser, dadurch, dass ihre wässrige Lösung optisch unwirksam ist, sonach kein Drehungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl besitzt, und dass sie durch Calciumsalze gefällt wird, während freie Weinsäure Calciumsalze nicht fällt. Traubensäures Calcium ist endlich in Salmiak unlöslich. In höherer Temperatur verhält sich die Traubensäure ähnlich der Weinsäure, und auch ihre Salze zeigen mit den weinsäuren Salzen die vollkommenste Uebereinstimmung. Sie lassen sich von den weinsäuren Salzen nur dadurch unterscheiden, dass ihre Lösungen optisch unwirksam sind, und ihre Krystalle nie hemiëdrisch ausgebildete Flächen zeigen. Ebenso sind auch die aus Traubensäure dargestellten Amide optisch unwirksam, und zeigen von den Amididen der Weinsäure abweichende Krystallform.

Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass sie in Wasser schwieriger löslich, optisch unwirksam ist und dass sie Calciumsalze fällt.

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

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

Zerlegung der Traubensäure in Weinsäure und Antiweinsäure.

3. Linksweinsäure. (Antiweinsäure.) Rechtsweinsäure und Linksweinsäure und ihre Salze krystallisiren in denselben Krystallformen mit

Linksweinsäure.

340 Vierwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_6$.

hemiedrisch ausgebildeten Endflächen, aber in der Art, dass bei der Rechtsweinsäure gerade diejenigen Flächen fehlen, welche bei der Links-

Fig. 14.

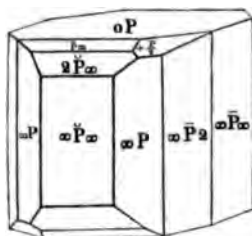
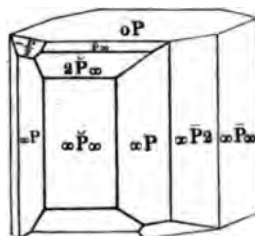


Fig. 15.



weinsäure ausgebildet sind und umgekehrt, so dass die einen Krystalle genau das Spiegelbild der anderen sind. Am Besten versinnlicht man dieses Verhältniss durch den Vergleich der Krystalle des rechts- und linksweinsäuren Ammonium-Natrium (Fig. 14 und 15).

Fig. 14 stellt einen Krystall von rechtsweinsäurem Ammonium-Natrium, Fig. 15 einen solchen von linksweinsäurem Ammonium-Natrium dar. Man bemerkt leicht, dass in Fig. 14 die hemiedrische besonders charakteristische Fläche $+\frac{P}{2}$ sich rechts vom Beobachter befindet, während, natürlich wenn beide Krystalle genau gleich gestellt sind, in Fig. 15 die gleiche hemiedrische Fläche $-\frac{P}{2}$ links vom Beobachter liegt.

Die wässrige Lösung der aus den Krystallen der Fig. 14 abgeschiedenen Rechtsweinsäure dreht die Polarisationssebene des Lichtes, wie oben erwähnt wurde, nach rechts $[a] = +9^{\circ}6'$, die Lösung der aus den Krystallen der Fig. 15 abgeschiedenen Linksweinsäure dreht sie nach links und zwar genau ebenso stark nach links, wie die Rechtsweinsäure nach rechts $[a] = -9^{\circ}6'$. Beide Säuren zeigen Pyroelektricität; die positive Elektrizität zeigt sich aber immer an der Seite der Krystalle, an welcher sich die hemiedrischen Flächen befinden, also bei beiden Säuren an den entgegengesetzten Seiten. Bringen wir endlich Rechts- und Linksweinsäure, oder ihre Salze in wässriger Lösung zusammen, so vereinigen sie sich wieder zu Traubensäure oder traubensäuren Salzen.

Man kann demnach dieses Verhältniss so auffassen, dass man die Traubensäure als eine Verbindung bezeichnet, in der die polaren Eigenschaften der Rechts- und Linksweinsäure ausgeglichen sind. Man kann sagen, die Rechtsweinsäure sei positive, die Links-

weinsäure negative, und die Traubensäure inactive Weinsäure, entstanden aus der Vereinigung der beiden entgegengesetzt activen Modalitäten.

Diese merkwürdigen Beziehungen der Traubensäure hat man zunächst bei der Untersuchung des traubensauren Ammonium-Natriums erkannt. Dieses Salz zerfällt nämlich beim Abdampfen seiner Lösung in die Salze der Rechts- und Linksweinsäure, demnach in zwei Arten von Krystallen, von denen die einen genau das Spiegelbild der anderen sind, von denen die einen Rechtsweinsäure, die anderen dagegen Linksweinsäure enthalten, von denen endlich die einen die Polarisationssebene nach rechts, die anderen nach links ablenken. Auch bei den Amidn der beiden Säuren zeigt sich dieser Gegensatz; beide zeigen entgegengesetzte Hemiëdrie und wirken circumpolarisirend, aber entgegengesetzt.

Durch Fermente geht die Traubensäure in Linksweinsäure über, indem dabei die Rechtsweinsäure zersetzt wird, während die Linksweinsäure unverändert bleibt. Erhitzt man sie mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre, so verwandelt sie sich allmählich vollständig in inactive Weinsäure, wenn das Erhitzen von Zeit zu Zeit unterbrochen, und die entstandene inactive Weinsäure immer wieder entfernt wird.

Ausser den nun abgehandelten isomeren Säuren: der Rechtsweinsäure, Links- (Anti-) weinsäure und Traubensäure, sind noch mehrere optisch-inactive Weinsäuren bekannt, die man auf verschiedene Weise erhält und von denen es nicht entschieden ist, ob sie unter sich identisch sind. Es gehören hierher die inactiven Säuren, die man beim Erhitzen von Rechtsweinsäure und von Traubensäure erhält; eine optisch-inactive Weinsäure, die man bei der Behandlung von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd und Wasser erhält; eine damit wahrscheinlich identische, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxal dargestellte; eine durch mehrstündiges Erhitzen von traubensaurem, oder rechtsweinsaurem Cinchonin dargestellte; eine aus Sorbit und Salpetersäure erhaltene, endlich zwei als Citra- und Itaweinsäure bezeichnete Säuren, welche durch Substitution von Cl durch OH in zwei, durch Addition von unterchloriger Säure zu Citracon- und Itaconsäure erhaltenen Säuren entstehen sollen.

Von der Traubensäure verschieden optisch-inactive Weinsäuren

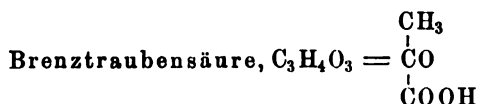
Zwei mit der Weinsäure ihrer Zusammensetzung nach homologe Säuren:

Dioxyadipinsäure, $C_6H_{10}O_6$, durch Einwirkung von Silberoxyd, oder Barytwasser auf Dibromadipinsäure dargestellt, ein nicht krystallisirbarer Syrup mit einem krystallinischen Baryumsalz; die mit dieser

Dioxyadipinsäure.

ipoc-
insäure. Säure vielleicht identische, vielleicht aber nur isomere Adipowein-
säure durch Erhitzen der Adipinsäure mit Brom auf 170° und Kochen
des Productes mit Wasser erhalten, endlich

per-
insäure. Suberoweinsäure, C₈H₁₄O₆, durch Behandlung von Suberinsäure
mit Brom und Erhitzen des Productes mit Wasser angeblich gewonnen,
aber nicht näher beschrieben, seien hier nur erwähnt.



ans-
uben-
re. Diese Säure erhält man bei der trockenen Destillation der Weinsäure,
aber auch bei jener der Glycerinsäure. Bei 165 bis 170° siedende
Flüssigkeit, welche jedoch bei dieser Temperatur bereits eine theilweise
Zersetzung erleidet. Sie ist einbasisch und liefert krystallisirbare Salze,
die aber ebenfalls leicht zersetzbar sind. Durch Wasserstoff *in statu*
nascendi verwandelt sie sich in Aethylidenmilchsäure, was mit ihrer oben
gegebenen Structurformel, die sie als sogenannte Ketonsäure erscheinen
lässt, im Einklange steht.

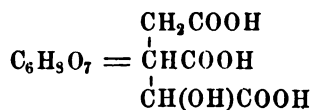
Theilweise mit Baryt neutralisirt und im zugeschmolzenen Rohre
erhitzt liefert sie Uvinsäure (s. unten), Brenzweinsäure und Essigsäure,
in alkalischer Lösung mit Baryt erhitzt Uvitinsäure (s. unter aroma-
tische Säuren), Oxalsäure und Kohlensäure; für sich erhitzt, Uvinsäure
und Brenzweinsäureanhydrid; mit Salzsäure auf 100° erhitzt Brenzwein-
säure und Kohlensäure.

rinsäure. Uvinsäure, C₇H₈O₃. Glasglänzende, in kochendem Wasser lösliche
bei 133 bis 134° schmelzende Krystalle, sublimirbar und mit Wasser-
dämpfen flüchtig. Die Säure ist einbasisch und liefert krystallinische Salze.
Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure Essigsäure und Kohlensäure,
mit Salpetersäure Oxalsäure. Durch schmelzendes Kali wird sie in
Benzoësäure verwandelt (C₇H₈O₃ — H₂O = C₇H₆O₂).

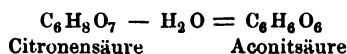
A n h a n g .

An die vorbeschriebenen Säuren reihen wir drei Säuren an, welche
unter sich nahe verwandt sind, aber auch zu den vorher beschriebenen
in einer gewissen Beziehung stehen. Von diesen drei Säuren ist die
Citronensäure vierwerthig und dreibasisch, während Aconit-
säure und Tricarbalylsäure dreiwertig und dreibasisch sind.

Citronensäure.



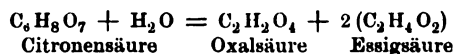
Grosse, rhombische Krystalle, die an der Luft unter Verlust von 1 Mol. Krystallwasser verwittern, und beim Erhitzen auf 100°C. ihr Krystallwasser verlieren. Schmeckt und reagirt stark sauer, löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und treibt die Kohlensäure aus den kohlen-sauren Salzen aus. Ihre wässrige Lösung schimmelt leicht und enthält dann Essigsäure. Beim Erhitzen erleidet sie eine Reihe von Veränderungen, in Folge deren mehrere Säuren entstehen. Beim Erwärmen bis auf 175°C. entwickelt sich Aceton und Kohlenoxyd, der Rückstand besteht aus Aconitsäure:



Citronensäure.

Umsetzungen der Citronensäure in Aconitsäure und Itaconsäure in Oxalsäure und Essigsäure

Bei stärkerem Erhitzen bilden sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton und es gehen tiefer greifende Zersetzungen vor sich, in Folge deren Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid entstehen. Mit Kalihydrat geschmolzen, wird die Citronensäure in Oxalsäure und Essigsäure zerlegt:



Salpetersäure verwandelt sie ebenfalls in Oxalsäure und Essigsäure.

Vorkommen. Die Citronensäure ist eine im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Säure. Frei findet sie sich in den Citronen und einigen anderen sauren Früchten, wie den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Vogelbeeren; an Basen gebunden in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, den Runkelrüben, der Krappwurzel und anderen Wurzeln. Gewöhnlich wird sie im Pflanzenreiche von Aepfelsäure und Weinsäure begleitet.

Vorkommen.

Darstellung. Wegen ihrer mannigfachen Anwendung wird die Citronensäure im Grossen dargestellt und zwar aus den Citronen. Man neutralisirt den ausgepressten Saft derselben mit Calciumcarbonat, und zerlegt das sich dabei ausscheidende citronensaure Calcium durch verdünnte Schwefelsäure. Man filtrirt den gebildeten Gyps ab und dampft die Lösung zur Krystallisation ein, wobei die Citronensäure in grossen Krystallen anschiesst.

Darstellung.

Die Citronensäure findet in der Färberei, namentlich in der Kattundruckerei als Aetzmittel (*enlevage*), ausserdem zur Bereitung der gewöhnlichen und Brauselimonade, ferner in der Medicin zur Bereitung der Brausepulver und Sättigungen Anwendung.

Anwendung.

Citronensaure Salze. Die Citronensäure ist eine vierwerthige dreibasische Säure, sie bildet daher drei Reihen von Salzen.

Citronensaure Salze.

Von den neutralen Salzen sind hauptsächlich die citronensauren Alkalien in Wasser löslich, von den sauren sind die meisten in Wasser löslich. Die wässerigen Lösungen der citronensauren Salze zersetzen sich von selbst unter Schimmelbildung. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie Kohlenoxydgas und Essigsäure.

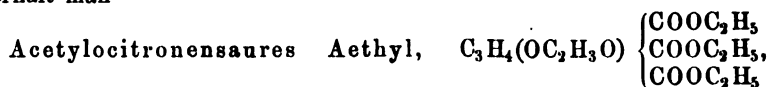
Citronensaures Kalium, $C_6H_5K_3O_7 + H_2O$, in Wasser zerfliessliche, in Alkohol unlösliche Prismen; einfach saures citronensaures Kalium, $C_6H_6K_2O_7$, amorphes, leicht lösliches Salz; zweifach saures Kaliumsalz, $C_6H_7KO_7 + 2H_2O$, grosse, durchsichtige, in Wasser und Alkohol lösliche Säulen; citronensaures Calcium, $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$, feines Krystallpulver, in Wasser schwer löslich, wird beim Erhitzen seiner Lösung ausgeschieden.

Die Aufösungen der freien Citronensäure, oder der citronensauren Alkalien werden in der Kälte durch Calciumsalze nicht gefällt; beim Kochen aber entsteht ein Niederschlag von citronensaurem Calcium, der unlöslich in Kali, und schwer löslich in Ammoniumsalzen ist.

Auch verschiedene Ester der Citronensäure sind dargestellt. Der Methylester ist krystallisirbar, der Aethylester ölförmig.

Behandelt man neutrales citronensaures Aethyl mit Acetylchlorid, so erhält man

stylo-
ronen-
ires
thyl.

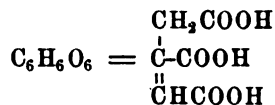


eine Verbindung, deren Existenz als Beweis dafür angesehen wird, dass die Citronensäure in der That ausser den drei positiven durch Metalle vertretbaren H-Atomen noch ein viertes negatives enthält, somit eine vierwerthige Säure ist.

Die Ammoniakderivate der Citronensäure sind sehr wenig studirt.

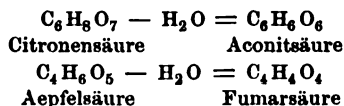
Eine der Citronensäure isomere Säure entsteht beim Kochen von Monochloritamalsäure-Aethylester mit alkoholischer und dann mit reiner Kalilauge. Die aus dem so gebildeten Kaliumsalz abgeschiedene Säure bildet prismatische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen nicht schmelzen, bei 160° sich aufblähen, und stärker erhitzt unter Verbreitung eines acetonartigen Geruches sich zersetzen. Ihr Calciumsalz ist auch in heissem Wasser löslich und ihr Silbersalz beim Kochen leichter reducirbar, wie citronensaures Silber.

Aconitsäure.



Nach obiger Structurformel, die wir weiter unten näher begründen werden, ist die Aconitsäure eine dreiwerthige Tricarbonsäure, demnach dreibasisch.

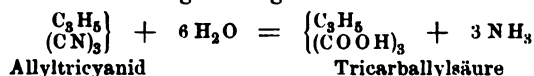
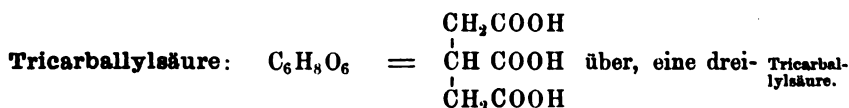
Die Aconitsäure steht bezüglich ihrer einfachsten Bildungsweise zur Citronensäure in derselben Beziehung, wie die Fumarsäure zur Aepfelsäure. Sie entsteht nämlich aus der Citronensäure beim Erhitzen derselben unter Ausscheidung von 1 Mol. Wasser:



Die Aconitsäure krystallisirt in weissen warzenförmigen Krystallen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 140°C. und verwandelt sich bei 160°C. in Kohlensäure, Citraconsäure und Itaconsäure. Sie bildet als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen, von welchen die neutralen mit 3 At. Metall leicht löslich und schwierig krystallisirbar sind, während die sauren Salze leichter krystallisiren.

Die Aconitsäure bildet sich beim Erhitzen der Citronensäure auf 175°C., wobei Kohlenoxyd und Aceton sich verflüchtigen, und die Aconitsäure im Rückstande bleibt; ebenso aber auch beim Erhitzen von Citronensäure mit concentrirter Salzsäure auf 140° bis 145°. Man löst den Rückstand in Wasser, dampft die Lösung ein und zieht die Aconitsäure mit Aether aus. Aus dem Aconitsafte wird sie beim Concentriren desselben als aconitsaures Calcium ausgeschieden. Man löst das Calciumsalz in verdünnter Salpetersäure, und fällt durch Bleizucker aconitsaures Blei, welches man durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird eingedampft, und aus dem Rückstande die Aconitsäure durch Aether ausgezogen.

Behandelt man die Aconitsäure mit Natriumamalgam, so geht sie in

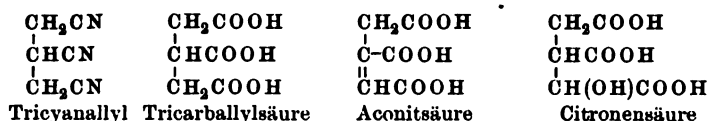


was für die Erläuterung der Structur der Aconitsäure und Citronensäure, wie wir sogleich zeigen werden, von Bedeutung ist; endlich beim Kochen von Dichlorglycid mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium und Behandlung des Productes mit Kalilauge.

Ertheilt man dem Tricyanallyl oder richtiger dem Glyceryltricyanid

die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CN} \\ | \\ \text{CHCN} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array}$, wofür mancherlei Gründe sprechen, so ergeben sich für die

in so nahem Zusammenhange stehenden Säuren: die Tricarballysäure, Aconitsäure und Citronensäure in der That die oben bereits adoptirten Formeln, nämlich:



durch welche Formeln der Uebergang der Citronensäure in Aconitsäure, die Bildung der Itacon- und Citronensäure aus beiden Säuren unter Abspaltung von Kohlensäure, endlich die Bildung von Tricarallylsäure aus Aconitsäure sofort verständlich werden.

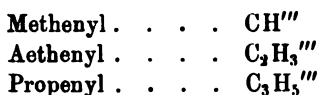
Diconsäure. **Diconsäure:** $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$. Diese zweibasische Säure

bildet sich beim Erhitzen der Citronensäure auf 190 bis 200° im zugeschmolzenen Rohre. Kleine, wahrscheinlich monokline Krystalle, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, bei 199 bis 200° schmelzend, aber schon bei 190° theilweise sublimirbar. Die Lösungen reagiren stark sauer und treiben die Kohlensäure aus den Carbonaten aus. Ihre Salze sind nur zum Theil krystallisirbar. Ihr Aethylester ist ein schweres, weder für sich, noch mit Wasser destillirbares Oel.

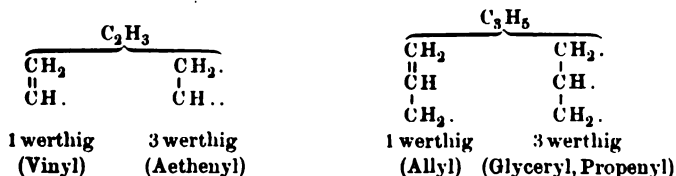
Dritter Abschnitt.

Dreiwertige Alkohole und ihre Derivate.

Werden in den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe drei Atome Wasserstoff durch andere Atome, oder durch Atomgruppen ersetzt, so fungirt der Rest als dreiwertiges Radical. Derartige dreiwertige Kohlenwasserstoffreste oder Radicale sind:



u. s. w. Isolirt, wie etwa die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, ist kein einziger dieser Kohlenwasserstoffe, und selbst die Zahl der Verbindungen, in welchen man sie als Radicale annimmt, ist eine verhältnissmässig beschränkte. Besonders bemerkenswerth aber ist, dass einzelne dieser Radicale eine wechselnde Valenz zeigen, indem sie in gewissen Verbindungen entschieden dreiwertig, aber in anderen ebenso entschieden einwertig auftreten. Die Theorie der chemischen Structur führt diese Anomalie auf die verschiedene, wechselnde Bindungsweise der Elementaratome zurück. Für das erste Glied der Reihe CH''' kann freilich von einer wechselnden Valenz nicht die Rede sein, und in der That tritt es in den wenigen Verbindungen, die man kennt, so in der Methentrisulfonsäure, stets dreiwertig auf. Die thatsächlich beobachtete wechselnde Valenz der nächst höheren Glieder, C₂H₃ und C₃H₅, dagegen ist vollkommen aufgeklärt, wenn wir annehmen, dass diese Radicale dreiwertig sind: wenn die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung stehen, einwertig dagegen, wenn die einfache Bindung der Kohlenstoffatome ganz oder theilweise in die doppelte übergeht; z. B.:



Methenyl-
verbindun-
gen.

Verbindungen des dreiwertigen Radicals Methenyl (Methen), CH''' , sind nur wenig bekannt: eine

Methentrisulfonsäure: $\text{CH}''' \{(\text{SO}_2\text{OH})_3$, durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf methylschwefelsaures Calcium erhalten, und eine Methendisulfonsäure: $\text{CH}''' \begin{cases} \text{OH} \\ (\text{SO}_2\text{OH})_2 \end{cases}$, durch Behandlung von Acetonitril mit rauchender Schwefelsäure dargestellt.

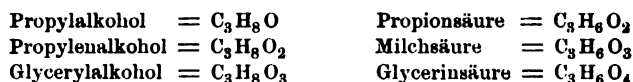
Auch Formonitril, $\text{CH}''' \text{N}$, und Chloroform, $\text{CH}''' \text{Cl}_3$, lassen sich als Methenylverbindungen betrachten.

Vinylver-
bindungen.

Das einwerthige Radical Vinyl, $\text{C}_2\text{H}_3'$, nimmt man in der Vinylschwefelsäure und dem Vinylalkohol, wenig studirten Verbindungen, so wie auch im Neurin (vergl. S. 258) an.

Das Radical C_3H_5 , einwerthig als Allyl und dreiwertig als Glyceryl, auch wohl Propenyl bezeichnet, ist im einwerthigen wohl charakterisirten Allylalkohol und seinen Derivaten, und in dem dreiwertigen ebenso gut charakterisirten Glycerylalkohol (Glycerin) nachgewiesen. Wir wollen zunächst den letzteren betrachten.

Der Glycerylalkohol steht zu den zwei- und einwerthigen Alkoholen von gleichem Kohlenstoffgehalte in einer sehr einfachen Beziehung, in derselben, in welcher die Glycerinsäure zur Milchsäure und Propionsäure steht:



Man sieht, dass durch einfachen Austritt von Sauerstoff der Glycerylalkohol in Propylenalkohol, und dieser in Propylalkohol übergehen könnte, ebenso wie die Säuren durch dieselbe Reaction in einander übergeführt werden können. In der That kann man den Glycerylalkohol in den Propylenalkohol und diesen in Propylalkohol verwandeln, ebenso, wie man Glycerinsäure und Milchsäure in Propionsäure übergeführt hat.

Alles was im Uebrigen von den zweiwerthigen Alkoholen und ihren Derivaten im Allgemeinen S. 245 u. ff. gezeigt wurde, gilt auch von den dreiwertigen, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiwertigen Natur, die Derivate noch zahlreicher werden, wie bei den zweiwerthigen Radicalen.

Glycerylalkohol. Glycerin.



Radical Glyceryl (Propenyl): $\text{C}_3\text{H}_5'''$.

Wir haben bereits S. 33 auseinandergesetzt, dass für die Atomgruppe C_3H_5 nicht weniger wie fünf Isomerien theoretisch möglich sind. Welche

Structure für das Glycerin die wahrscheinlichste ist, werden wir weiter unten zu erörtern Gelegenheit haben.

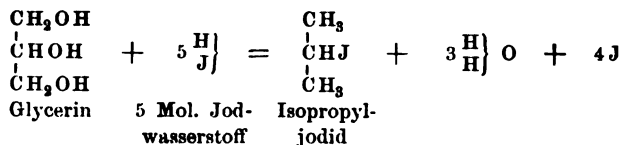


Das Glycerin, so wie es gewöhnlich erhalten wird, ist eine farblose, syrupdicke, geruchlose Flüssigkeit von 1.97 specif. Gew. und deutlich süßem Geschmack; kommt aber gegenwärtig nach einem noch geheim gehaltenen Verfahren krystallisirt in den Handel, und stellt dann wohl ausgebildete, monokline, völlig farblose und stark lichtbrechende Krystalle dar, welche bei + 20° schmelzen. Zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, ist aber in Aether unlöslich. Mit Wasser erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen; für sich vorsichtig erhitzt, destillirt es bei 290.4° (corrigirt) unzersetzt, rasch erhitzt wird es in verschiedene Producte zersetzt, worunter Acrylaldehyd (Acrolein), Acrylsäure und Essigsäure. An der Luft auf 150° erhitzt, fängt es Feuer und verbrennt mit wenig leuchtender blauer Flamme. Das Glycerin löst Kupferoxyd, Bleioxyd, Kalk, Baryt und Strontian auf, auch einige Salze, wie z. B. Kupfervitriol, löst es. Mit Hefe bei mittlerer Temperatur längere Zeit in Berührung, verwandelt es sich in Propionsäure, gemengt mit wenig Essigsäure und Ameisensäure, ein Vorgang, der einfach in der Abtrennung der Elemente des Wassers besteht: $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird es unter Entwicklung von Wasserstoffgas in essigsäures und ameisensäures Kalium verwandelt. Mit faulem Käse und Kreide bei + 40° längere Zeit sich selbst überlassen, liefert es Aethylalkohol und Buttersäure. In Berührung mit Platinschwarz und durch vorsichtige Behandlung mit Salpetersäure geht das Glycerin unter Verlust von 2 At. H und Aufnahme von 1 At. O in Glycerinsäure: die ihm entsprechende Säure, über. $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + 2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen neben Glycerinsäure: Oxalsäure, Ameisensäure, Traubensäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure. Beim Erhitzen mit wasserentziehenden Agentien, wie Chlorcalcium, Phosphorsäureanhydrid etc. liefert es Glyceryläther, Acrolein, Propylaldehyd, Aceton, Allylalkohol und eine geringe Menge Phenol. Vermischt man es mit Jodphosphor, so findet eine heftige Einwirkung statt, es entweicht Propylengas und Allyljodid destillirt über. Erhitzt man es dagegen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, so erhält man Isopropyljodid.

Kommt dem Isopropyljodid, wie man Gründe hat anzunehmen (S. 129),

die Structurformel $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHJ} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ zu, so ist es wahrscheinlich, dass der Vorgang nach folgendem Schema verläuft:

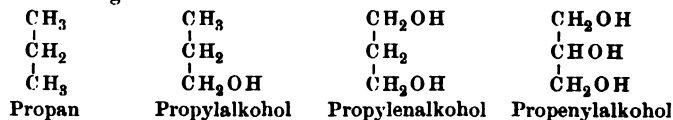
Structur des Glycerins.



Wo dann die Structur des Glyceryls, C_3H_5 , durch die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2. \\ | \\ \text{CH}. \\ | \\ \text{CH}_2. \end{array}$ und

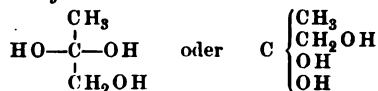
jene des Glycerins durch die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ auszudrücken wäre. Unter die-

ser Voraussetzung wäre zwischen dem gesättigten Kohlenwasserstoff Propan: C_3H_8 , und dem Propyl-, Propylen- und Propenyl(Glyceryl)alkohol, eine sehr einfache Beziehung:



Für diese Structur des Glycerins machen sich auch andere, weiter unten zu erörternde Gründe geltend.

Andererseits wurden jedoch auch Gründe für die Formel



für das Glycerin geltend gemacht.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Das Glycerin ist ein Verseifungsproduct der Fette und wird bei der Seifen- und Pflasterbereitung nebenher gewonnen.

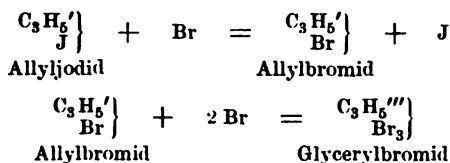
Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycerin ist als solches in einigen Fetten nachgewiesen (in ältem Palmöl), und findet sich unter den Producten der geistigen Gährung des Zuckers, sonach auch im Weine in geringer Menge. Gewöhnlich ist aber in den Fetten kein Glycerin als solches enthalten, sondern die Ester desselben, die bei der Behandlung der Fette mit Basen: Kali oder Bleioxyd, oder auch durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf in der Weise zersetzt werden, dass dabei die Säuren einerseits, und andererseits Glycerin auftreten, ein Vorgang, der, wie wir weiter unten des Näheren auseinandersetzen werden, dem der Alkoholbildung bei der Zersetzung des essigsauren Aethyls durch Kali vollkommen analog ist. Das Glycerin ist ein Product der Verseifung der Fette, und wird bei der Seifen- und Pflasterbereitung (s. unten) als Nebenproduct erhalten.

Man stellt es gewöhnlich im Kleinen dar, indem man Olivenöl mit fein zerriebenem Bleioxyd und etwas Wasser erhitzt, wobei das gebildete Glycerin in die wässrige Lösung geht. Man entfernt aus letzterer das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, und dampft die Glycerin haltende Lösung bis zur Syrupconsistenz ab. Auch durch Behandlung der Glyceride mit salzsaurem Gase in alkoholischer Lösung erhält man es.

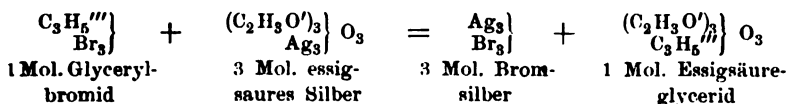
Künstliche Darstellung.

Von Interesse ist seine künstliche Darstellung. Die Theorie derselben ist folgende:

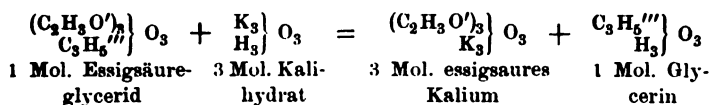
I. Man behandelt Jodallyl mit Brom, wobei ersteres unter Abscheidung von Jod in die Bromverbindung des dreierwerthig gewordenen Radicals C_3H_5''' , Glyceryl, übergeht:



II. Man behandelt das Glycerylbromid mit essigsäurem Silber, wobei Bromsilber und Essigsäure-Glycerid durch wechselseitigen Austausch gebildet werden:



III. Man behandelt Essigsäure-Glycerid mit Kalihydrat, wobei essigsäures Kalium einerseits und Glycerin andererseits entstehen:



Auch vom Propylen und vom Aceton ausgehend, gelangt man zur Synthese des Glycerins. Propylenchlorid geht nämlich beim Erhitzen mit Chlorjod auf 140° in Glycerylchlorid über, welches sich durch Erhitzen mit viel Wasser auf 170° in Glycerin verwandelt.

Das Glycerin wird gegenwärtig in der Technik und in der Medicin als Arzneimittel angewendet und deshalb in den Handel gebracht. Es wird im Grossen durch Behandlung von Fetten mit überhitzten Wasserdämpfen gewonnen. Man benutzt es entweder als äusserliches Mittel bei Haut- und Ohrenkrankheiten, als Zusatz zu Pommaden, Seifen und Salben, oder innerlich als Lösungsmittel für manche Arzneistoffe. Man hat ausserdem gefunden, dass thierische Stoffe, z. B. Fleisch, bei der Aufbewahrung in Glycerin nicht mehr faulen. Es eignet sich daher das Glycerin zur Conservation zootomischer und histologischer Präparate. Eine neuere Anwendung findet es zur Bereitung von Nitroglycerin (Nobel's Sprengöl), ein sehr gefährliches, als Sprengmittel benutztes Präparat.

Das Glycerin findet in der Technik und in der Medicin als Arzneimittel Anwendung.

Mononatriumglycerylat, $C_3H_7NaO_3 = C_3H_5 \left\{ \begin{array}{l} ONa \\ OH \\ OH \end{array} \right.$, wird dargestellt, indem man Glycerin mit Natriumamalgam erwärmt; bei der Behandlung des Productes mit Alkohol scheidet sich eine krystallisirte Verbindung $C_3H_7NaO_3, C_2H_5(OH)$ aus. Diese zersetzt sich beim Erwärmen auf 100° unter Entweichen des Alkohols und es bleibt das Mononatriumglycerylat als weisse, sehr hygroskopische Masse zurück, welche durch Wasser alsbald in Glycerin und Natronhydrat zerfällt.

Mononatriumglycerylat.

Glyceryl-
äther.

Glyceryläther, $C_6H_{10}O_3 = \left. \begin{matrix} C_3H_5''' \\ C_3H_5''' \end{matrix} \right\} O_3$, erhält man aus den hochsiedenden Producten der Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin neben anderen Producten und ist im Rückstande der Allylalkoholrectification (s. w. u.) enthalten.

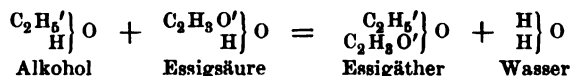
Oelige, geruchlose Flüssigkeit, bei 171 bis 173° siedend, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Specif. Gew. 1.16 bei + 16°. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung zersetzt es sich sehr leicht unter Rückbildung des Glycerins, und wird durch Behandlung mit Brom in Dibromhydrin verwandelt.

Ester des Glycerins.

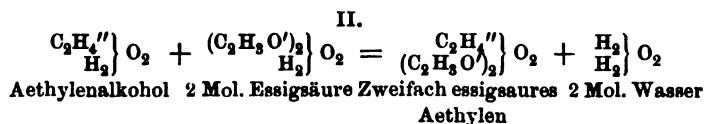
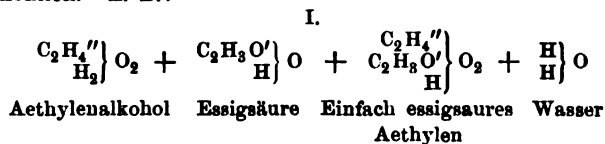
Glyceride.

Glyceride.
Analogie
ihrer Zu-
sammen-
setzung und
Bildungs-
weise mit
den Estern.

Das Glycerin als solches verbindet sich ebensowenig mit Säuren, als sich der Alkohol mit Säuren verbindet. Wenn Säuren auf den Alkohol einwirken, so wird der extraradicalen Wasserstoff des Alkohols durch das betreffende Säureradical substituiert, was wir mit Hülfe der sogenannten typischen Formulirung sehr übersichtlich erläutern können. Z. B.:

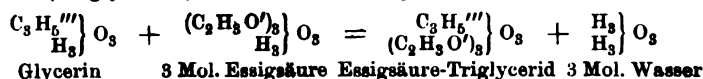


Aehnlich verhält es sich mit den zweiwerthigen Alkoholen, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der Zweiwerthigkeit derselben 2 At. extraradicalen Wasserstoffs vorhanden sind, die durch Säureradicalen ersetzt werden können. Z. B.:

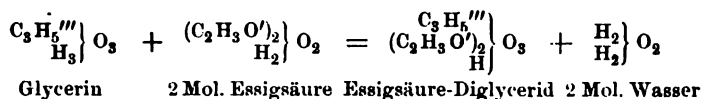


Dieselben Beziehungen kehren wieder bei den dreiwerthigen Alkoholen.

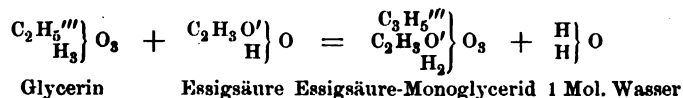
1. Werden alle drei extraradicalen Wasserstoffatome des Glycerins durch Säureradicalen ersetzt, so entstehen die neutralen Glyceride (Triglyceride) unter Abscheidung von 3 Mol. Wasser:

Triglyce-
ride.

2. Werden nur zwei extraradicale Wasserstoffatome des Glycerins durch 2 Säureradicaler ersetzt, so entstehen die Diglyceride unter Abscheidung von 2 Mol. Wasser:



3. Wird endlich nur 1 At. extraradicale Wasserstoffs des Glycerins durch ein Säureradical ersetzt, so entstehen unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser die Monoglyceride:

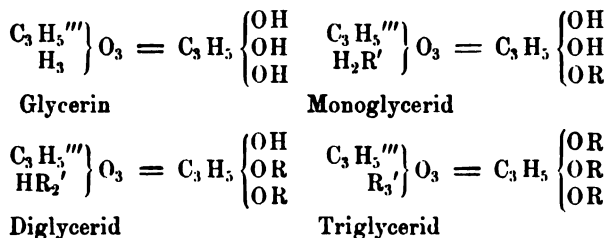


Das Glycerin verhält sich demnach gegen Säuren den Alkoholen vollkommen analog, die Bildungsweise der Glyceride ist genau die der Ester, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiwertigen Natur des Glyceryls drei Reihen solcher Ester möglich sind; so wie bei den dreibasischen Säuren drei Reihen von Salzen existiren. Wir unterscheiden demnach:

Sie entsprechen den drei Reihen von Salzen welche drei basische Säuren bilden können.

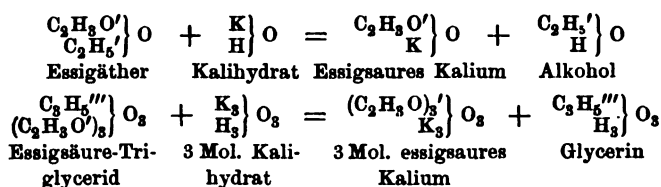
1. Monoglyceride. Ein Molecül der Säure verbindet sich mit 1 Mol. Glycerin unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser.
2. Diglyceride. Zwei Molecüle der Säure verbinden sich mit 1 Mol. Glycerin unter Abscheidung von 2 Mol. Wasser.
3. Triglyceride. Drei Molecüle der Säure verbinden sich mit 1 Mol. Glycerin unter Abscheidung von 3 Mol. Wasser.

Bezeichnen wir mit R' ein beliebiges einwertiges Säureradical, so sind die Formeln dieser Glyceride:



Auch das Verhalten der Glyceride ist dem der Ester analog. So wie Letztere durch Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure und Alkohol zerlegt werden, demnach aus ihnen der Alkohol regeneriert werden kann, so auch die Glyceride. Auch sie zerfallen bei der Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure unter Regeneration des Glycerins:

Verhalten der Glyceride. Dasselbe ist ebenfalls analog dem der zusammengesetzten Aether.



Ihre Zerlegung durch Alkalien ist das, was man Verseifung, ihre Zerlegung durch Bleioxyd das, was man Pflasterbildung nennt.

Diese Zerlegung der Glyceride in Säuren und Glycerin durch Alkalien nennt man Verseifung. Eine gleiche Zerlegung erleiden die Glyceride durch Behandlung mit Bleioxyd (Pflasterbildung), oder anderen Basen. Auch durch Salzsäure werden sie zersetzt; Salzsäure und Alkohol, gleichzeitig darauf einwirkend, bewirken die Bildung des Aethylesters der vorhandenen Säure unter Freiwerden des Glycerins. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Bildung von Acrolein; auch durch Einwirkung der Luft und noch rascher des activen Sauerstoffs findet eine Zerlegung desselben statt, wobei sie sauer werden, indem gleichzeitig das Glycerin in Ameisensäure und Propionsäure zerlegt wird (Ranzigwerden der Fette). Durch Gegenwart fremder Stoffe wird diese Zersetzung beschleunigt. Ueberhitzter Wasserdampf zerlegt sie in Glycerin und freie Säure. Es beruht hierauf eine Darstellungsmethode des Glycerins im Grossen.

Die Glyceride sind entweder neutrale, ölartige Flüssigkeiten, Oele, meist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Aether, oder feste oder festweiche, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Glyceride gehören zu den verbreitetsten organischen Verbindungen des Thier- und Pflanzenreichs. Sie sind nämlich die wesentlichen Bestandtheile der Fette, die so, wie sie in der Natur vorkommen, Gemenge verschiedener Glyceride der verschiedenen flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren der Gruppe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ und der Oelsäurereihe, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ darstellen.

Sie sind die wesentlichen Bestandtheile der Fette.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Glyceride bilden sich, wenn Glycerin mit den betreffenden Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit erhitzt wird; ferner bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf eine Mischung des Glycerins mit der Säure, endlich zuweilen auch bei der Zersetzung gewisser Ester durch Glycerin. Abgesehen von dieser künstlichen Darstellung können mehrere Glyceride auch aus den Fetten, in welchen sie enthalten sind, abgeschieden werden.

Wir werden im Nachstehenden die wichtigeren Glyceride einzeln anführen:

I. Triglyceride.

Von neutralen Estern des Glycerins mit anorganischen Säuren ist nur das Salpetersäure-Triglycerid bekannt.

Salpetersäure-Triglycerid, Nitroglycerin: $C_3H_5(ONO_2)_3$. Blass-^{Nitro-}gelbes, öliges Liquidum, schwerer wie Wasser, geruchlos, von süßem, ^{glyceri}gewürzhaftem Geschmack, äusserst giftig, beim Erhitzen und durch ^{(Trinit}Schlag heftig explodirend. Alkalien zerlegen es in Salpetersäure und Glycerin; auch durch Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung wird daraus Glycerin regenerirt. Nach einiger Zeit zersetzt es sich von selbst unter Bildung von Oxalsäure und Glycerinsäure. Rasch in einem eisernen Gefässe erhitzt, detonirt es mit furchtbarer Gewalt, während es langsam erhitzt wie Schiesspulver verpufft.

Wird durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin erhalten.

Das Nitroglycerin wurde, wie der Name andeutet, früher für ein Substitutionsproduct, für einen Nitrokörper gehalten. Sein chemisches Verhalten entspricht dieser Auffassung nicht. Es wird gegenwärtig im Grossen fabrikmässig bereitet, und unter dem Namen Nitroglycerin oder Nobel's Sprengöl in den Handel gebracht. Wegen seiner ^{Dynam}Gefährlichkeit auch wohl mit Sägespänen oder Kieselguhr gemischt (Dynamit).

Essigsäure-Triglycerid, Triacetin: $C_3H_5(OC_2H_3O)_3$. In Wasser ^{Triacet} unlösliche, flüchtige, neutrale Flüssigkeit von 1.174 specif. Gewicht. Wird durch Erhitzen von Diacetin mit überschüssiger Essigsäure erhalten.

Buttersäure-Triglycerid, Tributyrin: $C_3H_5(OC_4H_7O)_3$. Neutrale, ^{Tributy}ölartige Flüssigkeit, die einen Bestandtheil der Kuhbutter ausmacht.

Valeriansäure-Triglycerid, Trivalerin: $C_3H_5(OC_5H_9O)_3$. Neu- ^{Trivale}trales Oel, im Fette der Delphine vorkommend.

Palmitinsäure-Triglycerid, Tripalmitin: $C_3H_5(O C_{16} H_{31} O)_3$. ^{Tripalm}Weisse, aus kleinen Kryställchen bestehende schuppige Masse, leicht schmelzbar, nach dem Erkalten wachsartig erstarrend, unlöslich in Wasser, leichter wie dieses, wenig löslich in kaltem Alkohol, wohl aber in kochendem, leicht löslich in Aether. Das Tripalmitin ist ein Bestandtheil fast aller Fette und in vorwiegender Menge vorzüglich in den fest-weichen und flüssigen Fetten enthalten.

Am besten wird es aus dem gegenwärtig vielfach zur Seifenfabrikation benutzten Palmöl dargestellt, indem man dieses stark auspresst, den Pressrückstand wiederholt mit kaltem Alkohol auswäscht, und das in kaltem Alkohol Unlösliche aus Aether umkrystallisirt. ^{ist in b} ^{nahe al} ^{Fetten} ^{halten.}

Stearinsäure-Triglycerid, Tristearin: $C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$. Farb- ^{Tristear}lose, perlmutterglänzende Schuppen, die bei 63° C. schmelzen und beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarren. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Aether und kochendem Alkohol. Wird es einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es erst bei etwa 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 um 2 Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es nun schon bei 61° C. und schmilzt aber dann erst bei 66° C. Tristearin hat sonach drei verschiedene Schmelzpunkte: 53°, 63° und 66° C. Aehnlich verhält sich das Tripalmitin. Tristearin ist ebenfalls ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich aber der thierischen, und in vorwiegender Menge im Hammelstalg enthalten. Man nennt es gewöhnlich kurz Stearin, wobei, um Verwechselungen zu vermeiden, hervorgehoben werden muss, dass die sogenannten Stearinkerzen keineswegs dieses Glycerid, sondern freie Stearinsäure enthalten.

gemeiner
and-
l der
e und
rugs-
e der
arten.

Man erhält Tristearin aus Hammelstalg, indem man denselben vorerst mit kaltem Aether behandelt, welcher Tripalmitin und Triolein auflöst, Tristearin aber grösstentheils ungelöst lässt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Aether wird es gereinigt.

Jein
ler
ptbe-
dtheil
fetten

Oelsäure-Triglycerid, Triolein: $C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$, bildet den vorwiegenden Theil der Oele oder flüssigen Fette des Thier- und Pflanzenreichs. Es wird auch wohl kurzweg Olein genannt. Rein dargestellt ist es ein farb- und geruchloses Oel, bei $-5^{\circ}C.$ in Krystallnadeln erstarrend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, in Aether aber in jedem Verhältnisse löslich. An der Luft dunkelt es nach, wird sauer und riechend (ranzig), indem die Oelsäure allmähig eine Zersetzung erleidet. Leitet man in Olein salpetrigsäures Gas, so geht es in eine feste weisse Masse, das isomere Elaïdin über: das Glycerid der Elaïdinsäure (vergl. S. 238).

Man erhält das Triolein, indem man Olivenöl bis auf $0^{\circ}C.$ erkältet, das sich fest abscheidende Tristearin und Tripalmitin entfernt und den flüssigen Theil in Alkohol löst. Kühlt man die alkoholische Lösung bis auf $0^{\circ}C.$ ab, so scheidet sich alles noch gelöste Tripalmitin ab, und die davon getrennte Lösung, mit Wasser versetzt, liefert das Olein rein.

II. Mono- und Diglyceride.

Monoformin. Ameisensäure-Monoglycerid: $C_3H_5(OH)_2(OCHO)$, entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190° . Farblose Flüssigkeit, nur im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung destillirbar. Zerfällt bei 200° in Kohlensäure und Allylalkohol.

Monacetin. Essigsäure-Monoglycerid: $C_3H_5(OH)_2(OC_2H_3O)$, mit wenig Wasser mischbare Flüssigkeit. Bildet sich beim Erhitzen von Glycerin mit Essigsäure auf 100° .

Diacetin. Essigsäure-Diglycerid: $C_3H_5OH(OC_2H_3O)_2$, der vorigen ähnliche Flüssigkeit. In Aether löslich, bei -40° erstarrend. Entsteht bei längerem Erhitzen von Glycerin mit Essigsäure auf 200° .

Mono- und Dibutyrin: $C_3H_5(OH)_2(OC_4H_7O)$ u. $C_3H_5OH(OC_4H_7O)_2$, verhalten sich ganz ähnlich. Beide können durch Erhitzen von Glycerin mit Buttersäure unter stärkerem Druck synthetisch dargestellt werden.

so- und
styrin.

Monovalerin: $C_3H_5(OH)_2(OC_3H_7O)$, neutrales Oel, durch Ammoniak sich in Valeramid verwandelnd, und Monov
rin.

Divalerin: $C_3H_5OH(OC_3H_7O)_2$, unangenehm bitter schmeckendes Oel bei -40° von butterartiger Consistenz, werden in analoger Weise erhalten. Dival

Mono- und Dipalmitin: $C_3H_5(OH)_2(OC_{16}H_{31}O)$ und $C_3H_5OH(OC_{16}H_{31}O)_2$, sind neutrale in Wasser unlösliche krystallinische Körper. Alle drei erhält man künstlich durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Glycerin. Je nach dem Verhältniss des Glycerins zur Säure und der Zeitdauer und Intensität des Erhitzens, erhält man die eine oder die andere Verbindung. Das japanische Wachs scheint im Wesentlichen aus Dipalmitin zu bestehen. Mono-
Dipalm

Endlich sind auch Mono- und Distearin, sowie Mono- und Dioleïn auf analoge Weise dargestellt.

Man hat versucht, den Wasserstoff im Molecül des Glycerins durch Alkoholradicale und mehrwerthige Säureradiale zu substituieren, und in der That mehrere derartige Verbindungen, die aber vorläufig nur theoretisches Interesse beanspruchen können, dargestellt, unter anderen:

- Mono- und Diäthylglycerin, Triäthylglycerin, endlich Monoallylin, (Monallylglycerin):

$C_3H_5 \begin{cases} OH \\ OH \\ C_3H_5' \end{cases}$, bei der Darstellung des Allylkohols aus Oxalsäure und Glycerin als Nebenproduct erhalten. ●

Natürlich vorkommende Triglyceride.

Fette. Unter dem Namen Fette begreift man eine Anzahl durch gewisse gemeinsame Charaktere sich in eine physiologische Gruppe einreihender Stoffe, die keine reine einfache organische Verbindungen, sondern Gemenge solcher Verbindungen sind, aber Gemenge von einander sehr nahe stehenden Verbindungen: von Glyceriden und zwar namentlich von Triglyceriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure und anderer, gewissen Pflanzenfetten oft eigenthümlichen Fettsäuren der Gruppen $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_2$. Vom chemischen Standpunkte also sind die Fette Gemenge von Triglyceriden. Ihre charakteristischen Eigenschaften sind folgende: Die Fette sind fest (Talgarten), halbfest und salbenartig (Butter- und Schmalzarten), oder flüssig (Oele). Alle festen sind sehr leicht schmelzbar und werden schon unter $100^\circ C.$ flüssig, d. h. ebenfalls zu Oelen. Im flüssigen Zustande durchdringen sie Papier und Zeuge und machen diese Gewebe durchscheinend, transparent (Fettflecken). In ganz reinem und frischem Zustande sind sie geruch-, farb- und geschmacklos. In Folge einer eigenthümlichen allmäligen Veränderung aber, die sie an der Luft sehr bald zu erleiden beginnen, des Ranzigwerdens, sind sie meist gelb gefärbt und riechen und schmecken mehr oder weniger unangenehm. Alle Fette sind leichter wie Wasser, schwimmen darauf und sind in Wasser vollkommen unlöslich. Hält das Wasser Stoffe aufgelöst, die, wie Emulsin, Albumin oder Gummi, den Lösungen eine schleimige Be-

Fette +
Gemen
von Gl
ceriden

Allgem
Charak

schaffenheit, eine grössere Dichtigkeit ertheilen, so bleiben Oele, mit solchen wässerigen Lösungen geschüttelt, in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen suspendirt, und die Flüssigkeit erhält das Ansehen der Milch (Emulsionen). Einige Fette sind in Alkohol, alle aber in Aether löslich. Sie sind nicht-flüchtig, fangen bei 300° C. unter Zersetzung zu kochen an und geben bei der trockenen Destillation Acrolein. An und für sich brennen sie nur schwierig, mit Docht aber mit leuchtender Flamme. Sie lösen Schwefel, Phosphor und andere Stoffe auf, und sind ihrerseits mit sogenannten ätherischen Oelen mischbar.

kom-
Vorkommen. Die Fette sind ebensowohl im Pflanzenreiche als im Thierreiche ausserordentlich verbreitet, ja es giebt wohl keine Pflanze und keine Pflanzengewebe, in denen nicht wenigstens Spuren von Fetten vorkämen. Auch im Thierorganismus finden sie sich in allen Organen, an einzelnen Stellen in grösserer Menge angehäuft, und mit Ausnahme des normalen Harns, in allen thierischen Flüssigkeiten. In den Pflanzen treten sie theils zerstreut durch die ganze Pflanze auf, theils in gewissen Organen derselben angehäuft, so namentlich in den Samenlappen und Samen überhaupt. In Thierorganismen zeigt sich das Fett 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, dem Gehirn, der Leber, endlich in reichlicher Menge auch in der Milch, pathologisch in der sogenannten Fettgeschwulst und der fettigen Degeneration der verschiedenen Gewebe.

stellung. **Darstellung.** Da die Fette eine ausgedehnte technische, ökonomische und pharmaceutische Anwendung finden, so werden sie im Grossen fabrikmässig gewonnen. Die häufiger in Gebrauch kommenden flüssigen Pflanzenfette gewinnt man aus den betreffenden Pflanzentheilen durch mechanische Zerstörung der Zellen, in denen sie eingeschlossen sind, mittelst Pressen und Stampfmühlen. So sind sie aber meist noch mit anderen Beimengungen, namentlich Eiweisskörpern verunreinigt, von welchen sie gewöhnlich zuerst mechanisch durch Absetzenlassen (Klären), dann durch Schütteln mit 1 bis 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure, welche die Beimengungen verkohlt, das Fett aber grösstentheils unverändert lässt, befreit werden. Man schüttelt hierauf mit warmem Wasser wiederholt, lässt absetzen und lässt das abgehobene Fett noch durch Knochenkohle filtriren.

wendung
Fette. Die Gewinnung der Thierfette geschieht gewöhnlich durch Ausschmelzen derselben aus den vorher passend zerkleinerten Geweben, mit oder ohne Zusatz von Wasser, zuweilen auch durch blosses Auspressen, wie beim Fischthran.

Die wichtigsten Anwendungen der Fette sind die als Nahrungsmittel, als Arzneimittel, zur Darstellung von Seifen, Pflastern, Salben, Emulsionen, Lini-
 menten, zur Bereitung von Firnissen, Oelfarben, der Druckerschwärze, zur Beleuchtung und Leuchtgasbereitung.

izig-
den der
te. **Ranzigwerden der Fette.** An der Luft nehmen die Fette allmählig Sauerstoff auf, und erhalten dadurch einen unangenehmen (ranzigen) Geruch und kratzenden Geschmack. Diese Oxydation beginnt sehr bald, geht anfangs ziemlich langsam, später aber rascher vor sich, und es nehmen die Fette dadurch deutlich saure Reaction an. Durch die Gegenwart von Eiweiss, Schleim und anderen fremdartigen Materien, die sie aus den Substanzen, woraus sie erhalten werden, aufgenommen haben, wird die ranzige Zersetzung der Fette erfahrungsgemäss beschleunigt, ohne dass es entschieden wäre, ob diese Materien nur als Sauerstoff-Ueberträger, oder als Fermente wirken. Die Zersetzung

der Fette selbst, welche man Ranzigwerden nennt, ist überhaupt noch nicht genau studirt, man weiss nur, dass dabei das Glycerin zuerst angegriffen und zu flüchtigen Fettsäuren oxydirt wird, sowie dass aus den freiwerdenden Fettsäuren, namentlich der Oelsäure, durch Oxydation sich mannigfache flüchtige Säuren der Gruppe $C_nH_{2n}O_2$ bilden. Wenn Oele der Luft in sehr feinvertheiltem Zustande dargeboten werden, so kann die Sauerstoffaufnahme so energisch stattfinden, dass die Temperatur sich bis zur Entzündung steigert.

Durch Schütteln der Fette mit heissem Wasser, in welchem etwas Magnesiahydrat suspendirt ist, kann man ihnen den ranzigen Zustand wieder benehmen.

Seifen und Pflaster.

Die Glyceride mit Alkalien oder anderen basischen Oxyden in der Wärme behandelt, werden, wie schon S. 354 näher auseinandergesetzt wurde, in ganz analoger Weise zersetzt, wie die Ester ein- und zweiwerthiger Alkohole; sie zerfallen dabei in Salze der in den Glyceriden enthaltenen Säuren, und in Glycerin. So giebt Tripalmitin und Kali palmitinsaures Kalium und Glycerin, Tristearin und Natron stearinsaures Natrium und Glycerin, Triolein und Bleioxyd ölsaures Blei und Glycerin u. s. w.

Seifen u
Pflaster.

Da nun die Fette Gemenge verschiedener Glyceride sind, so kann ihre Zersetzung mit Alkalien keine anderen Producte liefern, wie Glycerin und Salzgemenge der verschiedenen in den Fetten enthaltenen Säuren. Wenn wir Rindstalg, der aus Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäuretriglycerid besteht, mit Natronlauge kochen, so erhalten wir Glycerin und ein Gemenge von stearinsäurem, palmitinsäurem und ölsaurem Natrium. Beim Kochen der Fette mit Kali- oder Natronlauge findet stets eine solche Zersetzung statt. Die Fette lösen sich dabei auf und es ist nun in der Lösung kein unzersetztes Fett mehr enthalten, sondern Glycerin und die Kalium- oder Natriumsalze der in den Fetten enthaltenen Säuren. Die Zersetzung der Fette durch kaustische Alkalien nennt man ihre Verseifung.

Die gewöhnlichen Seifen sind demnach Gemenge der Kalium- oder Natriumsalze der in den verseiften Fetten enthaltenen Säuren.

Wendet man zur Zersetzung der Fette statt kaustischer Alkalien Bleioxyd an, kocht man sie mit Bleioxyd und Wasser, so erhält man Glycerin und ein Gemenge von Bleisalzen der in den Fetten enthaltenen Säuren, welches etwas unzersetztes Fett enthält und in der Wärme weich und Knetbar ist. Diesen Vorgang nennt man Pflasterbildung und derartige Gemenge Pflaster (*Bleipflaster*, *Emplastrum plumbeum*).

Verseift
ist Zer-
setzung
Fette du
Alkalien

Seifen si
Gemenge
von Kali
oder Na-
triumsali-
der fette
Säuren.

Pflaster,
Gemenge
von Blei-
salzen
der fette
Säuren.

Je nach der Anwendung von Kali und Natron zur Verseifung der Fette unterscheidet man Kali- und Natron- oder Sodaseifen, je nach ihrer Consistenz harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Kali- un
Natron-
seifen.

Die Natronseifen oder Kernseifen sind im Allgemeinen härter als die Kaliseifen oder Schmierseifen; die Seifen sind ferner in der Regel um so weicher, je mehr ölsaure, um so härter, je mehr stearinsäure Alkalien sie enthalten. Die Natronseifen, die durch Aussalzen (s. unten) erhalten werden, die sogenannten Kernseifen, enthalten neben den fettsauren Natriumsalzen nur noch Wasser, dessen Menge sehr wechselt. Die Kali- oder Schmierseifen dagegen enthalten ausser den Kaliumsalzen auch noch Glycerin und überschüssiges Kali beigemischt.

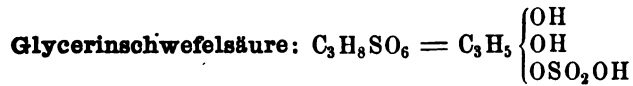
Man bereitet die Seifen, indem man die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge kocht, bis vollständige Zersetzung und vollständige Lösung eingetreten ist, und nun die Lösung, wenn Kali angewendet wurde, eindampft, wobei als Rückstand die sogenannte Schmierseife erhalten wird, oder indem man aus der Lösung die Seife durch Zusatz von Kochsalz ausscheidet. Hatte man Kalilauge zur Verseifung angewendet, so wird durch das Aussalzen: den Zusatz von Kochsalz, eine Umsetzung der Kaliseife in Natronseife und Chlorkalium bewirkt.

In den südeuropäischen Ländern, besonders im südlichen Frankreich, wo *Marseille* Hauptsitz der französischen Seifenfabrikation ist, benutzt man zur Seifenfabrikation gewöhnlich die geringeren Sorten des Olivenöls und Natronlauge, in den übrigen Ländern thierische Fette, Palmöl, Cocosnussöl und häufig Kalilauge.

Die allgemeinen Eigenschaften der Seifen sind folgende: Wenn nicht absichtlich gefärbt, sind die Seifen weiss oder grauweiss, in dünnen Scheiben durchscheinend, sie werden an der Luft nicht feucht, fühlen sich eigenthümlich fettig an, und lösen sich in Alkohol und Wasser auf, damit schäumende Lösungen bildend. Durch viel Wasser werden sie in saure sich niederschlagende Salze und gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Kochsalz und andere lösliche Salze der Alkalien scheiden die Seifen aus ihren Lösungen wieder aus (Aussalzen). Durch Magnesiumsalze, Calciumsalze oder hartes Wasser (solches, welches viel Calciumsalze enthält) entstehen in den Seifenlösungen weisse Niederschläge, Verbindungen des Calciums oder Magnesiums mit den fetten Säuren und darauf gründet sich die in den Haushaltungen wohlbekannte Thatsache, dass sich hartes Wasser zum Waschen nicht eignet. Die Wirkung der Seife beim Waschen beruht auf der Zersetzung der Seifen durch Wasser, indem das dabei freiwerdende Alkali die Unreinigkeiten leicht wegnimmt, und andererseits die sich abscheidenden sauren fettsauren Salze Fett aufzunehmen vermögen.

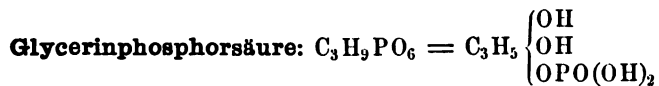
Aethersäuren des Glycerins.

Als solche erscheinen nachstehende Glycerinderivate:



Farb- und geruchlose, sehr saure Flüssigkeit, die sehr leicht in Glycerin und Schwefelsäure zerfällt, sich als starke Säure verhält und mit Metallen die glycerinschwefelsauren Salze bildet. Dieselben enthalten 1 Atom einwerthigen Metalls, die Säure ist mithin einbasisch. Auch die Salze, alle in Wasser löslich, sind meist leicht zersetzbar.

Man erhält die Glycerinschwefelsäure durch Vermischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Calcium, filtrirt und bringt das Calciumsalz zur Krystallisation. Zur Gewinnung der freien Säure wird die wässrige Lösung des Calciumsalzes durch Oxalsäure zerlegt.

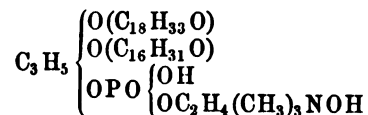


Zähe syrupartige Masse von sehr saurem Geschmack. Zerfällt schon in gelinder Wärme in Glycerin und Phosphorsäure. Die Säure ist, wie sich schon aus ihrer Formel ergibt, zweibasisch und liefert krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Salze. Das Calciumsalz ist dadurch ausgezeichnet, dass es aus der kalt gesättigten Lösung beim Erhitzen in perlmutterglänzenden Blättchen herausfällt.

Glycerinphosphorsäure wird durch Einwirkung von Metaphosphorsäure auf Glycerin erhalten. In eigenthümlichen, nur zum Theile gekannten Verbindungsformen ist sie im Eidotter, im Gehirn und Nervengewebe, in der Galle und in den Blutkörperchen enthalten. Ein näher gekanntes Glycerinphosphorsäurederivat ist das

Lecithin: $C_{49}H_{84}NPO_9$. Undeutlich krystallinische, wachsähliche Masse, leicht schmelzbar, in Wasser wie Stärke aufquellend, ohne sich darin zu lösen, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich, fängt Feuer und hinterlässt phosphorsäurehaltige Kohle. Verbindet sich mit Platinchlorid und mit Säuren. Kocht man seine weingeistige Lösung für sich, besser aber noch mit Säuren oder mit Basen, so zerfällt es in Neurin (vergl. S. 258), Glycerinphosphorsäure und fette Säuren: Stearin-, Palmitin- und Oelsäure. Man kann demgemäss das Lecithin als das Neurinsalz einer Glycerinphosphorsäure betrachten, in welcher 2 Atome extraradicalen (dem Alkoholreste zugehörigen) Wasserstoffs durch die Radicale fetter Säuren substituirt sind. Unter der Voraussetzung, dass die letzteren Palmitinsäure und Oelsäure

sind, kann man die rationelle Formel des Lecithin folgendermaassen schreiben:



Sehr wahrscheinlich existiren verschiedene Lecithine, je nach den bei ihrer Bildung concurrirenden fetten Säuren.

Man stellt das Lecithin am Zweckmässigsten aus dem Eidotter dar, welchen man mit Aetherweingeist extrahirt. Man erwärmt den Auszug zur Verjagung des Aethers, scheidet durch Alkoholzusatz die gelösten Fette ab, und fällt das Filtrat mit Platinchlorid, wodurch sich das Platindoppelsalz als gelbes Pulver abscheidet. Durch Zersetzung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff erhält man salzsaures Lecithin, welches man mit Silberoxyd zerlegt. Das gelöste Silber wird durch Schwefelwasserstoff entfernt.

Protagon.

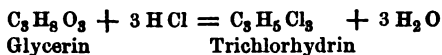
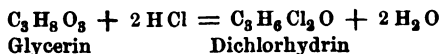
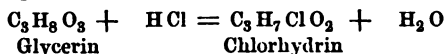
Protagon, ein aus dem Gehirn dargestellter Körper, scheint ein Gemenge von Lecithin und einer phosphorfreien Verbindung, Cerebrin: $C_{17}H_{33}NO_3$, zu sein.

Haloidäther des Glycerins.

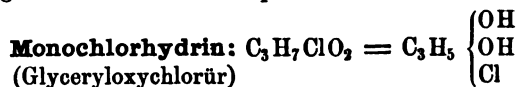
Glycerin
und Wasser-
stoffsäuren.

Das Glycerin verbindet sich mit Wasserstoffsäuren unter Abscheidung von 1, 2 und 3 Mol. Wasser. Diese Verbindungen sind theils als wahre Haloidäther, theils als Oxychloride, -bromide und -jodide aufzufassen (Chlorhydrine).

Ihre Entstehung versinnlichen folgende Formelgleichungen:



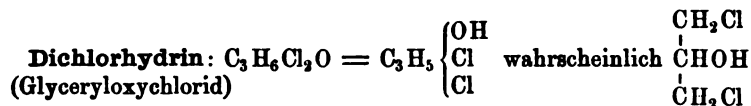
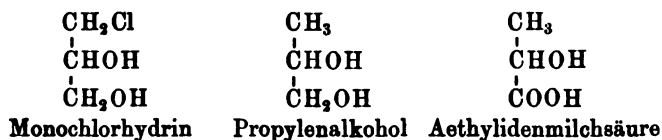
Wenngleich dieses Schema die allgemeine Bildungsweise der Chlorhydrine übersichtlich erläutert, so ist doch zu constatiren, dass man zwar wohl Mono- und Dichlorhydrin durch directe Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Glycerin erhält, dagegen aber Trichlorhydrin auf diese Weise bisher nicht dargestellt, sondern das Product des englischer wirkenden Phosphorchlorides ist.



Monochlor-
hydrin.

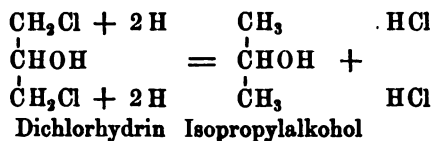
bildet sich, wenn Glycerin mit Salzsäuregas gesättigt, längere Zeit auf 100° erhitzt wird, aber auch durch directe Vereinigung von Allylalkohol

nit unterchloriger Säure: $C_3H_6O + HClO = C_3H_7ClO_2$. Neutrale, ätherartig riechende, bei 227° siedende ölarartige Flüssigkeit. In Wasser, Alkohol und Aether löslich. Geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Propylenalkohol über. Da der Propylenalkohol ein zur Hälfte primärer, zur Hälfte secundärer bivalenter Alkohol ist, und bei der Oxydation Aethylidenmilchsäure liefert, so erläutert dieses Verhalten einerseits die Structur des Monochlorhydrins, andererseits jene des Glycerins selbst:



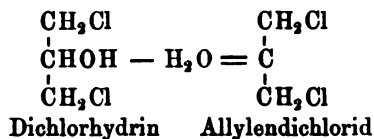
ildet sich, wenn Glycerin mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure behandelt wird. Leichter erhält man es durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerin, weiterhin, indem man ein Gemisch von Glycerin und Eisessig mit Salzsäuregas sättigt und auf 100° erwärmt, so-
lann destillirt, mit Wasser und Natriumcarbonat wäscht, und endlich lurch fractionirte Destillation reinigt. Am Leichtesten erhält man reines onstant siedendes Dichlorhydrin, indem man Epichlorhydrin (s. w. u.) mit Salzsäure behandelt und hierauf destillirt.

Bei 178° siedende, ätherisch riechende ölige Flüssigkeit. Behandelt man Dichlorhydrin mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so geht es in Isopropylalkohol (vergl. S. 129) über, welcher, wie man weiss, bei der Oxydation Aceton liefert. Dies kann ebenfalls als ein Grund für die adoptirte Structur des Glycerins und Dichlorhydrins betrachtet werden.



Mit Brom behandelt, liefert es Dichlordibromaceton, welches sich durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Aceton verwandelt; dieselbe Reduction findet bei der Behandlung des Dichlordibromacetons durch Jodwasserstoff statt.

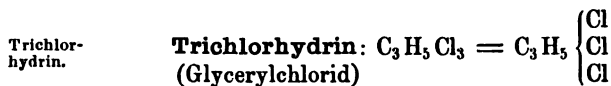
Durch Phosphorsäureanhydrid wird dem Dichlorhydrin 1 Mol. Wasser entzogen und es entsteht Allylendichlorid:



364 Dreiwerthige Alkohole und ihre Derivate.

bei 109° siedende Flüssigkeit von 1.23 specif. Gew. bei 27.8°. Das Allylendichlorid ist isomer mit Dichlordiglycid und mit Epidichlorhydrin.

Bei der Behandlung mit Natrium liefert es Chlornatrium und Allylalkohol.



entsteht, wenn Mono- und Dichlorhydrin mit Phosphorchlorid destillirt werden.

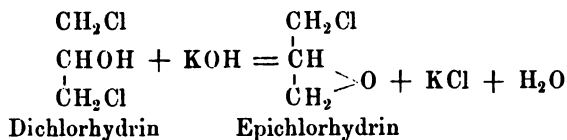
Bei 155° siedende, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser sich in Glycerin zurückverwandeln lässt.

Bromhydrine. Die **Bromhydrine** entstehen in ganz analoger Weise wie die Chlorhydrine, durch Einwirkung von Bromwasserstoff oder Phosphorbromid auf Glycerin. **Mono-** und **Dibromhydrin** sind Flüssigkeiten, von denen erstere bei 180°, letztere bei 219° siedet. **Tribromhydrin**, auch bei der directen Einwirkung von Brom auf Allylbromid oder Jodid gebildet, stellt farblose glänzende Prismen dar, die bei + 16° schmelzen und bei 219° bis 220° sieden. Geht beim Erhitzen mit Cyankalium und Alkohol in Tricyanhydrin über.

Sowie für das Glycerin selbst, sind auch für die Chlorhydrine mehrfache Isomerien theoretisch möglich. In der That sind isomere Trichlor- und Dichlorhydrine nachgewiesen und auf verschiedene Weise gewonnen. Ueber ihre Structur fehlt es aber an sicheren Anhaltspunkten. Bemerkenswerth aber ist es, dass nur das aus Glycerin dargestellte Trichlorhydrin sich in Glycerin zurückverwandeln lässt, seine auf anderen Wegen dargestellten Isomeren aber nicht.

Glycide. Die Chlor- und Bromhydrine verlieren unter gewissen Bedingungen, namentlich bei der Behandlung mit Alkalien, Chlor- oder Bromwasserstoffsäure und gehen in Verbindungen über, welche als Glycide bezeichnet werden. Derartige Verbindungen sind:

Epichlorhydrin: C_3H_5ClO . Man erhält diese Verbindung, indem man auf Dichlorhydrin Kali- oder Natronhydrat einwirken lässt:



Man kann Epichlorhydrin als Aethylenoxyd betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Monochlormethyl: CH_2Cl , vertreten ist.

Epichlorhydrin. Farblose, bei 119° siedende, dem Chloroform sehr ähnlich riechende Flüssigkeit, welche sich mit Salzsäure unter Wärmeentwicklung wieder in Dichlorhydrin zurückverwandelt. Bei der Einwirkung von saurem

schwefligsaurem Natrium liefert es eine Sulfonsäure: Chlormethyl-
äthionsäure: $C_3H_7ClSO_4$.

Durch Kochen mit Cyankalium verwandelt sich Epichlorhydrin in

Epicyanhydrin: $\begin{array}{c} CH_2CN \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{array} > O$, und dieses liefert beim Kochen mit her rauchender Salzsäure

Epicyan-
hydrin.

Epihydrincarbonensäure: $\begin{array}{c} CH_2COOH \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{array} > O$, eine krystallisirbare Säure,

Epihydrin-
carbon-
säure.

welche mit Jodwasserstoff behandelt, normale Buttersäure liefert, was
der Zugrundelegung der obigen Formeln für Glycerin und Epichlor-
hydrin leicht verständlich ist.

Dichlorglycid: $C_3H_4Cl_2$. Eine bei der Behandlung des Trichlor-
hydrins mit Alkalien resultirende Verbindung, welche sich durch Salz-
säure ebenfalls in Trichlorhydrin zurückverwandelt. Beim Kochen mit
der absolut alkoholischen Lösung von Cyankalium und nachherige Be-
handlung mit Kalilauge entstehen aus dem Dichlorglycid Oxycrotonsäure
und Tricarballoleinsäure (vergl. S. 293 u. 345).

Dichlor-
glycid.

Mercaptane (Sulphydrine) des Glycerins.

Die Mercaptane sind bekanntlich Verbindungen, die man als Alkohole
betrachten kann, deren Wasserrest OH durch den Schwefelwasserstoffrest
SH ersetzt ist. Da aber in dem dreiwertigen Glycerin drei Wasser-
reste enthalten sind, so sind Verbindungen theoretisch möglich, in welchen
alle drei, oder nur zwei oder endlich nur ein Wasserrest in dieser Weise
substituirt erscheinen. Diese Verbindungen sind alle dargestellt und
erhalten, wenn man die verschiedenen Chlorhydrine mit einer
Lösung von Kaliumhydrosulfid in Weingeist behandelt.

Glyceryltrisulphydrat. Trisulphydrin: $C_3H_5 \begin{array}{l} \{ SH \\ SH \\ SH \end{array}$

Glyceryl-
trisulphy-
drat.

Farblose, unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von 1.39 specif.
Gewicht. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol.

Mit Metallen giebt es den Mercaptiden analoge Niederschläge, in
welchen die 3 Atome extraradicalen Wasserstoffs durch Metalle ersetzt
sind. Es sind amorphe, zum Theil gefärbte Niederschläge.

Man erhält das Glyceryltrisulphydrat durch Einwirkung von Kaliumsulfhy-
drat (in alkoholischer Lösung) auf Trichlorhydrin.

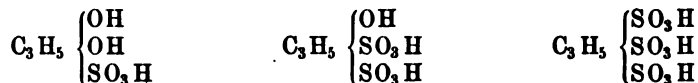
Glyceryldisulfhydrat. **Glyceryldisulfhydrat; Disulfhydrin:** $C_3H_5 \begin{cases} OH \\ SH \\ SH \end{cases}$. Farblose, sehr zähe Flüssigkeit von 1.34 specif. Gewicht, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol. Mit Metallsalzen giebt diese Verbindung amorphe Niederschläge, welche 2 Atome Metall enthalten. Man erhält es durch Behandlung des Dichlorhydrins mit Kaliumsulfhydrat.

Glycerylmonosulfhydrat. **Glycerylmonosulfhydrat; Sulfhydrin:** $C_3H_5 \begin{cases} OH \\ OH \\ SH \end{cases}$. Farblose, zähe Flüssigkeit von 1.29 specif. Gewicht, von namentlich in der Wärme unangenehmem Geruch, wenig löslich in Wasser, nicht in Aether, leicht löslich in Weingeist. Mit den Metallsalzen bildet es in Wasser meist unlösliche Niederschläge, die 1 Atom Metall enthalten. Man erhält es in analoger Weise wie die beiden obigen Verbindungen durch Behandlung von Chlorhydrin mit Kaliumsulfhydrat.

Glycerinsulfonsäuren.

Glycerinsulfonsäuren.

Es sind drei Sulfonsäuren des Glycerins angenommen, nämlich:



Glycerinmonosulfonsäure Glycerindisulfonsäure Glycerintrisulfonsäure

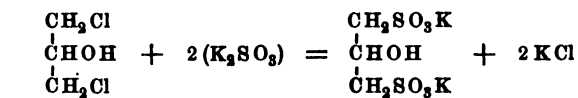
Von diesen Säuren sind jedoch nur die beiden ersteren genauer bekannt.

Glycerinmonosulfonsäure.

Glycerinmonosulfonsäure erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerinmonosulfhydrat, wobei die Gruppe (SH) durch Oxydation in SO_2 (OH) übergeht. Sie stellt einen zerflüsslichen stark sauren Syrup dar und ist einbasisch. Ihre Salze sind in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten.

Glycerindisulfonsäure.

Glycerindisulfonsäure dagegen erhält man leicht bei der Einwirkung von Dichlorhydrin auf neutrales schwefligsaures Kalium, nach der Formelgleichung:



Dichlorhydrin Schwefligsaures Kalium Glycerindisulfonsaures Kalium Chlorkalium

Aus dem Bleisalze der Säure erhält man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff die freie Säure als einen unkrystallisirbaren Syrup; sie ist eine starke zweibasische Säure, welche schön krystallisirende Salze

liefert. Sie wird weder von Salpetersäure, noch von Kalilauge angegriffen, zerfällt aber beim Erhitzen mit Aetzkali in Glycerin und schwefligsaures Kalium.

Glycerintrisulfonsäure bildet sich in analoger Weise bei der Behandlung von Trichlorhydrin (Glycerylchlorür) mit schwefligsaurem Kalium, ist aber noch nicht näher studirt. Glycerintrisulfonsäure.

Ammoniakderivate des Glycerins sind zwar einige angenommen, aber kaum näher gekannt. Wir übergehen sie daher.

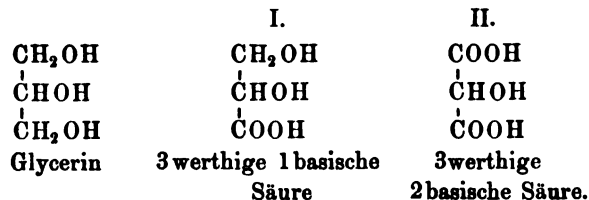
Polyglycerylalkohole. So wie das Aethylen ist auch das Glyceryl als mehrwerthiges Alkoholradical durch die Eigenschaft charakterisirt, sich in Verbindungen anzuheften, und den Polyäthylalkoholen entsprechende Verbindungen zu liefern. Bekanntlich erhält man die Polyäthylalkohole durch directe Vereinigung von Aethylenalkohol und Aethylenoxyd, sowie auch beim Erwärmen von Aethylenalkohol mit Aethylenoxybromür. Polyglycerinalkohole.

Die Polyglycerylalkohole erhält man in analoger Weise bei der Behandlung von Glycerin mit Monochlorhydrin. Sie entstehen übrigens auch beim Erhitzen des Glycerins allein bis zur beginnenden Zersetzung. Bis nun sind ein Di- und ein Triglycerylalkohol dargestellt.

Es sind syrupdicke, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leichter lösliche Flüssigkeiten. Sie destilliren im luftverdünnten Raume unzersetzt.

Dem Glycerin entsprechende Säuren.

Den einwerthigen primären Alkoholen entspricht je eine einwerthige einbasische Säure, welche durch die Oxydation der Atomgruppe CH_2OH zu COOH entsteht. Den zweiwerthigen Alkoholen dagegen entsprechen, sofern sie primäre sind, je zwei Säuren: eine zweiwerthige einbasische Säure, und eine zweiwerthige zweibasische. Wenn wir für das Glycerin die Structurformel, die wir in Vorstehendem stets gebrauchten, adoptiren, so müssen auch diesem dreiwertigen Alkohol zwei Säuren entsprechen, eine dreiwertige einbasische, welche durch Verwandlung einer Atomgruppe CH_2OH in COOH entsteht, und eine dreiwertige zweibasische, welche sich bilden muss, wenn auch die zweite vorhandene Atomgruppe CH_2OH in Carboxyl übergeht:



Die erste dieser Säuren, die Glycerinsäure, ist bekannt, und durch directe Oxydation des Glycerins darstellbar. Eine Säure der Formel II. ist die S. 327 beschriebene Oxymalonsäure (Tartronsäure); es ist aber die Darstellung dieser Säure aus dem Glycerin nicht gelungen, so dass es dahingestellt bleiben muss, ob sie wirklich in so naher Beziehung zum Glycerin steht, wie es ihre Formel erwarten lässt. Würde dem Glycerin

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$
 die Strukturformel zukommen, dieser Alkohol demgemäss

die Atomgruppe CH_2OH nur einmal enthalten, so wäre es erklärt, warum aus dem Glycerin nur eine dreiwertige einbasische Säure erhalten werden kann.

Glycerinsäure.



Glycerin-
säure.

Farblose, syrupdicke Flüssigkeit, welche bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zersetzt kohlen saure Salze unter Aufbrausen, und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Mit Wasser und Alkohol mischt sie sich in allen Verhältnissen. Bis auf 140°C . erhitzt, verwandelt sie sich in eine bräunliche, gummiähnliche Masse. Noch stärker erhitzt, liefert sie Brenztrauben- und Brenzweinsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure. Wird sie aber mit concentrirter Kalilauge gekocht, so liefert sie Milchsäure, Oxalsäure und Ameisensäure. Durch die Einwirkung von Jodphosphor entsteht daraus Betajodpropionsäure. Phosphoroxchlorid erzeugt Betachlorpropionsäure.

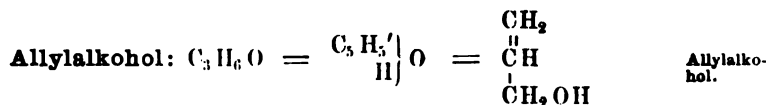
Die Glycerinsäure liefert mit 1 Atom Metall neutrale Salze, welche meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind.

Darstellung.

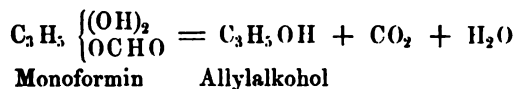
Bildung und Darstellung. Sie wird neben Oxalsäure als Oxydationsproduct des Glycerins durch Salpetersäure erhalten, und bildet sich wahrscheinlich auch bei der Oxydation des Glycerins vermittelst Platinmohr. Ausserdem entsteht sie auch bei der freiwilligen Zersetzung des Nitroglycerins.

Allylverbindungen.

Wie bereits Eingangs dieses Abschnittes erwähnt, tritt die in dem Glycerin und seinen Derivaten dreiverthig fungirende, und dann als Glyceryl oder auch wohl Propenyl bezeichnete Atomgruppe C_3H_5''' unter bestimmten Verhältnissen einwerthig auf und führt dann den Namen Allyl, C_3H_5' . Es sind gewisse Umsetzungen des Glycerins selbst und seiner Derivate, aus denen die Allylverbindungen hervorgehen, wie wir bei dem Glycerin mehrfach anzuführen Gelegenheit hatten. Diese nahe Beziehung der Allylverbindungen zum Glycerin möge es rechtfertigen, dass wir sie an das Glycerin und seine Derivate anreihen.



Wenn ein Gemisch von 4 Thln. Glycerin und 1 Thl. krystallisirter Oxalsäure der Destillation unterworfen wird, so entweicht Kohlensäure und verdünnte Ameisensäure; wenn die Temperatur über 100° gestiegen ist und man fortfährt zu erhitzen, so geht neben anderen Producten Allylalkohol über. Bei diesem Vorgange bildet sich zuerst Monoformin, welches bei stärkerem Erhitzen in Allylalkohol, Kohlensäure und Wasser zerfällt:



Zur Reinigung des Allylalkohols rectificirt man den zwischen 195° bis 260° übergegangenen Antheil des Destillates, versetzt das Rectificat mit Kaliumcarbonat, wobei sich der Allylalkohol ölförmig abscheidet, behandelt mit Aetzkali, und destillirt dann zur völligen Entwässerung über wasserfreien Baryt.

Auch durch Einwirkung von Natrium auf Dichlorhydrin wird Allylalkohol erhalten. Derselbe ist endlich im rohen Holzgeist in geringer Menge enthalten und kann daraus rein dargestellt werden.

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit von 0.858 specif. Gewicht bei 0° . Siedet bei 96° bis 97° und erstarrt bei -50° . Mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, wird aber aus der Lösung durch Salze abgeschieden. Geht durch Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* in normalen Propylalkohol über. Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure etwas Acrolein, Ameisensäure und Kohlensäure; bei der Oxydation mit Salpetersäure Ameisensäure und Oxalsäure. Verbindet sich direct mit 1 Mol. Chlor und Brom. Unterchlorige Säure wirkt oxydirend und führt einen kleinen Theil in Monochlorhydrin über.

Beim Erhitzen mit Aetzkali bis auf 155° liefert der Allylalkohol Propylalkohol, Aethylalkohol, Ameisensäure, und andere nicht studirte Producte.

Derivate des Allylalkohols.

Der Allylalkohol liefert alle jene Derivate, welche man bei anderen einwerthigen Alkoholen erhält. Wir führen von ihnen nachstehende besonders auf:

- Allyläther:** $C_6H_{10}O = \left. \begin{matrix} C_3H_5' \\ C_3H_5' \end{matrix} \right\} O$.
- Farblose, in Wasser unlösliche, bei 82° siedende Flüssigkeit. Scheint im rohen Knoblauchöle enthalten zu sein, und bildet sich bei der Einwirkung von Allyljodid auf Silberoxyd, oder auch wohl auf Kaliumallylat.
- Salpetersaures Allyl:** $\left. \begin{matrix} C_3H_5' \\ NO_2 \end{matrix} \right\} O$.
- Farblose, bewegliche, bei 106° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Specif. Gew. 1·09 bei + 10°. Entsteht leicht bei der Einwirkung von Allylbromid auf Silbernitrat.
- Ameisensaures Allyl:** $\left. \begin{matrix} CHO' \\ C_3H_5' \end{matrix} \right\} O$.
- Scharf riechende Flüssigkeit von 0·932 specif. Gew. bei + 17·5°, bei 81 bis 83°C. siedend. Tritt als Nebenproduct bei der Darstellung des Allylalkohols aus Oxalsäure und Glycerin auf.
- Essigsaures Allyl:** $\left. \begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_3H_5' \end{matrix} \right\} O$, bei 98 bis 100° siedende Flüssigkeit.
- Oxalsaures Allyl:** $\left. \begin{matrix} C_2O_2'' \\ (C_3H_5')_2 \end{matrix} \right\} O_2$.
- Farbloses Oel von 1·055 specif. Gew. bei 15·5°, bei 206 bis 207° siedend. Liefert bei der Behandlung mit Ammoniakgas Allylalkohol und Oxamid.
- Allylchlorid:** C_3H_5Cl , entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure oder von Phosphorchlorür auf Allylalkohol. Farblose Flüssigkeit von 0·9547 specif. Gew. bei + 46 bis 47° siedend.
- Allylbromid:** C_3H_5Br , in analoger Weise dargestellt, bei 70 bis 71° siedende Flüssigkeit. Geht durch Bindung von 2 Atomen Brom in Glycerylbromid, $C_3H_5'''Br_2$, über.
- Allyljodid:** C_3H_5J , wird am Leichtesten durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin erhalten.

Farblose, eigenthümlich lauchartig riechende Flüssigkeit von 1.789 specif. Gew. bei 101° siedend. Seine alkoholische Lösung mit Quecksilber geschüttelt, liefert Quecksilberallyljodid, C_3H_5HgJ , farblose glänzende Blättchen. Durch Jodwasserstoff wird das Allyljodid in Isopropyljodid verwandelt. $C_3H_5J + 2HJ = C_3H_7J + 2J$.

Wird am Zweckmässigsten in der Weise dargestellt, dass man 10 Thle. Jod in eine Retorte bringt, 15 Thle. Glycerin hinzufügt, und dann allmähig 6 Thle. Phosphor zusetzt. Nachdem die oft sehr stürmische Reaction vorüber ist, wird abdestillirt, das Destillat durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von freiem Jod befreit, mit Wasser gewaschen und nach dem Entwässern rectificirt.

Allylmercaptan, Allylhydrothioäther: C_3H_5SH oder $\left. \begin{array}{l} C_3H_5' \\ H \end{array} \right\} S$,

Allylmercaptan

bildet sich bei der Einwirkung von Allyljodid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrothioäther.

Dem Aethylmercaptan sehr ähnlich riechende, bei 90° siedende Flüssigkeit. Verhält sich gegen Quecksilberoxyd wie alle übrigen Mercaptane. Das Allylmercaptid stellt perlmutterglänzende Schuppen dar.

Allylsulfid. (Knoblauchöl): $\left. \begin{array}{l} C_3H_5' \\ C_3H_5' \end{array} \right\} S$.

Allylsulfid ist Hauptbestandtheil des Knoblauchöles.

Allylsulfid bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Knoblauchöles, welches man durch Destillation von Knoblauch (den Zwiebeln von *Allium sativum*) mit Wasser erhält. Ist ausserdem in dem aus den Blättern von *Alliaria officinalis* gewonnenen ätherischen Oele, sowie in anderen *Cruciferen* enthalten.

Farbloses, widerlich lauchartig (nach Knoblauch) riechendes gelbes Oel, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, bei 140° siedend. Verbindet sich mit salpetersaurem Silber zu einer krystallisirenden Doppelverbindung.

Man erhält Allylsulfid rein durch wiederholte Rectification des Knoblauchöles, zuletzt über Kalium, künstlich durch Einwirkung von Allyljodid auf eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium.

Allylamin: $\left. \begin{array}{l} C_3H_5' \\ H \\ H \end{array} \right\} N$, eine bei 58° siedende alkalisch reagirende Flüssigkeit, entsteht bei der Behandlung von Allylsenföhl (s. w. unten) mit Zink und Salzsäure.

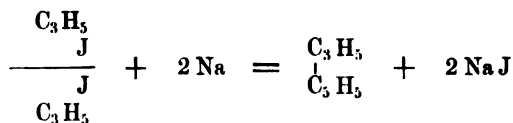
Allylamin

Flüssigkeit, entsteht bei der Behandlung von Allylsenföhl (s. w. unten) mit Zink und Salzsäure.

Auch gemischte Aether (Methyl- und Aethylallyläther) und Ammoniumbasen des Allyls, sowie Arsenallylverbindungen sind dargestellt.

Diallylverbindungen.

Behandelt man Allyljodid mit Natrium, so erhält man nach dem Schema:



Diallyl. **Diallyl:** C_6H_{10} wahrscheinlich $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array}$ als eine stechend riechende,

bei $+ 59^\circ$ siedende Flüssigkeit. Derselbe Kohlenwasserstoff bildet sich bei der Behandlung von Allylbromid mit fein zertheiltem Silber, und von Jodallylquecksilber mit einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl.

Vereinigt sich mit Brom und Jod zu Diallyltetrabromid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$, und Diallyltetrajodid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{J}_4$, beides feste Körper, giebt mit salpetriger Säure Diallylnitrat, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_4$, ebenfalls krystallisirbar und mit unterchloriger Säure

Diallylchlorhydrin. **Diallylchlorhydrin:** $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{HClO})_2 = \text{C}_6\text{H}_{10} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right.$, farblose, dicke, zähe Flüssigkeit von erfrischem Geruch, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Specif. Gew. bei $+ 7^\circ$ 1.4. Lässt sich nicht destilliren.

Insoferne das Diallyl sich direct mit 4 At. Brom, Jod u. s. w. vereinigt, bei diesen Reactionen demnach als vierwerthiges Radical erscheint, muss man annehmen, dass im Momente der Einwirkung die doppelte Bindung der Atome in die einfache übergeht, wodurch vier Valenzen frei werden müssen.

Behandelt man Diallyl mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 100° im zugeschmolzenen Rohre, so erhält man Diallyljodwasserstoff: $\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot 2\text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{J}_2$, welcher mit Natrium behandelt Hexylen liefert, mit essigsäurem Silber aber Diallyldiacetat, welches bei Behandlung mit Kali

Pseudo-hexylglycol. **Pseudo-hexylglycol:** $\text{C}_6\text{H}_{10} \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right.$ liefert. Farbloser, dicker Syrup, von 0.9638 specif. Gew. bei 0, bei 212 bis 215° siedend, löslich in Wasser, Weingeist und Aether.

Durch weingeistige Kalilösung wird der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot 2\text{HJ}$ die Hälfte des Jodwasserstoffes entzogen, und man erhält so die Verbindungen: $\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{HJ}$, einfach essigsäures Diallyl: $\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, und Diallylmonohydrat: $\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{11}(\text{OH})$.

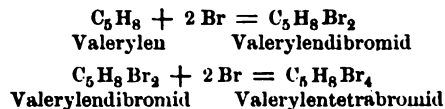
Vierter Abschnitt.

Polyvalente Alkohole und ihre Derivate.

Vierwerthige Alkohole.

Eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel: $C_n H_{2n-2}$, stellt ungesättigte Molecüle dar, die nach gewissen Reactionen vierwerthig erscheinen und vierwerthige Alkohole liefern könnten. Es sind Gase oder sehr flüchtige Flüssigkeiten. Man kennt sie im freien Zustande und in manchen Verbindungen, aber ihre Alkohole sind noch wenig bekannt.

Behandelt man diese Kohlenwasserstoffe mit Brom, so nehmen sie durch einfache Addition 2 At. Brom auf, und verwandeln sich in Dibromide. Diese aber stellen noch keine gesättigten Molecüle dar, sondern vermögen sich mit noch weiteren zwei Atomen Brom zu Tetrabromiden zu vereinigen, z. B.:



Den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe gegenüber (diese in Folge doppelter Bildung als gesättigte Molecüle gedacht) erscheinen diese Kohlenwasserstoffe zweiwerthig, den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe gegenüber, von denen sie endgültig abzuleiten sind, vierwerthig. Es ist klar, dass diese wechselnde Werthigkeit nur in der Art der Atomverkettung und in dem Uebergange partiell doppelter Bindung der Kohlenstoffatome in einfache ihre Erklärung finden kann; gleichwohl aber sind diese Kohlenwasserstoffe noch nicht so genau studirt, um ihre Con-

stitution nur mit einiger Sicherheit deuten zu können. Der Interessanteste dieser Kohlenwasserstoffe ist das

Acetylen.

Acetylen: C_2H_2 . Farbloses, widrig riechendes Gas von 0.92 specif. Gewicht, nicht coërcibel, ziemlich löslich in Wasser, entzündet mit leuchtender russender Flamme brennend. Von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung wird es unter Abscheidung eines rothen Niederschlages aufgenommen, der beim Erwärmen auf $120^{\circ}C$. explodirt und, mit Salzsäure übergossen, reines Acetylen gas entwickelt. Auch mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es einen weissen, beim Erwärmen explodirenden Niederschlag. Diese Niederschläge sind Metallverbindungen von eigenthümlicher, jedoch noch nicht mit voller Sicherheit festgestellter Zusammensetzung. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird das Acetylen in Aethylen verwandelt. Mit Chlor gemischt und dem Lichte ausgesetzt, explodirt es unter Abscheidung von Kohle; unter gewissen Bedingungen aber vereinigt es sich damit zu einer öligen Flüssigkeit $C_2H_2Cl_2$, Acetylendichlorid. Auch mit Brom verbindet es sich zu Acetylendi- und Acetylentetrabromid: $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$, mit Jod giebt es festes, farbloses Acetylendiiodid: $C_2H_2J_2$. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf unter Bildung von Acetylen Schwefelsäure, welche mit Baryt ein lösliches, krystallisirbares Salz liefert.

eigenthümliche Metallverbindungen.

Bildung.

Die Bildungsweisen des Acetylens sind mannigfache. Acetylen bildet sich, wenn zahlreiche organische Verbindungen, wie Aether, Alkohol, Aldehyd, Chloroform, Methan, Aethylen, einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden, und wenn Kohlenstoffcalcium mit Wasser zusammengebracht wird. Man erhält es ferner bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$, oder auch auf Monobromäthylenbromid, $C_2H_3BrBr_2$. Acetylen bildet sich auch, wenn man kräftige Funken eines Inductionsapparates durch Sumpfgas schlagen lässt. Ganz besonders interessant aber als bisher einziges derartiges Beispiel ist die directe Bildung des Acetylens aus Kohle und Wasserstoffgas. Man erhält nämlich Acetylen, wenn der elektrische Flammenbogen aus Gaskohlespitzen im Wasserstoffgase erzeugt wird. Im Leuchtgase sind stets geringe Mengen von Acetylen enthalten.

Kann direct aus Kohle und Wasserstoffgas dargestellt werden.

Weitere derartige Kohlenwasserstoffe sind:

Allylen.

Allylen: C_3H_4 . Ist in verschiedenen Isomeren bekannt. Ein durch Erhitzen von Propylendibromid mit weingeistiger Kalilösung erhaltenes giebt mit einer alkalischen Kupferchlorlösung eine zeisigrüne Kupferverbindung, und mit ammoniakalischem Silber einen weissen Niederschlag von Allylensilber, C_3H_3Ag . Beide Niederschläge sind explosiv und werden durch Säuren unter Freiwerden von Allylen zersetzt. Ein Silberlösungen nicht fällendes Allylen entsteht bei der Elektrolyse der Itaconsäure, während Mesaconsäure und Citraconsäure bei der Elektrolyse silberfällendes Allylen liefern.

Crotonylen: C_4H_6 . Auch von diesem Kohlenwasserstoff scheinen verschiedene isomere Modificationen zu existiren. Kohlenwasserstoffe dieser Formel werden erhalten: durch Erhitzen gleicher Volumina Aethylen- und Acetylgas, durch Compression des Leuchtgases, durch Behandlung von Monobrombutylen mit alkoholischer Kalilösung, durch Zersetzung des bromangelicasauren Kaliums, endlich durch Reduction von Erythrit durch Ameisensäure. Die Crotonylene stellen leichtflüchtige, stechend richende Flüssigkeiten dar, welche sich mit 4 At. Brom verbinden, aber ammoniakalische Kupfer- und Silberlösungen nicht fällen. Bei der Reduction des Erythrits durch Ameisensäure entsteht ausserdem das wenig studirte

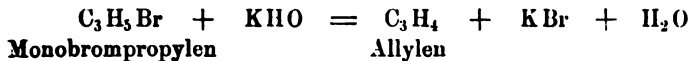
Crotonylenbihydrat: $C_4H_6(OH)_2$, eine dickliche, bei 199 bis 200° siedende Flüssigkeit. Es fixirt direct Brom und liefert ein bei 202 bis 203° siedendes Diacetat.

Valerylen: C_5H_8 , bei + 45° siedende Flüssigkeit.

Hexylen: C_6H_{10} , bei + 75 bis 80° siedende Flüssigkeit.

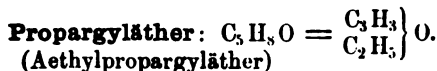
Mit Hexylen isomer ist der durch Einwirkung von Natrium auf Allyljodid erhaltene Kohlenwasserstoff Diallyl.

Die vorzüglichste Bildungsweise dieser Kohlenwasserstoffe ist die Behandlung der einfach gebromten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe mit alkoholischer Kalilösung; z. B.:



Propargylverbindungen.

Diese merkwürdigen Verbindungen stehen in sehr naher Beziehung eines- theils zu den Allyl- und anderentheils zu den Allylenverbindungen. Es muss in ihnen die Atomgruppe C_3H_3 angenommen werden, ihrer Zusammensetzung nach Allylen — 1 At. H. Der Ausgangspunkt der Propargylverbindungen ist der



Derselbe bildet sich, wenn man Allylendibromid, oder auch wohl Tribromhydrin mit alkoholischer Kalilösung kocht, ebenso aber auch beim Erhitzen von Monobromäthylallyläther mit alkoholischer Kalilösung.

Bei 80 bis 81° siedendes Liquidum von 0·83 specif. Gew. bei + 7°, mit Wasser mischbar, welches wie Allylen in ammoniakalischen Kupfer- und Silberlösungen Niederschläge erzeugt.

Die Silberverbindung: $\left. \begin{matrix} C_3H_3Ag \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} O$, ist ein dem Allylsilber ähnliches weisses, beim Erhitzen verpuffendes Pulver.

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Monobrommethyläther, und Monobromamylallyläther sind Methyl- und Amylpropargyläther: $(CH_3)(C_3H_3)O$ und $(C_5H_{11})(C_3H_3)O$, dargestellt.

Behandelt man Monobromallylalkohol, $C_3H_4Br(OH)$, mit Kalilauge in Kochhitze, so erhält man

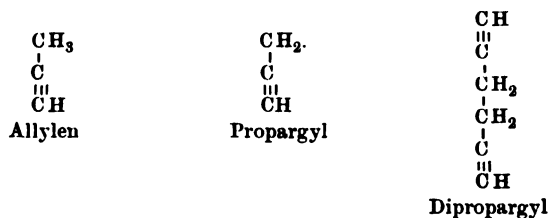
Propargylalkohol: $\left. \begin{matrix} C_3H_3 \\ H \end{matrix} \right\} O$, eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruche, von 0.9628 specif. Gew., bei $+ 21^\circ$ bei 111 bis 115° siedend, löslich in Wasser. Zeigt die Eigenschaften der Alkohole, der lückenhaften Verbindungen und jene der Allylenverbindungen insbesondere. Liefert mit ammoniakalischer Kupferlösung einen zeisiggelben, mit Silberlösung einen weissen Niederschlag. Brennt mit leuchtender russender Flamme.

Dipropargyl: $C_6H_6 = \left. \begin{matrix} C_3H_3 \\ C_3H_3 \end{matrix} \right\}$

Man erhält diesen Kohlenwasserstoff neben Diallyldibromid, wenn man Diallyltetrabromid mit einem grossen Ueberschusse von Kali oder Natron destillirt.

Dipropargyl ist eine das Licht stark brechende, farblose Flüssigkeit, gegen 85° siedend, mit leuchtender und russender Flamme brennbar. Giebt mit Kupferchlorür-Ammoniak einen schon bei 100° verpuffenden zeisiggelben Niederschlag, mit ammoniakalischer Silberlösung ebenfalls einen weissen explosiven Niederschlag. Die Kupfer- wie die Silberverbindung werden durch verdünnte Mineralsäuren unter Freiwerden des Dipropargyls zersetzt. Mit Brom liefert das Dipropargyl ein Tetrabromid: $C_6H_6Br_4$, und ein Octobromid: $C_6H_6Br_8$. Dipropargyl ist isomer mit Benzol.

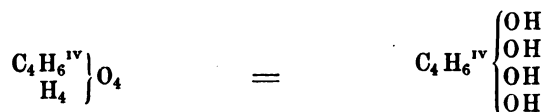
Für das eine Allylen, für Propargyl und für Dipropargyl hat man untenstehende Constitutionsformeln vorgeschlagen:



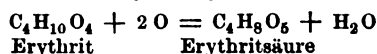
Als entschiedener, wohlcharakterisirter vierwerthiger Alkohol ist aufzufassen:

Erythrit.

Syn. Erythroglucin. Erythromannit. Phycit.



Grosse, farblose, diamantglänzende Krystalle des quadratischen Sy- Erythrit.
 ems, von schwach süsseem Geschmack, beim Erhitzen auf 150° schmel-
 end, stärker erhitzt sich zersetzend; es bildet sich dabei ein zucker-
 milches Zersetzungsproduct, welches alkalische Kupferoxydlösungen
 ducirt. In Wasser ist der Erythrit leicht löslich, wenig aber in Al-
 hol. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert er unter Wasserstoffentwicke-
 lung Oxalsäure und Essigsäure. Platinmohr führt ihn in verdünnter
 Lösung in Erythrit- oder Erythroglucinsäure: $C_4H_8O_5$, über:



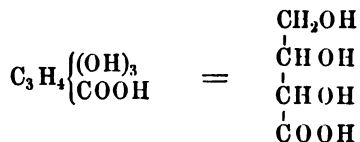
Der Vorgang, der demjenigen der Bildung der Glycerinsäure aus Glycerin
 vollkommen analog ist. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er
 Erythritsäure. Destillirt man ihn mit seinem 8fachen Gewichte concentrirter
 Salpetersäure, so erhält man Crotonylen: C_4H_6 , und den Ameisenester
 Crotonylenglycols (vgl. S. 375).

Ganz analog den sonstigen mehrwerthigen Alkoholen liefert der
 Erythrit mit organischen Säuren neutrale und saure Ester, und mit
 Schwefelsäure eine gepaarte Säure, die Erythritschwefelsäure. Beim
 Erhitzen mit Jodwasserstoff geht er in Isobutyljodid über: $C_4H_{10}O_4 +$
 $HJ = C_4H_9J + 4H_2O + 6J$.

Der Erythrit kommt als oxalsaurer Erythrit in gewissen Flechtenarten
 vor, namentlich der *Rocella Montagnei*, und bildet sich beim Erhitzen der
 Erythritsäure (s. unten) oder des Pikroerythrins mit Alkalien. Auch in einer
 Gattung: *Protococcus vulgaris*, hat man ihn aufgefunden und als Phycit be-
 zeichnet.

Nitroerythrit. Salpetersaurer Erythritäther: $C_4H_6^{IV} \left. \begin{array}{l} \\ (NO_2')_4 \end{array} \right\} O_4$. Nitroery-
 thrin.
 ringt man Erythrit mit gut abgekühlter rauchender Salpetersäure zu-
 sammen, und setzt dann Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich diese Ver-
 bindung in grossen weissen Krystallen aus, die beim Schlagen mit dem
 Hammer heftig explodiren, und beim Erhitzen an der Luft mit glänzen-
 der Flamme verbrennen.

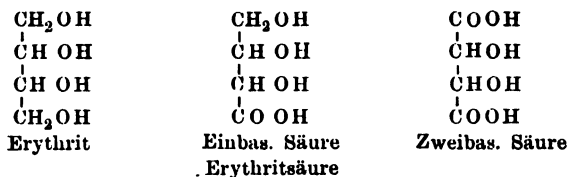
Erythritsäure. Erythroglucinsäure.



erythrit-
säure.

Diese einbasische vierwerthige Säure ist nur in Gestalt einer stark sauren krystallinischen, sehr zerfliesslichen Masse bekannt. Ihre Salze sind mit Ausnahme des Blei- und Silbersalzes sehr leicht löslich. Die Darstellung der Säure wurde bereits oben erwähnt.

Nach der Constitution des Erythrits sollte derselbe ähnlich dem Glycerin zwei Säuren liefern: eine ein- und eine zweibasische:



Die erste dieser beiden Säuren ist die wirklich dargestellte Erythritsäure. Die Formel der zweiten ist die der Weinsäure. Weder aber ist es gelungen, aus Erythrit Weinsäure zu erhalten, noch hat man eine isomere Säure aus dem Erythrit bisher darzustellen vermocht.

Sechswerthige Alkohole.

Es sind nur zwei derartige Alkohole mit Sicherheit bekannt, nämlich: Mannit und Dulcit.

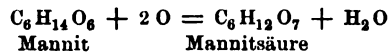
M a n n i t.



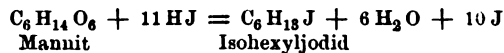
mannit.

Der Mannit stellt farblose, seidenglänzende, süß schmeckende Nadeln dar, die in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in Aether dagegen wenig löslich sind. Seine Lösungen sind optisch unwirksam. Auf 160° C. erhitzt, schmilzt er, bei 200° C. verliert er 1 Mol. Wasser und verwandelt sich in Mannitan: $C_6H_{12}O_5$, eine süß schmeckende, syrupartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindung, welche bei

igerer Berührung mit Wasser allmählich wieder in Mannit zurückverwandelt wird. In höherer Temperatur zersetzt sich der Mannit vollständig. Er reducirt alkalische Kupferlösungen und die Lösungen der meisten Metalle nicht, Platinmohr führt ihn in die der Glycerinsäure ähnliche syrupartige Mannitsäure: $C_6H_{12}O_7$, und einen direct gährungsigen, aber optisch-inactiven Zucker über (Mannitose). Die Bildung der Mannitsäure ist jener der Glycerinsäure analog:



Unter dem Einflusse gewisser thierischer Fermente geht er ebenfalls in gährungsfähigen Zucker über, der dann weiterhin sich in Alkohol und Milchsäure umsetzt. Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Mannit in analoger Weise ein, wie auf Glycerin und Erythrit. Es entsteht Isohexyljodid:



Mit concentrirter Schwefelsäure liefert er Mannitschwefelsäure: $H_{14}S_3O_{15}$, mit concentrirter Salpetersäure Zuckersäure (s. u.) und Salzsäure. Gegen organische Säuren verhält sich der Mannit ähnlich wie Glycerin. Er verbindet sich damit unter Austritt von Wasser zu den Glyceriden entsprechenden Verbindungen. Man erhält sie direct durch Einwirkung der betreffenden Säuren auf Mannit oder Mannitan, bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren. Bei geeigneter Einwirkung zerfallen sie in die Säuren und Mannitan. Eine derartige Verbindung ist:

Essigsäure-Mannitester: $C_6H_8 \{ (OC_2H_3O)_6$, durch längeres Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid dargestellt, weisse, körnigkristallinische Masse, in kaltem Wasser wenig, in heissem und in Alkohol leichter löslich. Bei etwa 100° schmelzend.

Essigsäure-
Mannit-
ester.

Vorkommen und Bildung. Der Mannit ist am reichlichsten in der Manna enthalten, dem eingetrockneten Saft der Mannaesche: *Fraxinus ornus*, der durch Einschnitte in die Rinde dieser Bäume gewonnen wird. Auch in dem freiwillig ausschwitzenden Saft vieler anderer Pflanzen: der Kirsch- und Apfelbäume, der Lärche, in der Sellerie, in vielen Pilzen und Schwämmen, im Honigthau mehrerer Pflanzen findet sich Mannit. Die beste Sorte Manna führt den Namen *Manna cannellata*.

Vorkommen
u. Bildung.

Mannit bildet sich zunächst aus Zucker. Wenn man durch Säuren modificirten Rohrzucker (Invertzucker) mit Natriumamalgam behandelt, geht er in Mannit über. Bei der sogenannten schleimigen Gährung des Zuckers, sowie der Milchsäuregährung des Zuckers bildet sich immer auch Mannit.

Die einfachste Art Mannit zu gewinnen, besteht darin, die Manna mit kochendem Alkohol auszuziehen, und den aus der alkoholischen Lösung beim Erhitzen sich ausscheidenden Mannit durch wiederholtes Umkrystallisiren zu reinigen.

Von den Estern des Mannits verdient besondere Erwähnung:

Nitro-
mannit.

Salpetersäure-Mannitester. Nitromannit: $\left. \begin{matrix} C_6 H_8 \\ (NO_2)_6 \end{matrix} \right\} O_6$.

Seidenglänzende, feine Nadeln, nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, aber reichlich in kochendem Alkohol und Aether löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen sie, bei stärkerem verbrennen sie mit schwacher Verpuffung. Beim Schlag explodirt der Nitromannit mit heftigem Knall. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren; bei der Behandlung mit Schwefelammonium wird er in Mannit zurückverwandelt.

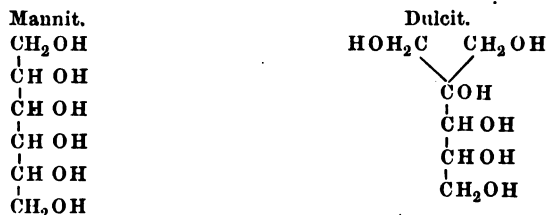
Bildet sich bei der Behandlung von Mannit mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure.

Ein dem Mannit isomerer, ebenfalls sechswerthiger Alkohol ist der

D u l c i t (Melampyrin).



Nach dem Verhalten des Mannits erscheint es wahrscheinlich, dass er ein Derivat des normalen Hexans, $C_6 H_{14}$, ist; der Dulcit dagegen könnte ein Derivat des isomeren Aethylisobutyls sein, wo dann die Constitutionsformeln beider Alkohole in nachstehender Weise zu schreiben wären:



Dulcit.

Grosse monokline Krystalle, die schwach süß schmecken, bei 190°C. schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Vom Mannit unterscheidet er sich durch die Form der Krystalle und die beinahe vollständige Unlöslichkeit in siedendem Alkohol. Im Uebrigen kommen seine Eigenschaften mit denen des Mannits überein. Er verbindet sich, so wie der Mannit, mit anorganischen und organischen Säuren unter Austritt von Wasser zu Estern, giebt beim Erhitzen unter Austritt von Wasser Dulcitan u. s. w. Bei der Oxydation mit Salpetersäure dagegen liefert er nicht Zuckersäure und Oxalsäure, sondern Schleimsäure und etwas Traubensäure. Gegen Jodwasserstoff verhält er sich wie der Mannit

Vorkommen: Ist im Kraut von *Melampyrum nemorosum*, in *Scrofularia nodosa*, in *Rhinanthus crista galli*, in *Evonymus europaeus* und in einer aus Madagascar stammenden Zuckerart enthalten. Scheint aus Lactose (s. w. unten) durch Behandlung mit Natriumamalgam in saurer Lösung künstlich erhalten werden zu können.

Dem Mannit und Dulcit isomer ist:

Sorbit: $C_6H_{14}O_6$, im Vogelbeersafte aufgefunden, äusserst feine, Sorbit. weisse Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol, wenig löslich in siedendem Weingeist, leicht löslich in Wasser, daraus sich langsam in perlmutterglänzenden Krystallen abscheidend; schmilzt bei 110 bis 111°, und ist optisch inactiv.

Dem Mannitan isomer, und in ähnlicher Beziehung zu unbekanntem sechswerthigen Alkoholen stehend wie dieser zum Mannit, sind:

Quercit: $C_6H_{12}O_5$, ein aus den Eicheln dargestellter, süss schmecken- Quercit. der, mannitähnlicher Stoff. Er krystallisirt in farblosen, wohlausgebildeten Prismen, schmilzt bei 235° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Schwefelsäure giebt er Quercitschwefelsäure, die unkrystallisirbare, leicht lösliche Salze liefert; mit Salpetersäure liefert er nur Oxalsäure, mit Salpetersäure und Schwefelsäure eine detonirende Nitroverbindung, die aber nicht krystallisirbar ist; in seinen übrigen Eigenschaften gleicht er dem Mannit, von dem er sich, wie das mit ihm isomere Mannitan und die unten folgende Verbindung durch $-H_2O$ in der Zusammensetzung unterscheidet.

Pinit: $C_6H_{12}O_5$, wird aus einer in Californien vorkommenden Pinus- Pinit. art, *Pinus Lambertiana*, gewonnen. Er krystallisirt in harten, warzigen Krystallgruppen; schmeckt fast so süss wie Rohrzucker, löst sich leicht in Wasser, aber fast nicht in absolutem Alkohol; seine Lösungen drehen die Polarisationsenebene nach rechts. Alkalische Kupferoxydlösungen reducirt er auch nach Behandlung mit verdünnten Säuren nicht, und ist nicht gährungsfähig.

Isodulcit: $C_6H_{12}O_5 + H_2O$. Entsteht durch Zersetzung des Quer- Isodulcit. citrins mit verdünnter Schwefelsäure. Grosse, farblose, durchsichtige, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmilzt bei 105 bis 110° unter Verlust des Krystallwassers. Giebt mit Salpetersäure oxydirt Isodulcitsäure: $C_6H_{10}O_9$.

Hesperidinzucker: $C_6H_{12}O_5 + H_2O$. Durch Zersetzung des Hesperidin Hesperidin erhalten, farblose, leicht lösliche Krystalle. Schmilzt bei 71 zucker. bis 76° und verliert bei 100° sein Krystallwasser.

Zu den polyvalenten Alkoholen und ihren Derivaten zählen endlich die

K o h l e h y d r a t e.

Man versteht unter der Bezeichnung Kohlehydrate eine Reihe organischer Verbindungen, deren allgemeine Formel



geschrieben werden kann, die demnach Wasserstoff und Sauerstoff in dem

bei dem Wasser gegebenen Verhältnisse enthalten. Sie sind nichtflüchtig, fest und zwar theils krystallisirt, theils histologisch organisirt, theils endlich amorph. Bei der trockenen Destillation geben sie saure Producte und als Endproduct der Zersetzung durch oxydirende Agentien Oxalsäure. Salpetersäure führt sie in Zucker- oder auch wohl Schleimsäure, schliesslich aber in Oxalsäure über, und giebt als Monohydrat angewandt Nitroverbindungen. Verdünnte Säuren führen die meisten übrigen in Traubenzucker über.

Die Kohlehydrate gehören zu den allgemeinsten Pflanzenbestandtheilen, einige kommen aber auch im Thierorganismus vor. Nur wenige sind künstlich darstellbar. Ihre chemische Constitution ist jedenfalls sehr complicirt und noch nicht völlig klar gelegt. Doch zählt man sie meist zu den Derivaten der sechswerthigen Alkohole der Formel $C_6H_8(OH)_6$ und zwar zu den Aldehyden derselben, oder zu Derivaten, welche durch Vereinigung der Molecüle der letzteren unter Wasseraustritt entstehen. Alle hierher gehörigen Verbindungen enthalten zum Mindesten 6 Atome Kohlenstoff oder ein Vielfaches dieser Zahl. Die Lösungen der meisten derselben sind optisch activ und dient ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht als wichtiges Unterscheidungsmerkmal. Die rechtsdrehenden bezeichnet man als dextrogyr oder +, die linksdrehenden mit lävogyr oder —.

Man theilt sie gewöhnlich in drei Gruppen ein, nämlich:

I. Traubenzuckergruppe; II. Rohrzuckergruppe; III. Cellulosegruppe.

I. Traubenzuckergruppe.



Sie umfasst nachstehende Verbindungen:

Traubenzucker.

1. **Traubenzucker. Glycose:** $C_6H_{12}O_6$. Dieser Zucker krystallisirt selten in deutlichen, wohlausgebildeten Krystallen, sondern meist in warzigen, krümlichen Massen (mikroskopischen rhombischen Tafeln). Schmeckt süss, jedoch weniger süss, wie der gewöhnliche Zucker (Rohrzucker), ist in Wasser und in Weingeist löslich und dextrogyr (Dextrose). Aus Alkohol krystallisirt, enthält er kein Krystallwasser und schmilzt erst bei $146^{\circ}C.$, während der krystallwasserhaltende schon bei $86^{\circ}C.$ schmilzt, wobei er sein Krystallwasser vollständig verliert. Bei 170° geht er in farbloses Glycosan: $C_6H_{10}O_5$, über, welches kaum süss schmeckt und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker zurückverwandelt wird. In noch höherer Temperatur wird er unter Bräunung und Wasserverlust in einen Körper verwandelt, der nicht mehr süss schmeckt, nicht mehr gährungsfähig ist und die Formel:

$C_{12}H_{18}O_9$ haben soll. Man nennt diesen Körper Caramel. Es ist eine braune, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, und grosse Mengen Wasser oder Weingeist braun färbende Substanz, die als Surrogat für Kaffee und zur Bereitung künstlichen Rums Anwendung findet. In noch höherer Temperatur zersetzt sich der Traubenzucker vollständig, unter Entwicklung zahlreicher Producte, worunter Essigsäure, Aceton, Aldehyd und Furfurol. Caramel.

Der Traubenzucker verhält sich den Aldehyden vielfach ähnlich; er oxydirt sich sehr leicht, scheidet Kupferoxydul aus alkalischen Kupferoxydlösungen schon bei gelindem Erwärmen ab, färbt auf Zusatz von Alkalien basisch-salpetersaures Wismuthoxyd schwarz, reducirt die Oxyde der edlen Metalle und scheidet aus alkalischen Lösungen von Quecksilbercyanid metallisches Quecksilber, aus Sublimatlösungen Calomel aus.

Reiner Traubenzucker löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung auf, und bildet damit eine Sulfonsäure: Zuckerschwefelsäure.

Mit Basen geht der Traubenzucker einige wenige beständige Verbindungen ein; so mit Baryt und mit Bleioxyd. Man nennt solche Verbindungen Saccharate. Saccharat

Mit Chlornatrium verbindet sich der Traubenzucker ebenfalls zu einer in sehr schönen Krystallen anschliessenden Verbindung, die man erhält, wenn man zuckerhaltigen Harn (den Harn von Harnruhrkranken) mit Kochsalzlösung versetzt, krystallisiren lässt. Ihre Formel ist: $2(C_6H_{12}O_6) 2 NaCl + H_2O$. Eine zweite Verbindung, die sich zuweilen neben der ersten bildet, und sehr grosse Krystalle darstellt, ist nach der Formel: $2(C_6H_{12}O_6), NaCl$ zusammengesetzt. Mit Bromnatrium giebt er ebenfalls eine schön krystallisirte Doppelverbindung: $2(C_6H_{12}O_6), NaBr$. Traubenzucker-Kochsals

Auch mit organischen Säuren verbindet sich der Traubenzucker zu wenig stabilen Verbindungen, deren Charakter jener der weiter unten zu beschreibenden Glycoside ist. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind aber noch nicht genauer studirt.

Im Traubenzucker lassen sich zwei und drei Hydroxylwasserstoffe durch Acetyl: C_2H_3O , ersetzen; man erhält diese Verbindungen, wenn man Traubenzucker mit Essigsäureanhydrid erhitzt.

Diacetyltraubenzucker: $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$, ist eine amorphe, bitter schmeckende Masse.

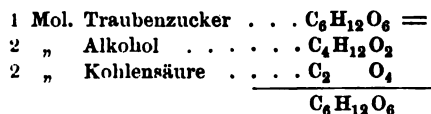
Triacetyltraubenzucker: $C_6H_9(C_2H_3O)_3O_6$, eine feste weisse, in Wasser schwieriger lösliche Substanz. Beide Verbindungen zerfallen sehr leicht wieder in Essigsäure und Zucker. Di- und Triacetyltraubenzucker

Salpetersäure führt den Traubenzucker in Zuckersäure und Oxalsäure über. Starke Basen erzeugen daraus Glucinsäure: $C_4H_6O_3$, eine unkrystallisirbare, gelbliche Masse; behandelt man ihn mit Chlor und dann mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man Glucinsäure: $C_6H_{12}O_7$. Zuckerschwefelsäure. Glucinsäure

Bei der Destillation liefert er unter anderen Producten Aceton und Metaceton, mit concentrirten Säuren abgedampft, wird er in schwarze humusähnliche Massen verwandelt, ebenso durch Zinnchlorid.

gä-
hrung.

Wird eine Traubenzuckerlösung bei mittlerer Temperatur mit Hefe, einer mikroskopischen Zellenpflanze (*Saccharomyces Cerevisiae*), unter den für Gährungsvorgänge überhaupt erforderlichen Bedingungen zusammengebracht, so verwandelt er sich in Aethylalkohol und Kohlensäure und zwar derart, dass 1 Mol. Traubenzucker 2 Mol. Alkohol und 2 Mol. Kohlensäure liefert:



Alkohol und Kohlensäure sind aber nicht die einzigen dabei entstehenden Producte, denn in der vergohrenen Flüssigkeit finden sich auch geringe Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure, unter Umständen auch höhere Alkohole, wie Amylalkohol und fette Säuren.

gä-
hrung und
Bil-
dung und
Eigenschaften
erhalten.

Die Hefe entwickelt sich in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, die zugleich Eiweisskörper und phosphorsaure Salze enthalten, wie im Traubensaft und der Bierwürze, wenn diese Flüssigkeiten mit der Luft in Berührung sind oder waren. Die klaren Flüssigkeiten trüben sich allmählich, gerathen in Gährung und es scheiden sich die trübenden Substanzen in Gestalt einer grauen, schäumenden, breiartigen Masse von bitterem Geschmack und saurer Reaction ab: Hefe. Unter dem Mikroskop untersucht, zeigt sie sich aus kleinen ovalen, nicht selten perlschnurartig aneinandergereihten einfachen Zellen oder Bläschen (Hefekügelchen) bestehend. Dieselben haben eine Zellenmembran und einen flüssigen Inhalt. Erstere ist Cellulose, letzterer ein Eiweisskörper. Ausserdem enthalten sie Aschenbestandtheile, namentlich phosphorsaure Salze. Man unterscheidet Oberhefe, die sich bildet, wenn die zuckerhaltigen Säfte oder Würzen bei einer Temperatur von + 18 bis 25°C. gähren und Unterhefe, die vorzugsweise dann gebildet wird, wenn die Gährung bei niedriger Temperatur von 0° bis + 7°C. vor sich geht. In ihrer Wirkung auf Zuckerlösungen unterscheiden sich Oberhefe und Unterhefe dadurch, dass Erstere eine stürmische Gährung, Letztere aber eine langsame und regelmässige hervorruft. Beide pflanzen sich durch Knospbildung fort, welche aber bei den Bedingungen der Bildung von Oberhefe sehr rasch, bei der Bildung der Unterhefe dagegen sehr langsam erfolgt.

gä-
hrung und
Unterhefe.

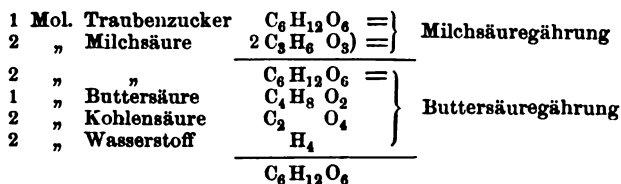
gä-
hrung und
Bil-
dung und
Eigenschaften
erhalten.

Die Wirkung der Hefe auf Zuckerlösungen findet nur dann statt, wenn die Hefekügelchen mit der Zuckerlösung in unmittelbare Berührung kommen. Die Hefe wird durch alle jene Momente unwirksam, die wir S. 54 als die Fermente unwirksam machend hervorgehoben haben, so durch Austrocknen, durch Erhitzen bis auf 100°C., durch Behandlung

it Alkohol, Säuren und Alkalien. Es ist schliesslich hervorzuheben, dass zum Eintritt der geistigen Gährung eine gewisse Verdünnung der Zuckerlösung nothwendig ist (concentrirte Zuckerlösungen gähren nicht), und dass die Gegenwart einer gewissen Menge freier Säure, und im Falle er sehr wenig Hefe zugesetzt wurde, die Anwesenheit phosphorsaurer Salze und stickstoffhaltiger Körper sie begünstigt, alkalische Beschaffenheit der zuckerhaltigen Flüssigkeit, oder zu grosse Menge freier Säure, verzögert. Ueber das Wesen der geistigen Gährung sind die Ansichten noch sehr getheilt, doch wird es mehr und mehr wahrscheinlich, dass es sich dabei um einen physiologischen Vorgang: um den Lebensprocess der Hefe handelt, deren Zellen sich mit der gährungsfähigen Flüssigkeit in fortwährendem Stoffaustausch befinden (vergl. S. 54).

Anders verhält sich der Traubenzucker gegen andere Fermente, namentlich gegen faulende thierische Membranen und faulende stickstoffhaltige Stoffe überhaupt. Mit faulenden thierischen stickstoffhaltigen Stoffen (Fleisch, Käse, thierische Häute etc.) bei mittlerer Temperatur zusammengebracht, verwandelt er sich zuerst in Milchsäure, dann in Buttersäure (Milchsäure- und Buttersäuregährung). Diese Umsetzung lässt sich in nachstehender Weise versinnlichen:

Verhalten des Traubenzuckers gegen faulende thierische Stoffe. Milchsäure und Buttersäuregährung.



Unter bestimmten, nicht genauer gekannten Umständen erleiden Traubenzuckerlösungen eine Veränderung, die man die schleimige Gährung des Zuckers nennt. Der Zucker wird dabei in eine schleimige, der Dextrin ähnliche Substanz verwandelt, während gleichzeitig Milchsäure und Mannit auftreten. Diese Art von Gährung findet zuweilen in geringen weissen Weinen statt. Der Mannit entsteht hier offenbar durch einen Reductionsprocess, indem aus Wasserzersetzung, oder sonst frei werdender Wasserstoff sich auf den Zucker überträgt. Mannit $C_6H_{14}O_6$. Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$. Die Umwandlung des Zuckers in Mannit erfolgt demnach, indem ersterer 2 At. H aufnimmt.

Schleimige Gährung.

Vorkommen. Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Saftes von Trauben, Pflaumen, Kirschen, Feigen und vieler anderer süsßer Pflanzenfrüchte; er ist krystallisirt abgelagert auf den Rosinen, trocknen Feigen und anderem getrockneten Obste zu beobachten. Er ist ausserdem im Honig enthalten. Im Thierreiche findet er sich theils normal, theils pathologisch in verschiedenen Flüssigkeiten und Geweben. Normal findet er sich im Dünndarminhalte und Chylus nach dem Genusse stärkehaltiger und zuckerhaltiger Nahrungsmittel, im Lebervenenblute und spongiöse auch in anderen thierischen Geweben und Flüssigkeiten. Pa-

Vorkommen.

thologisch ist er oft in sehr bedeutenden Mengen im Harn der Menschen enthalten, die an *Diabetes mellitus* (zuckerige Harnruhr) leiden, er findet sich im Harn überhaupt nach Reizung oder Verletzung der *medulla oblongata*. Bei *Diabetes mellitus* ist er übrigens auch in den meisten übrigen Se- und Excreten nachweisbar.

Bildung.

Bildung und Darstellung. Der Traubenzucker ist das einzige Kohlehydrat, welches mit allen seinen ihm zukommenden Eigenschaften künstlich dargestellt werden kann. Man kann ihn aus allen übrigen Kohlehydraten gewinnen, und zwar durch Behandlung mit verdünnten Säuren, namentlich verdünnter Schwefelsäure. Der Traubenzucker bildet sich ferner bei der Spaltung der Glycoside: gewisser, weiter unten näher zu beschreibender organischer Verbindungen, durch verdünnte Säuren oder gewisse Fermente; doch ist dabei zu bemerken, dass der bei der Spaltung der Glycoside erhaltene Zucker häufig mit dem Traubenzucker nicht identisch ist.

Darstellung.

Die einfachste Methode, Traubenzucker darzustellen, besteht darin, alten Honig, aus welchem sich Traubenzucker bereits reichlich abgeschieden hat, mittelst eines kräftig wirkenden Bunsen'schen Saugfilters zu filtriren, den Zucker auf dem Filter mit kaltem Alkohol einige Male rasch auszuwaschen, sodann auf Gypsplatten zu streichen, welche die anhaftende syrupartige Masse aufsaugen. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man ihn dann leicht rein und schneeweiss. Wegen seiner vielfachen technischen Anwendungen stellt man ihn fabrikmässig dar und zwar aus Stärke, indem man dieselbe längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure kocht, die Schwefelsäure durch Kreide abscheidet, das Filtrat über Knochenkohle filtrirt, und zur Consistenz eines steifen Syrups concentrirt. Dieser wird als solcher unter dem Namen Stärkesyrup in den Handel gebracht, oder man lässt ihn bis zur Krystallisation stehen, und bringt den Zucker unter der Bezeichnung Stärkezucker in den Handel. Auch durch die Einwirkung von Malzauszug auf Stärke wird Stärkezucker dargestellt.

Gewichtsbestimmungen des Traubenzuckers sind in vielen Fällen von praktischer Bedeutung, namentlich wenn es sich um den Zuckergehalt des Traubensaftes, des diabetischen Harns u. s. w. handelt.

Saccharimetrie.

Die zu diesem Zweck am Häufigsten in Anwendung gezogenen Methoden sind die optische und die Fehling'sche.

Optische Probe.

Die optische Probe basirt auf der Erfahrung, dass das Drehungsvermögen der Zuckerlösungen bei gleicher Länge der Schichte ihrem Zuckergehalte proportional ist. Kennt man daher den Drehungswinkel, der durch eine Zuckerlösung in dem Polarisationsapparate hervorgerufen wird, so kennt man damit den Zuckergehalt der Lösung. Es sind Polarisationsapparate construirt, welche den procentischen Zuckergehalt in den Apparat eingeschalteter Zuckerlösungen durch einfache Messung des Drehungswinkels angeben (Saccharimeter), und die sich daher für die Technik und Physiologie, wo es sich um eine schnell, sicher und auch in den Händen weniger Geübter leicht ausführbare Methode handelt, besonders eignen.

Fehling's Methode.

Die Fehling'sche Methode beruht darauf, dass Traubenzucker aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul ausscheidet, und zwar reducirt 1 Mol. Traubenzucker genau 5 Mol. Kupfervitriol. Kennt man nun den Gehalt einer titrirten, aus Kupfervitriol, weinsaurem Kalium-Natrium und Natronlauge bereite-

ten Kupferoxydlösung an Kupfer, so kann man, wenn man ermittelt, wie viel von der Zuckerlösung von unbekanntem Gehalt erforderlich ist, um aus der Kupferlösung genau alles Kupfer als Oxydul zu fällen, daraus die Menge des Zuckers berechnen. Diese Methode eignet sich nur für Traubenzucker. Die Kupferlösung (Fehling'sche Flüssigkeit) ist gewöhnlich so titirt, dass 10 CC. derselben 0.05 Grm. Traubenzucker entsprechen, d. h. es muss zu 10 CC. der Kupferlösung zur vollständigen Reduction derselben so viel Zuckerlösung zugesetzt werden, dass darin gerade 0.05 Grm. Traubenzucker enthalten sind. Diese Methode eignet sich besonders für die Ermittlung des Zuckergehaltes des Harns.

2) **Fruchtzucker. Levulose.** Unter diesem Namen versteht Frucht-
zucker. man einen unkrystallisirbaren, mit dem Traubenzucker aber in den meisten übrigen Eigenschaften und in der Zusammensetzung übereinstimmenden Zucker, der sich neben dem Traubenzucker im Honig und sauren Früchten findet, und auch bei der Behandlung des Rohrzuckers und anderer Kohlehydrate mit verdünnten Säuren, vor dem Traubenzucker sich zu bilden scheint. Vom Traubenzucker unterscheidet er sich namentlich durch seine Unfähigkeit zu krystallisiren und dadurch, dass er die Polarisationsebene nach links dreht. Er ist leichter löslich in Wasser und Weingeist, lässt sich durch Hefe direct in die geistige Gährung versetzen, gährt aber langsamer wie Traubenzucker. Beim Erhitzen verwandelt er sich in Levulosan: $C_6H_{10}O_5$, eine amorphe Masse, die, mit Wasser gekocht, sich wieder in Levulose verwandelt. Mit Salpetersäure oxydirt, liefert er Zuckersäure, Traubensäure und Oxalsäure. Mit Chlor und feuchtem Silberoxyd behandelt, Glycolsäure. Aus dem Rohrzucker und zuweilen auch aus anderen Kohlehydraten erhält man endlich zuweilen einen Zucker: Invertzucker, der ein Gemenge von gleichen Invert-
zucker. Theilen Trauben- und Fruchtzucker ist. Es ist möglich, dass man unter der Bezeichnung Fruchtzucker verschiedene unkrystallisirbare Zuckerarten zusammenwirft. Bei dem längeren Erhitzen von Linksfruchtzucker, erhalten durch Invertirung des Rohrzuckers (s. w. u.) mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich neben Ameisensäure Levulinsäure, $C_3H_5O_3$.

3) **Lactose (Galactose).** Bildet sich aus Milchzucker beim Erwärmen mit verdünnten Säuren. Lactose. Dem Traubenzucker ähnliche, warzige mikroskopische Krystalle, leicht löslich in Wasser, dreht die Polarisationsebene nach rechts, aber stärker wie Traubenzucker. Verbindet sich nicht mit Kochsalz, ist direct gährungsfähig, und reducirt alkalische Kupferoxydlösungen. Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure. Verwandelt sich bei der Behandlung mit Natriumamalgam in saurer Lösung, wie es scheint in Dulcit.

4) **Sorbin,** ist im Saft der Vogelbeeren enthalten. Sorbin. Grosse farblose, stark süß schmeckende Krystalle, leicht löslich in Wasser, mit Hefe nicht gährungsfähig; giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Weinsäure und Traubensäure Aposorbinsäure: $C_3H_5O_7$; mit Chlor und feuchtem Silberoxyd behandelt: Glycolsäure. Ob der im Vogelbeer-

saft ebenfalls aufgefunden, dem Mannit isomere Sorbit darin neben Sorbin vorkommt, oder darin je nach den Vegetationsphasen bald Serbit, bald Sorbin auftreten, muss dahingestellt bleiben.

Inosit.

5) **Inosit. Phaseomannit:** $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. Meist blumenkohlartig gruppirte, zuweilen aber auch einzeln anschliessende, und dann 3 bis 4^{'''} lange monokline Krystalle. Sie verwittern an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers, schmecken deutlich süß, sind in Wasser ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. Bei 100° C. verlieren sie sämtliches Krystallwasser, bei 210° C. schmelzen sie zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse. Bei noch höherer Hitze wird der Inosit zersetzt. Weder durch Kochen mit Salzsäure, noch mit verdünnter Schwefelsäure wird er verändert, auch kaustische Alkalien verändern ihn beim Kochen nicht. Aus Kupferoxydlösungen, bei Gegenwart von freiem Alkali scheidet er kein Kupferoxydul aus; seine wässerigen Lösungen sind optisch völlig unwirksam. Auch ist er unter keinen Bedingungen der geistigen Gährung fähig; durch faulenden Käse bei Gegenwart von Kreide geht er aber in Paramilchsäure, Propionsäure und Buttersäure über. Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure liefern Hexanitrosinosit, $C_6H_6(NO_2)_6O_6$, aus siedendem Alkohol in rhombischen Tafeln sich ausscheidend, und Trinitrosinosit, $C_6H_9(NO_2)_3O_6$, aus der alkoholischen Mutterlauge beim freiwilligen Verdunsten in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisierend; schliesslich aber liefert er beim Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure. Dampft man Inosit mit Salpetersäure bis fast zur Trockne ab, setzt dann Ammoniak und Chlorcalcium zu und verdunstet abermals, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, welche für den Inosit charakteristisch ist.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Inosit ist bisher im Herzmuskel, in dem Gewebe der Lunge, Milz, Leber, der Nieren, im Gehirn, im Traubensaft und in den unreifen Früchten von *Phaseolus communis* (den Bohnen) nachgewiesen; er scheint übrigens auch in anderen Pflanzen, so im Kraute und den Beeren des Spargels, in *Digitalis purpurea*, im Kohl und den Kartoffelsprossen vorzukommen.

Darstellung.

Darstellung. Die Gewinnung des Inosits aus unreifen Bohnen ist noch die vortheilhafteste. Man erhält ihn daraus, indem man die unreifen Früchte mit Wasser erschöpft, hierauf den wässerigen Auszug im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eindampft und so lange mit Weingeist von 90 Proc. versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd getrübt wird. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Flüssigkeit die Krystalle des Inosits aus.

Scyllit.

Scyllit. In den Organen mehrerer Plagiostomen, am reichlichsten in den Nieren des Rochen und Haifisches, aber auch in der Leber und Milz dieser Fische ist ein Stoff aufgefunden, der mit dem Inosit grosse Uebereinstimmung zeigt, sich aber davon in folgenden Punkten unterscheidet:

Er ist schwerer löslich in Wasser, krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, hat kein Krystallwasser und giebt mit Salpetersäure, Ammoniak und

Chlorcalcium nicht die Inositreaction. Auch ist er in Salpetersäure ohne Zersetzung löslich. Seine Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

In die Traubenzuckergruppe gehören noch nachstehende Zuckerarten, welche aber noch so unvollständig gekannt sind, dass es dahinsteht, ob sie alle als wirkliche chemische Individuen zu betrachten sind:

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, das Product der Einwirkung des Diastase (s. u.) auf Stärke, früher für Traubenzucker gehalten, besitzt stärkeres Rotationsvermögen wie Traubenzucker, geringeres Reduktionsvermögen für alkalische Kupferoxydlösungen, ist direct gährungsfähig und geht beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht in Traubenzucker über.

Arabinose, $C_6H_{12}O_6$, durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf arabisches Gummi und auf Metapectinsäure dargestellt, krystallisirt in farblosen, glänzenden, zwischen den Zähnen knirschenden Prismen, schmilzt bei 160° zu einer farblosen Flüssigkeit, zersetzt sich stärker erhitzt, schmeckt weniger süß wie Rohrzucker, reducirt alkalische Kupferlösungen sehr energisch, dreht stark nach rechts, und ist nicht gährungsfähig.

Dambose, $C_3H_6O_3$, Zuckerart aus einem in dem Kautschuk von Gabon enthaltenen Glycoside, dem Dambonit (s. u.), sich abspaltend. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, krystallisirt in sechsseitigen Prismen, schmeckt süß, schmilzt bei 230° unter beginnender Zersetzung, reducirt alkalische Kupferlösungen nicht, und ist nicht gährungsfähig.

Borneodambose, $C_6H_{12}O_6$, der vorigen sehr ähnliche Zuckerart, aus dem Kautschuk von Borneo und Madagascar erhalten, und zwar aus dem in diesen Kautschukarten vorkommenden Glycoside Bornesit.

Matezodambose, $C_9H_{18}O_9$, wurde aus dem Matezit, einem Glycoside aus dem Kautschuk von Madagascar erhalten. Ist krystallisirbar, sehr leicht löslich, dreht die Polarisationssebene schwach nach rechts, schmilzt bei 235° und verhält sich im Uebrigen den beiden letzterwähnten Zuckerarten ähnlich.

II. Rohrzuckergruppe.



Man zählt dazu nachstehende Zuckerarten:

1) **Rohrzucker**: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen, wohlausgebildeten schiefen Säulen des monoklinen Systems. Er schmeckt stärker und reiner süß als der Traubenzucker, ist leichter löslich in Wasser als dieser, schon in $\frac{1}{3}$ Wasser, dagegen weniger löslich in Weingeist. Wird er bis auf $160^\circ C.$ erhitzt, so schmilzt er zu einer

gersten-
zucker.

farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen glasigen Masse erstarrt (Gerstenzucker). Beim längeren Liegen wird diese wieder krystallinisch und dadurch undurchsichtig. Bei noch stärkerem Erhitzen geht er in Caramel über, und liefert bei der trockenen Destillation dieselben Producte wie der Traubenzucker.

Die Krystalle des Rohrzuckers sind luftbeständig, zerreibt man sie im Dunkeln, so leuchten sie. Ihre wässrige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Wird die Lösung aber längere Zeit gekocht, so verwandelt er sich in links drehenden unkrystallisirbaren Zucker. Eine ähnliche Veränderung erleidet er beim Kochen mit verdünnten Säuren und gewissen Salzen, wie Salmiak, Chlorcalcium, Chlorzink u. a.; ebenso wirkt Hefe: er zerfällt dadurch unter Wasseraufnahme in gleiche Molecüle Dextrose und Levulose (Invertzucker). In wässriger Lösung im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit (Monate lang) der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, soll er sich in Traubenzucker verwandeln. Mit wenig Wasser etwas über 160° C. erhitzt, wird er optisch unwirksam. Der durch verdünnte Säuren modificirte Rohrzucker (Invertzucker) nimmt bei der Behandlung mit Natriumamalgam direct 2 At. H auf, und verwandelt sich in Mannit.

or Rohr-
zucker
scheidet in
der Kälte
in alkali-
schen
Kupfer-
oxydlösun-
gen kein
Kupfer-
oxydul ab.

Gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Salpetersäure, gegen Oxydationsmittel und schmelzendes Kalihydrat verhält sich der Rohrzucker wie der Traubenzucker; ebenso giebt er mit gebranntem Kalk destillirt dieselben Producte wie der Traubenzucker, unter anderen Metaceton: $C_6H_{10}O$. Der Rohrzucker löst mehrere Metalloxyde auf, die in reinem Wasser nicht löslich sind, so Kupferoxyd, Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali; er reducirt ferner Silber- und Goldlösungen, dagegen scheidet er aus alkalischen Kupferlösungen in der Kälte kein Kupferoxydul ab, wohl aber beim Kochen. Indigblau wird von alkalischen Zuckerlösungen entfärbt.

Mit Basen bildet der Rohrzucker ebenfalls Saccharate, mit Chlornatrium eine schön krystallisirende Doppelverbindung.

Zucker-Kali, $C_{12}H_{22}O_{11}, K_2O$, ist ein syrupähnlicher Niederschlag, den concentrirte Kalilauge in einer alkoholischen Zuckerlösung hervorbringt.

Zuckerkalk: $C_{12}H_{22}O_{11}, CaO$, verhält sich dem Traubenzuckerkalk analog. Diese Verbindung ist in Wasser löslich, und kann ohne Veränderung lange gekocht werden.

Auch ein Bleisaccharat ist dargestellt, ebenso ein Barytsaccharat.

Nitro-
saccharose.

Ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt ihn in Nitrosaccharose: $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$, eine amorphe Masse, die durch Schlag explodirt.

Mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid längere Zeit auf 160° erhitzt, liefert er

Octacetyl-
rohrzucker.

Octacetylrohrzucker: $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, eine weisse amorphe Masse. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er Zuckersäure, Wein-

äure, Traubensäure und Oxalsäure. Bei der Behandlung mit Chlor und Silberoxyd Gluconsäure.

Der Rohrzucker scheint nicht direct gährungsfähig zu sein; wird er aber mit Hefe versetzt, so verwandelt er sich allmählich in Invertzucker und zerfällt dann in Alkohol und Kohlensäure. Auch die Milch- und Buttersäuregährung geht er ein, wobei er sich übrigens ebenfalls vorher erst in Traubenzucker verwandelt.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig.

Vorkommen. Der Rohrzucker ist vor Allem im Saft des Zuckerohrs (*Saccharum officinarum*), dann im Saft gewisser Ahornarten, der Runkelrübe, in den Blütenkolben der Cocospalme und in der Fohrrübe enthalten. Aus dem Zuckerrohr gewinnt man den Rohrzucker besonders in Ostindien (Manilla, Java, Benares), Westindien und der Havanna; aus den Ahornarten in Nordamerika, aus den Palmen auf einigen Südseeinseln, aus der Runkelrübe in Europa.

Vorkommen.

Gewinnung. Der Rohrzucker wird im Grossen gewonnen, seine Darstellung zerfällt in zwei Momente: 1) in die Gewinnung des Rohzuckers oder der Moscovade; 2) in das Raffiniren des Rohzuckers. Bei dem Colonialzucker geschieht Ersteres an Ort und Stelle, während das Raffiniren in den überall verbreiteten Zuckerraffinerien vorgenommen wird. Da die näheren Details dieser Verfahrungsweisen in das Gebiet der Technologie gehören, beschränken wir uns darauf, nur die allgemeinen Grundzüge derselben mitzutheilen. Der aus dem Zuckerrohr oder aus den Runkelrüben ausgepresste, oder aus den Ahornbäumen ausgeflossene Saft wird sogleich mit Kalkhydrat gekocht, wobei die vorhandenen freien Säuren gebunden werden, hierauf geklärt und zur Syrupdicke eingekocht. Beim Erkalten und Umrühren erstarrt er zu einer körnigen gelben oder gelbbraunen Masse, welche den Rohrzucker oder die Moscovade darstellt, von welcher der flüssig bleibende Theil, ein schwarzraucher Syrup, abgelassen wird. Er führt den Namen Melasse und dient zur Rumbereitung.

Gewinnung

des Rohzuckers.

Das Raffiniren des Rohzuckers geschieht in den Zuckerraffinerien. Der im Handel kommende Rohrzucker wird in wenig Wasser gelöst, die Aufklärung durch Knochenkohle entfärbt, mit Ochsenblut (durch dessen gerinnendes Eiweiss) geklärt, die filtrirte klare Auflösung bei möglichst niederer Temperatur, auch wohl in luftverdünntem Raume (Howard's Apparat) bis zum Krystallisationspunkte eingedampft und hierauf, wenn er als sogenannter Hutzucker erhalten werden soll, in thönerne Formen geschöpft. Man verhindert die regelmässige Krystallisation durch wiederholtes Umrühren und erhält dann eine gestörte Krystallisation, in Gestalt einer körnig krystallinischen Masse. Der noch darin gebliebene unkrystallisirbare Zucker wird durch Auflegen von einem Thon auf die Basis der Hüte, von dem aus dem Thon allmählich austretenden Wasser verdrängt und läuft aus der Oeffnung in der Spitze der Hüte ab. Man nennt dies das Decken des Zuckers. Will man den Rohrzucker in regelmässigen Krystallen haben (Kandiszucker), so werden in die zum Krystallisationspunkte eingedampfte Zuckerpflösung Bindfäden oder Holzstäbchen gehängt, an welche sich dann regelmässige Krystalle ansetzen.

Raffiniren desselben.

Hutzucker.

Kandiszucker.

Zur quantitativen Bestimmung des Rohzuckers eignet sich am Besten die polaroskopische Methode mittelst des Vetzke-Soleil'schen Saccharimeters.

- Trehalose.** 2) **Trehalose:** $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. Unter diesem Namen versteht man eine aus der Trehala, einem im Orient vielfach als Nahrungsmittel gebrauchten Stoffe, dargestellte Zuckerart. Die Trehala ist das Product eines Insektes aus der Classe der Coleopteren: *Larinus nidificans*. Die Trehalose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch ihre Krystallform, den Krystallwassergehalt, Löslichkeit in Alkohol, ein nahezu dreimal grösseres Rotationsvermögen als das des Rohrzuckers, ausserdem noch dadurch, dass sie durch Erwärmen bis auf $180^{\circ}C$. noch nicht verändert, und durch verdünnte Säuren nur sehr langsam in nichtkrystallisirbaren Zucker verwandelt wird. Mit Hefe gährt diese Zuckerart sehr langsam und unvollständig. Man erhält sie durch Auskochen der Trehala mit Alkohol.
- Mycose.** 3) **Mycose:** $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. Dieser aus dem Mutterkorn dargestellte Zucker unterscheidet sich von dem vorigen nur durch ein schwächeres Rotationsvermögen.
- Melezitose.** 4) **Melezitose:** $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Diese Zuckerart wurde aus der sogenannten Manna von Briançon, die sich auf den jungen Trieben des Lerchenbaums (*mélèze*, *Larix Europaea*) findet, dargestellt. Die Melezitose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch einen weniger süssen Geschmack, und durch ein um $\frac{1}{4}$ stärkeres Rotationsvermögen. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure nimmt letzteres langsamer ab, als das des Rohrzuckers, und geht nicht in die entgegengesetzte Richtung über.
- Melitose.** 5) **Melitose:** $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$. Die australische Manna (von *Eucalyptusarten*) besteht im Wesentlichen aus Melitose. Sie stellt feine verfilzte Nadeln dar, die einen schwach süssen Geschmack besitzen und in Wasser leicht löslich sind. Die Lösung dreht die Polarisationssebene nach rechts und reducirt nicht alkalische Kupferoxydlösungen. Bei $100^{\circ}C$. verliert sie Krystallwasser. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt. Durch Hefe wird die Melitose zwar in Gährung versetzt, allein man erhält nur halb so viel Alkohol und Kohlensäure, als aus einer gleichen Menge Traubenzucker. Gleichzeitig entsteht ein nicht gährungsfähiger Körper, das Eucalyn: $C_6H_{12}O_6$. Dasselbe ist syrupartig und lenkt die Polarisationssebene nach rechts ab. Er reducirt alkalische Kupferoxydlösungen zu Oxydul. Auch durch Einwirkung von Säuren auf Melitose scheint sich dieser Stoff zu bilden.
- Synanthrose.** 6) **Synanthrose:** $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Das Inulin begleitend, in allen knollentragenden Compositen enthalten. Am Reichlichsten in *Dahlia variabilis* und *Helianthus tuberosus* zur Zeit der Reife. Weisse, amorphe, lockere, hygroskopische Masse, in absolutem Alkohol schwer, in Aether unlöslich. Optisch inactiv. Reducirt Kupferoxydlösungen bei längerem Erwärmen. Liefert mit verdünnten Säuren behandelt Dextrose und Levulose. Nicht gährungsfähig. Liefert mit Kalk und Baryt Saccharate.

7) **Milchsucker:** $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Krystallisirt in milchweissen, vierseitigen, harten, zwischen den Zähnen knirschenden Prismen. Er schmeckt ziemlich schwach süß, ist in kaltem Wasser schwerer löslich, als die bisher abgehandelten Zuckerarten (er bedarf 6 Thlc. kaltes Wasser zur Lösung), löst sich leicht in kochendem Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol und Aether. In seiner geringeren Löslichkeit in Wasser ist es begründet, dass er nie als Syrup erscheint, auch an der Luft nicht feucht wird. Seine wässerige Lösung dreht die Polarisationssebene nach rechts. Bis auf $130^{\circ}C$. erhitzt, verliert er sein Krystallwasser, stärker erhitzt geht er in eine braune unkrystallisirbare Masse, Lactocaramel: $C_6H_{10}O_5$, über. Die Producte der trocknen Destillation des Milchsuckers sind die der übrigen Zuckerarten.

Milchzucker.

Mit Basen bildet der Milchsucker wie die übrigen Zucker Saccharate. Aus alkalischer Kupferoxydlösung scheidet er schon in der Kälte Kupferoxydul aus; allein während 180 Gewichtstheile Traubenzucker 397 Gewichtstheile Kupferoxyd reduciren, reduciren ebenso viele Gewichtstheile Milchsucker nur 298 Kupferoxyd. Die durch Reduction der Kupferoxydsalze aus dem Milchsucker sich bildenden Oxydationsproducte sind saurer Natur.

Verdünnte Säuren verwandeln den Milchsucker in Lactose (s. oben), Salpetersäure führt ihn in Schleimsäure, Zuckersäure, Weinsäure, Traubensäure und Oxalsäure über. Behandelt man ihn in der Wärme mit Brom und Wasser und kocht mit Silberoxyd oder einer anderen Base, so entsteht eine krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure von der empirischen Formel: $C_6H_{10}O_6$, welche mit der Diglycoläthylensäure isomer ist und daher den Namen Isodiglycoläthylensäure oder Lactonsäure erhalten hat. Sie liefert krystallisirbare Salze. Auch aus arabischem Gummi hat man sie erhalten. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid liefert er ein Acetat, in welchem 8 Hydroxylwasserstoffatome durch Acetyl ersetzt sind: Octacetylmilchsucker.

Isodiglycoläthylensäure.

Versetzt man eine mässig verdünnte Milchsuckerlösung, die freie Säure enthält, mit Hefe, so geht sie allmählich, wobei sich der Milchsucker vorher in Lactose verwandelt, in geistige Gährung über und liefert Alkohol und Kohlensäure. Durch faulende Stoffe aber, namentlich durch sich zersetzendes Casein erleidet er die Milch- und Buttersäuregährung. Hierauf beruht das Sauerwerden der Milch (s. unten).

Vorkommen. Der Milchsucker ist bis nun ein dem Thierreiche ausschliesslich zukommender Körper. Er ist nämlich bisher in der Milch aller Säugethiere, in der er einen der wesentlichen Bestandtheile ausmacht, ferner in der Amniosflüssigkeit der Kuh, pathologisch im milchähnlichen Inhalt gewisser Pseudoorganisationen (Lactocoele), und als pathologisches sehr seltenes Secret der männlichen Brustdrüse, — im Pflanzenreiche aber noch nirgends aufgefunden.

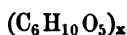
Vorkommen.

Darstellung. Man gewinnt den Milchsucker im Grossen in den Käse- Darstellun-
reien, indem man die Molken: die nach der Abscheidung des Käsestoffs aus

der Milch erhaltene Flüssigkeit, zur Krystallisation abdampft. Im Kleinen erhält man ihn aus der Milch, indem man Kuhmilch mit fein gepulvertem gebranntem Gyps bis zum Kochen erhitzt, hierauf zur Trockne abdampft und den Rückstand zuerst mit Aether, der das Fett auszieht, hierauf mit verdünntem Weingeist auskocht. Aus der weingeistigen Lösung wird der Milchzucker durch Krystallisation erhalten.

Der Milchzucker findet unter der officinellen Bezeichnung: *Saccharum lactis*, in der Pharmacie als Zusatz zu Arzneypulvern eine ziemlich ausgedehnte Anwendung. Er empfiehlt sich für diesen Zweck durch den Umstand, dass er an der Luft nicht feucht wird, was bei dem Rohrzucker, wenn er fein gepulvert ist, gern eintritt.

III. Cellulosegruppe.



Cellulose.

1) Cellulose, Pflanzenzellstoff. Die reine Cellulose besitzt je nach dem Material, aus dem sie dargestellt wurde, ein abweichendes äusseres Aussehen, und zeigt häufig noch die Form des pflanzlichen Gewebes, welches zu ihrer Bereitung diente.

Im Allgemeinen ist sie weiss, geschmack- und geruchlos, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln: in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, in verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Dagegen löst sie sich in Kupferoxyd-Ammoniak zu einer klaren, blauen, etwas klebrigen Flüssigkeit auf; Salzsäure aber fällt sie wieder aus dieser Lösung. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie anfangs auf, löst sich aber dann vollständig, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken aus, die ähnlich wie Stärkemehl durch Jod blau gefärbt werden (Amyloid). Es beruht auf diesem Verhalten eine Reaction auf Cellulose: befeuchtet man nämlich Cellulose haltende Gewebe mit Jodlösung und setzt hierauf concentrirte Schwefelsäure zu, so färben sich die aus Cellulose bestehenden Theile derselben blau. Wird Papier (mehr oder weniger reine Cellulose) einige Augenblicke in ziemlich concentrirte Schwefelsäure getaucht, und hierauf mit Wasser und Ammoniak sorgfältig ausgewaschen, so ist es oberflächlich in Amyloid verwandelt und bildet dann eine dem Pergament ähnliche Substanz (Pergamentpapier, vegetabilisches Pergament). Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure löst sich die Cellulose auf und in der Lösung ist dann Dextrin enthalten. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Traubenzucker verwandelt, durch schmelzendes Kalihydrat, und längeres Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure. Durch Salpetersäuremonohydrat, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure geht sie in eine Nitroverbindung: Pyroxylin (Schliessbaumwolle) über. Bei der trockenen Destillation giebt sie saure Producte, worunter Essigsäure und empyreumatische Oele (Kreosot u. a.).

Pergamentpapier.

Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt.

In der Cellulose sind drei Hydroxylwasserstoffatome durch Acetyl: C_2H_3O , ersetzbar. (Triacetyl-Cellulose.)

Vorkommen. Die Cellulose ist der wesentliche Bestandtheil und vielleicht auch der einzige der Zellmembran der Pflanzen, daher im Pflanzenreiche allgemein und zwar bis zu den niedersten Gliedern herab verbreitet. Die Baumwolle ist fast reine Cellulose. Im Thierreiche findet sich die Cellulose, oder ein jedenfalls sehr nahe verwandter Körper (Tunicin) als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten (*Ascidiae* und *Thaliadae*). In den Pflanzen kommt übrigens die Cellulose häufig, so namentlich im Holz mit anderen Stoffen: den sogenannten incrustirenden Materien, verbunden vor, die theils in den Zellen abgelagert sind, theils die Wände derselben durchdringen und die Cohäsionsverhältnisse der Cellulose in den verschiedenen Pflanzen bedingen.

Vorkommen.

Darstellung. Die einfachste Methode, Cellulose rein darzustellen, besteht darin, dass man Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark durch Behandlung mit den verschiedenen Aufösungsmitteln von allen löslichen Stoffen befreit. Man erreicht dies am besten, indem man die Substanz zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge auskocht, hierauf zur Zerstörung der färbenden Stoffe mit Chlorwasser behandelt, und nun noch so lange mit verdünnter Essigsäure, Alkohol, Aether und Wasser auszieht, als diese Lösungsmittel noch etwas aufnehmen.

Darstellung

Feines Filtrirpapier ist übrigens fast reine Cellulose.

Pyroxylin. Schiessbaumwolle. Man erhält diesen explosiven Körper, wie bereits oben erwähnt wurde, durch Einwirkung von Salpetersäure-Monohydrat, oder eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle. Ohne sich in der Säure zu lösen, oder ihr äusseres Ansehen irgendwie zu ändern, verwandelt sich die Baumwolle in Nitroverbindungen, die als Cellulose betrachtet werden können, in welchen mehrere Wasserstoffatome durch NO_2 ersetzt sind.

Schiessbaumwolle

Sowie man sie gewöhnlich erhält, ist sie jedenfalls ein Gemenge mehrerer höher oder weniger hoch nitrirter Verbindungen, und besitzt je nach der Bereitungsweise abweichende Eigenschaften. Durch ihr Aussehen unterscheidet sie sich durchaus nicht von gewöhnlicher Baumwolle, dagegen ist sie aber in hohem Grade explosiv. Durch Schlag, oder in höherer Temperatur verbrennt sie nämlich unter Verpuffung sehr rasch und ohne Kohle zu hinterlassen. Man wendet sie mit Vortheil zum Felsensprengen an. Da sie von den stärksten chemischen Agentien: namentlich von Säuren und Alkalien, von Chromsäure und übermangansaurem Kalium u. s. w. nicht angegriffen wird, kann man sie auch mit Vortheil benutzen, um starke Säuren, Laugen, leicht zersetzbare Lösungen, wie Lösungen von Chromsäure, übermangansaurem Kalium u. dergl. zu filtriren. In feuchtem Zustande zersetzt sie sich allmählich. Durch reducirende Agentien: durch Essigsäure und metallisches Eisen, wird sie wieder in gewöhnliche Wolle verwandelt.

Die Auflösung der Schiesswolle in einem Gemisch von Alkohol und Aether führt den Namen Collodium.

Die durch Eintauchen von sorgfältig gereinigter Baumwolle in ein Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. rauchender Salpetersäure (5 Minuten lang) und nachheriges vollständiges Auswaschen mit Wasser dargestellte Schiessbaumwolle ist in Wasser und Weingeist unlöslich, und löst sich auch in einem Gemisch von Alkohol und Aether nicht auf. Dagegen aber löst sie sich, dadurch bereitet, dass man 1 Thl. Baumwolle in eine noch warme Auflösung von 20 Thln. Kalisalpeter in 31 Thle. concentrirter Schwefelsäure einträgt, und damit 24 Stunden in Berührung lässt, in einem Gemisch von Alkohol und Aether zu einer klebrigen, etwas opalisirenden dicken Flüssigkeit auf, die das sogenannte Collodium darstellt. Dieses auf eine Fläche aufgestrichen, lässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feine aber feste, vollkommen durchsichtige und für Wasser vollkommen undurchdringliche Haut zurück. Hierauf beruht die Anwendung des Collodiums in der Chirurgie als Verband- und Klebmittel, und in der Photographie, in der es sehr wichtig geworden ist. Auch zur Darstellung des elektrischen Papiers wird es benutzt.

Auch aus anderen Arten von Cellulose (Holz, Flachs, Werg, Papier) erhält man der Schiesswolle ähnliche explodirende Verbindungen.

Stärke.

2) **Amylum. Stärke.** Die Stärke stellt sich dem unbewaffneten Auge als ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar; dagegen mit dem Mikroskop untersucht, aus 0.185 bis 0.082 Mm. im Durchmesser haltenden ovalen, runden, länglichen, farblosen Körnchen bestehend, die sich durch concentrisch geschichteten Bau und starkes Lichtbrechungsvermögen charakterisiren. Die concentrischen Schichten sind von ungleicher Dichtigkeit, von verschiedenem Wassergehalte und doppelbrechend.

Besteht aus mindestens zwei organischen Verbindungen.

Dieser Bau der Stärkekörner macht es allein schon klar, dass man es hier nicht mit einem chemischen Individuum zu thun hat, und dass den morphotischen Differenzen auch chemische parallel gehen. In der That besteht das Stärkekorn, abgesehen von dem verschiedenen Wassergehalte seiner einzelnen Schichten, aus einer ganzen Reihe von einander allerdings sehr ähnlichen Stoffen, die sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, ihre Resistenz gegen chemische Agentien, namentlich gegen verdünnte Mineralsäuren, und ihr Verhalten gegen Jod von einander unterscheiden. Der eine kann der Stärke durch verdünnte Mineralsäuren und auch durch Wasser zum Theil wenigstens entzogen werden. Er wird durch Jod blau gefärbt; der andere ist in Wasser unlöslich und besitzt, wenn völlig rein, die letztere Eigenschaft nicht, färbt sich vielmehr mit Jod gelb. Die nähere chemische Natur beider Substanzen ist unbekannt, doch sind es wahrscheinlich isomere, jedenfalls aber in ihrer Zusammensetzung sich sehr nahe stehende Körper und sind dieselben in der Stärke keineswegs scharf geschieden, sondern durch Uebergänge verbunden, die sich mit Jod violett, roth und endlich rothgelb färben. Der durch Jod sich gelb färbende ist der widerstandsfähigste von allen, und

scheint der Cellulose verwandt, wenn nicht identisch mit ihr zu sein. Der Rückstand von der Behandlung der Stärke mit verdünnten Mineralsäuren in der Kälte, enthält eine durch Kochen mit Wasser extrahierbare Substanz, deren Lösung durch Jod violett, im Ueberschuss roth gefärbt wird, und die als Amylodextrin bezeichnet wurde. Seine Lösungen wirken rechtsdrehend und zwar steht ihr Drehungsvermögen in der Mitte zwischen Stärke und Dextrin. Das Amylodextrin scheidet sich beim Abdampfen aus seinen Lösungen krystallinisch aus.

Amylodextrin.

Als Ganzes, makrochemisch betrachtet, ist die Stärke in kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Wird sie mit Wasser von 72° C. behandelt, so quillt sie auf und verwandelt sich in jene klebrige Masse, die man Kleister nennt. Diese Veränderung: die Kleisterbildung, ist aber keine eigentliche Lösung, sondern nur ein sehr bedeutendes Aufquellen.

Durch Jod wird die Stärke schön dunkelblau gefärbt und man kann durch dieses Verhalten mittelst Stärkekleister noch sehr geringe Mengen von freiem Jod nachweisen. Die blaue Färbung, welche die Amylumkörnchen durch Jod annehmen, scheint übrigens nicht von einer chemischen Verbindung herzurühren; beim Kochen verschwindet die blaue Färbung, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. Brom färbt die Stärke schön orangegelb, was als Reagens auf Brom benutzt wird.

Färbt sich durch Jod blau, durch Brom orange.

Von grosser Wichtigkeit ist das Verhalten der Stärke gegen gewisse Fermente. Bei dem Keimen der Gerste und anderer Cerealien entwickelt sich ein stickstoffhaltiges, jedoch noch nicht rein dargestelltes Ferment: Diastase, welches die Fähigkeit besitzt, unter den für Gährvorgänge überhaupt erforderlichen Bedingungen grosse Quantitäten Stärke in Dextrin und eine gährungsfähige Zuckerart: Maltose zu verwandeln, welche man früher mit Traubenzucker verwechselte (s. w. o.). Aehnlich wie Diastase wirken aber auf Stärke der Speichel und andere thierische Stoffe: Bauchspeichel, Blutserum, Galle u. a. m.; es ist aber nicht ausgemittelt, ob dabei ebenfalls Maltose, oder ob Traubenzucker entsteht. Verdünnte Säuren führen beim Erwärmen die Stärke ebenfalls in Traubenzucker über. Concentrirte Schwefelsäure bildet beim Zusammenreiben mit Stärke eine eigenthümliche, noch nicht näher studirte Säure. Auch mit Basen (Kalk, Baryt, Blei) verbindet sich die Stärke ähnlich den Zuckerarten.

Durch gewisse Fermente: Diastase, Speichel u. a. wird die Stärke in Zucker verwandelt.

Geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren ebenfalls in Traubenzucker über.

Bis auf 160 bis 200° C. vorsichtig erhitzt, verwandelt sich das Amylum in Dextrin, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt und liefert bei der trockenen Destillation dieselben Producte wie der Zucker. Erhitzt man es mit gespannten Wasserdämpfen, so geht es ebenfalls in Dextrin und dann in Traubenzucker über. Ein Zusatz von einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure befördert diese Umwandlung.

Beim Erhitzen auf 160° C. bildet sich aus der Stärke Dextrin.

Bei der Behandlung mit Chlor oder Braunstein und Salzsäure liefert es Chloral. Salpetersäure löst in der Kälte die Stärke auf; aus dieser

Lösung wird durch Zusatz von Wasser eine explosive Nitroverbindung, Xyloidin: $C_6H_9(NO_2)_3O_3$, gefällt. Bei der Oxydation mit Brom und Wasser und nachherige Behandlung mit Silberoxyd liefert die Stärke Dextronsäure, $C_6H_{12}O_7$ (s. w. u.).

Triacetyl-
stärke.

Durch Erhitzen von Stärke mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht Triacetylstärke: $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$, als eine amorphe Masse, die bei der Behandlung mit Alkalien wieder Essigsäure und Stärke liefert.

Vorkom-
men.

Vorkommen. Das Amylum gehört zu den verbreitetsten Stoffen des Pflanzenreichs. Es ist stets in den Pflanzenzellen eingelagert, kommt in allen Pflanzen vor, und findet sich besonders reichlich im Marke der Bäume, im Perispermum und den Cotyledonen der Cerealien, den Leguminosen, den Kastanien, Eicheln, vielen Wurzeln, Zwiebeln und Knollen. Es ist daher auch ein Bestandtheil des Mehles, der Kartoffeln und vieler anderer pflanzlicher Nahrungstoffe.

Arrow-root.

Arrow-root. Unter diesem Namen kommt ein Stärkemehl in den Handel und wird als Arznei- und Nahrungsmittel angewendet, welches aus der westindischen Pfeilwurzel: *Maranta arundinacea*, der Wurzel von *Curcuma angustifolia* und dem Wurzelstocke der *Tacca pinatifida* dargestellt wird. Das, **Sago** genannte, Stärkemehl wird aus dem Marke des Stammes gewisser Palmen und einiger Cycadeen, — **Tapioca**, im Wesentlichen ebenfalls Stärkemehl, aus der Wurzel von *Jatropha Manihot* gewonnen.

Darstellung.

Darstellung. Die Gewinnung der Stärke besteht häufig nur in einer mechanischen Abscheidung derselben. So gewinnt man die Kartoffelstärke, indem man die Kartoffeln, um die Pflanzenzellen, in denen die Stärke eingeschlossen ist, zu zerstören, auf einem Siebe zerreibt und sie hierauf so lange durch fließendes Wasser auswäscht, als dieses noch milchig abfließt. Aus dieser milchigen Flüssigkeit setzt sich bald die Stärke zu Boden und kann dann durch wiederholtes Abschlämmen von mechanischen Beimengungen befreit werden. Die Weizenstärke gewinnt man aus Weizenmehl auf ähnliche Weise, oder dadurch, dass man Weizenkörner in Wasser aufquellen lässt, sie hierauf zerdrückt und die Masse durch Sauerteig in Gährung versetzt, wodurch unter Bildung von Milchsäure und Essigsäure der Kleber zerstört wird, während das Stärkemehl unangegriffen bleibt und durch Schlämmen rein erhalten werden kann.

Das gewöhnliche, in den Handel kommende Stärkemehl ist Kartoffel- oder Weizenstärkemehl.

Praktische
Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen. Das Stärkemehl ist der Ausgangspunkt für die Gewinnung des Weingeistes und gewöhnlichen Branntweins, für die Fabrikation des Bieres und für die Darstellung von Dextrin und künstlichem Traubenzucker. In der Technik findet, abgesehen von der Bier- und Branntweinfabrikation, die Stärke auch noch zum Verdicken der Farben und Appreturen der Zeuge, und zur Darstellung von Dextrin und Traubenzucker Anwendung.

Weitere
technische
Anwendungen
der
Stärke.

Inulin.

3) **Inulin.** Diese stärkemehlähnliche Substanz ist in den Wurzeln vieler Pflanzen der Ordnung *Compositae*, u. a. in *Inula Helenum*, *Helian-*

thus tuberosus, in den Cichorienwurzeln, besonders reichlich aber in den Wurzelknollen der Dahlien (Georginen) enthalten. Das Inulin ist ein der Stärke sehr ähnliches weisses krystallinisches Pulver, welches in Wasser ohne Kleisterbildung zu einer dicklichen Flüssigkeit löslich ist, und durch Jod nicht blau gefärbt wird. Die Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es zunächst Levulose, dann aber wie der invertirte Rohrzucker Levulinsäure. Es reducirt alkalische Kupferlösungen, ist mit Hefe nicht gährungsfähig und schmilzt bei 180° zu einem amorphen Körper: Pyroinulin. In Kupferoxyd-Ammoniak ist es löslich.

4) **Lichenin. Moosstärke.** Dieser Körper ist in einigen Flechten, namentlich *Cetraria islandica*, enthalten. Bildet in den Pflanzenzellen eine homogene aufgequollene Masse, und wird aus isländischem Moose gewonnen, indem man dasselbe mit kaltem Wasser, das etwas kohlen-saures Natrium enthält, erschöpft und hierauf mit Wasser auskocht, welches das Lichenin löst und beim Erkalten als eine farblose Gallerte abscheidet. Beim Trocknen verwandelt es sich in eine harte, halb-durchsichtige Masse, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in kochendem Wasser dagegen löslich ist, und darin beim Erkalten zu einer Gallerte aufquillt. Durch Jod wird es bald blau, bald grünlich gefärbt. Sein übriges Verhalten ist das des Amylums. Lichenin.

5) **Paramylon** ist in Gestalt weisser kleiner Körner in einer Infusorien-species: *Euglena viridis* enthalten und kann daraus auf mechanischem Wege ausgeschlämmt werden. Es ist ein weisses, in Wasser, verdünnten Säuren und Ammoniak unlösliches Pulver, welches sich in Kali löst, daraus aber durch Salzsäure als opalisirende Gallerte abgeschieden wird. Diastas führt das Paramylon nicht in Zucker über, wohl aber rauchende Salzsäure. Jod ruft keine bestimmte Färbung hervor. Giebt so wie Amylum bei der Oxydation mit Brom und Wasser Dextronsäure. Paramylon.

6) **Glycogen. Zuckerbildende Substanz der Leber.** Diese in der Leber der Säugethiere und des Menschen, neben einem nach dem Tode das Glycogen in Zucker umwandelnden Fermente, aber auch in anderen thierischen, namentlich embryonalen Geweben enthaltene Substanz wird aus Menschenlebern einfach dadurch gewonnen, dass man die Leber mit Wasser so lange ausspritzt, als das Wasser noch milchig abläuft, aus der Flüssigkeit das Albumin durch Kochen coagulirt und das Filtrat mit Alkohol versetzt, wodurch das Glycogen gefällt wird. Man löst dasselbe in Wasser auf, kocht die Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure, wobei gewöhnlich noch ein Rest von Albuminstoffen sich abscheidet, und fällt wieder mit Alkohol. Durch Aether wird es von Fett befreit. Glycogen.

Das gereinigte Glycogen stellt ein schneeweisses, mehlartiges Pulver dar, welches unter dem Mikroskope keinerlei Organisation zeigt; es ist geschmack- und geruchlos, quillt in Wasser kleisterartig auf und löst sich beim Erwärmen rasch zu einer opalisirenden Flüssigkeit. Jod be-

wirkt maronenbraune bis dunkelrothe Färbung. Speichel, Pancreassaft, Lebersaft, Blut, Diastas und verdünnte Säuren verwandeln es sehr rasch in Traubenzucker; Salpetersäure giebt in der Kälte Xyloidin, beim Kochen Oxalsäure. Zuweilen wird es in Gestalt einer gelblichweissen, gummiähnlichen Masse erhalten, deren übrige Eigenschaften sonst keine Verschiedenheiten darbieten.

Es scheint verschiedene Wassermengen chemisch binden zu können, denn die Analysen verschieden dargestellter Präparate gaben die Formeln: $C_6H_{10}O_5$, $C_6H_{12}O_6$ und $C_6H_{14}O_7$.

Von Kupferoxyd-Ammoniak wird das Glycogen gelöst und durch Salzsäure aus der Lösung wieder gefällt.

Gummi.

7) **Gummiarten.** Unter der allgemeinen Bezeichnung Gummi befreift man eine gewisse Anzahl mit der Cellulose und mit Amylum isomerer Kohlehydrate, die sich in Wasser zu klaren, stark klebrigen und klebenden Flüssigkeiten lösen, oder damit aufquellen, aus ihren wässrigen Lösungen durch Alkohol niedergeschlagen werden, geschmack- und geruchlos sind und durch verdünnte Säuren in Traubenzucker übergehen. Man theilt sie zweckmässig ein A: In Wasser wirklich lösliche Gummiarten (Arabin, Dextrin). B: Mit Wasser schleimig aufquellende Gummiarten (Bassorin, Cerasin, Pflanzenschleim).

Arabisches Gummi.

a. Arabisches Gummi. Arabin. Farblose oder gelbliche Massen von glasähnlichem Glanze, mehr oder minder vollkommener Durchsichtigkeit und muschligem Bruche. In kaltem Wasser vollständig zu einer sauer reagirenden klebrigen Flüssigkeit löslich, die einen faden Geschmack besitzt, den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt, und beim Eindampfen zu einer gesprungenen durchsichtigen Masse eintrocknet. Das arabische Gummi besteht im Wesentlichen aus dem Calcium- und Kaliumsalze einer Säure (Gummiäure, Arabinsäure, Metapectinsäure), die man daraus erhält, wenn die mit etwas Salzsäure versetzte Gummilösung mit Alkohol gefällt wird. Ihre Formel ist $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Lösungen des Gummi werden durch basisch-essigsäures Blei und kieselsäures Kalium gefällt; in Alkohol ist das arabische Gummi wie alle Gummiarten vollständig unlöslich, es wird daher aus seinen wässrigen Lösungen auch durch Alkohol vollständig ausgefällt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Arabinose (s. w. o.) verwandelt, Salpetersäure führt es in Oxalsäure und Schleimsäure über. Diastas ist ohne Einwirkung darauf. Bei der trockenen Destillation verhält es sich wie die übrigen Kohlehydrate.

Vorkommen.

Vorkommen. Das arabische Gummi ist ein Bestandtheil des Saftes vieler Pflanzen, namentlich auch des Saftes der Zuckerrüben, in gewissen Pflanzenfamilien, so den Mimosen und Cicadeen aber besonders reichlich enthalten. Zuweilen fliesst es freiwillig aus. Dies ist besonders der Fall bei mehreren in Arabien, Aegypten und am Senegal vorkommenden Acaciaarten, welche das arabische Gummi des Handels

liefern. Dieses enthält noch einige durch Alkohol ausziehbare Beimen-
gungen, und hinterlässt beim Verbrennen 2 bis 3 Procent Asche.

Das arabische Gummi hält wegen der klebrigen Beschaffenheit seiner wässrigen Lösung fein vertheilte Körper suspendirt. Hierauf beruht seine Anwendung zur Bereitung der Dinte und gewisser Arzneiformen (*Mucilago, Emulsio gummosa etc.*). Das Gummi findet ausserdem in der Färberei und als Klebmittel eine vielfache Anwendung.

Anwendung
zu Emul-
sionen.

Eine als Gährungsgummi bezeichnete Gummiart, welche unter dem Einflusse einer besonderen Gährung: der schleimigen Gährung des Rübensaftes auf Kosten des Zuckers neben Mannit und Milchsäure entsteht, unterscheidet sich vom arabischen Gummi dadurch, dass es die Polarisationsene nach rechts dreht, mit Fehling'scher Lösung nur einen blauen flockigen Niederschlag giebt, und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, einen unkrystallisirbaren Zucker liefert.

Gährungs-
gummi.

b. Dextrin. Diese Gummiart ist in einigen Pflanzen, ausserdem aber im Blute der Herbivoren, und in grosser Menge im Pferdefleische nachgewiesen; es bildet sich aus Amylum: beim Erhitzen auf 180°, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, durch Diastas und durch Kochen mit verdünnten Säuren; auch bei der Behandlung des arabischen Gummis mit verdünnter Schwefelsäure entsteht es als Zwischenproduct.

Dextrin.

Kommt in seinem äusseren Ansehen und in den meisten Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Gummi überein; wie dieses ist es namentlich auch in Wasser vollkommen löslich. Seine Lösungen färben sich mit einer Jodkalium-Jodlösung röthlich violett. Von der Verschiedenheit des Ursprungs abgesehen, unterscheidet es sich vom arabischen Gummi dadurch, dass seine Lösung die Polarisationsene des Lichtes stark nach rechts dreht (daher der Name Dextrin), dass es bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure giebt, dass es endlich von Bleiessig nicht gefällt wird. In Berührung mit Hefe und Wasser soll das Dextrin, ohne sich vorher in Zucker zu verwandeln, der geistigen Gährung fähig sein. Durch Diastas und verdünnte Säuren wird es leicht in Traubenzucker verwandelt. Mit Essigsäureanhydrid liefert es Triacetyl-Dextrin, $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_3$. Bei der Oxydation mit Brom und Wasser und nachherige Behandlung mit Silberoxyd entsteht Dextronsäure, $C_6H_{12}O_7$ (s. w. u.).

Ueber eine in der Stärke bereits enthaltene Zwischenstufe zwischen Stärke und Dextrin: Amylodextrin vergl. unter Stärke.

Gewinnung. Da das Dextrin die natürlichen Gummiarten in ihren meisten Anwendungen vollkommen ersetzt und billiger zu stehen kommt, wird es im Grossen fabrikmässig dargestellt. Die gewöhnlichste Methode ist folgende: Man befeuchtet Stärkemehl mit Wasser, welchem etwa 2 Proc. Salpetersäure zugesetzt werden, lässt an der Luft trocknen, und erhitzt dann auf 110° C. Die Anwendungen des Dextrins sind die des Gummis.

Gewinnung.

8) Pflanzenschleim. Bassorin. Pectinstoffe. Unter diesen Namen werden im Pflanzenreiche sehr verbreitete Stoffe zusammengefasst,

von welchen die erstgenannten nach ihrer Zusammensetzung zu den Kohlehydraten gezählt werden. Wegen ihrer Unfähigkeit zu krystallisiren, ihrer Nichtflüchtigkeit, und in Folge des Mangels scharfer unterscheidender Merkmale ist es aber schwer darüber zur Entscheidung zu gelangen, ob man es mit chemischen Individuen, oder mit Gemengen isomerer, oder wenigstens annähernd gleich zusammengesetzter Körper zu thun hat.

Pflanzenschleim.

Eigenthümlich ist dem Pflanzenschleim vor Allem die Eigenschaft in Wasser nicht eigentlich löslich zu sein, damit aber zu durchsichtigen, dicken schleimigen Flüssigkeiten, welche im Aeusseren dem Thierschleim sehr ähnlich sind, aufzuquellen, in getrocknetem Zustande hornartige amorphe Massen darzustellen, und beim Kochen mit verdünnten Säuren wieder dünnflüssig zu werden. Besonders reich an Pflanzenschleim sind gewisse Samenknollen und Wurzeln. So die Samen von *Plantago Psyllium* (Flohsamen), von *Linum usitatiss.* (Leinsamen), die Quittenkerne, die Wurzeln von *Althaea off.* (Althaeaschleim), die Knollen mehrerer einheimischer Orchideen (Salepschleim), gewisse Seealgen (Knorpeltangschleim) u. a. m. Die Zusammensetzung des Leinsamen- und des Flohsamenschleimes entspricht nahezu der Formel $C_6 H_{10} O_5$; jene des Quittenschleimes ergiebt etwas mehr Kohlenstoff als obige Formel verlangt, was aber Angesichts der mangelnden Garantie für die Reinheit zur Aufstellung einer anderen Formel kaum berechtigt. Quittensamen-, Flohsamen- und Leinsamenschleim liefern bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Cellulose, oder wenigstens einen mit dieser in den Eigenschaften übereinstimmenden, und in der Zusammensetzung nahe übereinstimmenden Körper, ausserdem Gummi (rechtsdrehend) und rechtsdrehenden Zucker, welche Producte bei den verschiedenen Schleimarten in verschiedener aber in bestimmtem Verhältnisse stehender Gewichtsmenge auftreten.

Bassorin.

Unter dieser Bezeichnung versteht man den in Wasser unlöslichen, und darin aufquellenden Theil des Bassora-, Traganth- und anderer Gummiarten. Es verhält sich dem Pflanzenschleim im Wesentlichen sehr ähnlich, und steht dazu jedenfalls in sehr naher Beziehung, ist aber im Allgemeinen sehr wenig studirt.

Pectinstoffe.

Mit diesem Namen bezeichnet man im Pflanzenreiche sehr verbreitete, besonders reichlich aber im Marke fleischiger Früchte und Wurzeln vorkommende Stoffe, über deren Zusammensetzung und Eigenschaften es zwar nicht an Angaben fehlt, die aber demungeachtet nur sehr unvollkommen und unbefriedigend gekannt sind.

In den Pflanzen soll ein für sich in Wasser unlöslicher Stoff vorkommen, die Pectose, der durch ein in denselben Pflanzen befindliches Ferment in Lösung übergeht, und so die sogenannten Pectinstoffe erzeugt, farblose, unkrystallisirbare, in Wasser unlösliche Materien, die mit Wasser Gallerten bilden. Sie können nicht in Zucker übergeführt werden, und sind optisch unwirksam. Die Pectinstoffe sollen Ur-

sache sein, dass gewisse Pflanzensäfte nach dem Einkochen mit Zucker eine Gelée bilden.

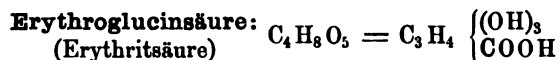
Aus dem Saft reifer Birnen gewinnt man das Pectin, indem man solchen zur Abscheidung des Kalks mit Oxalsäure, hierauf zur Fällung der Eiweissstoffe mit Gerbsäure behandelt, und aus dem Filtrat das Pectin durch Alkohol niederschlägt. Aus concentrirten Lösungen fällt es in Gestalt langer Fäden, aus verdünnten in Form einer Gallerte nieder. Getrocknet ist es weiss, in Wasser löslich, geschmacklos und wird in Lösung durch Bleiessig gefällt.

Mit Alkalien behandelt geht es in Pectinsäure über, die durch Säuren als Gallerte ausgefällt wird und nach dem Trocknen eine farblose, holzige, in Wasser unlösliche Masse darstellt. Wird es längere Zeit mit Säuren oder Alkalien gekocht, so geht es in die in Wasser lösliche, von der ebenfalls als Metapectinsäure bezeichneten Arabinsäure (vergl. S. 400) verschiedene Metapectinsäure, $C_3H_{10}O_7$, über, die sauer schmeckt und aus alkalischen Kupferoxydaufösungen Kupferoxydul reducirt. Durch fortgesetzte Behandlung mit ätzenden Alkalien zerfällt sie in Ameisensäure und Protocatechusäure: $C_8H_{10}O_7 = CH_2O_2 + C_7H_6O_4 + H_2O$.

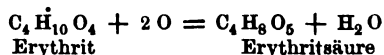
Die Zusammensetzung aller Pectinstoffe ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, oder besser, es ist wahrscheinlich, dass die analysirten Stoffe Gemenge verschiedener Verbindungen waren.

Zu den polyvalenten Alkoholen in näherer Beziehung stehende Säuren.

erythro-
glucinsäure.



Diese vierwerthige einbasische Säure entsteht, wenn man eine mit Platinschwarz versetzte Erythritlösung längere Zeit an der Luft stehen lässt; auch durch Behandlung des Erythrits mit mässig concentrirter Salpetersäure erhält man sie:



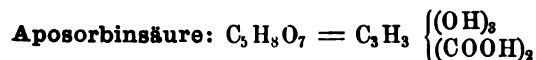
Es ist eine krystallinische, sehr zerfliessliche Masse; bildet mit Alkalien undeutlich krystallisirende, leicht lösliche Salze, fällt Blei-, Zinn-, Quecksilber- und Silbersalze.

inulin-
säure.



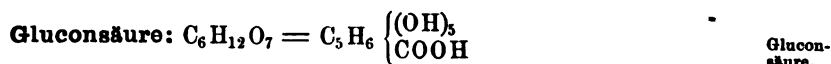
Diese Säure entsteht bei längerem Kochen des invertirten Rohrzuckers mit verdünnter Schwefelsäure, ebenso auch aus Inulin; sie ist unter + 11° fest, amorph, über dieser Temperatur flüssig, destillirt bei etwa 260° nahezu ohne Zersetzung, löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, ist optisch inactiv, einbasisch und liefert krystallisirbare Salze.

aprosorbin-
säure



Diese Säure ist, wie sich aus der Formel ergibt, fünfwerthig und zweibasisch; sie entsteht bei der Oxydation des Sorbins mit Salpetersäure neben Weinsäure und Traubensäure.

Dünne, spitze Rhomboëder, oder verworrene Blättchen, welche bei 100° nichts an Gewicht verlieren, bei 110° unter Wasserverlust schmelzen, bei 170° sich aber vollständig zersetzen. Leicht löslich in Wasser. Es sind saure und neutrale Salze dargestellt. Das krystallisirte Calciumsalz löst sich in Kalilauge und Salmiak.



Man erhält die Gluconsäure, wie die Formel zeigt, eine sechswerthige einbasische Säure, aus dem Traubenzucker, indem man die verdünnte wässrige Lösung desselben mit Chlorgas sättigt, das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom entfernt, dann fein vertheiltes Silberoxyd bis zur Sättigung hinzusetzt, und das Filtrat vom Chlorsilber, nach der Entfernung des gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff verdunstet.

Fast farbloser Syrup, stark und angenehm sauer schmeckend, in starkem Weingeist unlöslich, der übrigens, wie es scheint, sich nach längerer Zeit in Krystalle verwandelt. Ihre wässrige Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt. Alkalische Kupferoxydlösungen reducirt sie wie Traubenzucker. Liefert ein gut krystallisirendes Calcium- und Baryumsalz. Die übrigen Salze, namentlich die der Alkalien krystallisiren nicht.

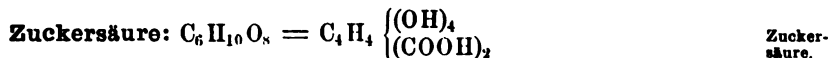
Der Gluconsäure isomer sind:

Dextronsäure: $C_6H_{12}O_7$. Durch Oxydation des Dextrins und der Stärke mit Brom und Wasser und nachherige Behandlung mit Silberoxyd erhalten, nicht krystallisirbarer stark saurer Syrup, rechtsdrehend und sich von der isomeren Gluconsäure durch ein um etwa 5° grösseres Drehungsvermögen, verschiedene Löslichkeit und verschiedenen Krystallwasser-gehalt ihrer Salze unterscheidend. Die Säure ist zweibasisch. Ihr Baryumsalz verwandelt sich allmählich von selbst in gluconsaures Baryum. Dextron-
säure.

Mannitsäure: $C_6H_{12}O_7$, welche neben Mannitose entsteht, wenn Mannit sich durch Vermittelung von Platinschwarz oxydirt, ist in Wasser und Alkohol gleich leicht löslich, wie es scheint zweibasisch und liefert amorphe Salze. Mannit-
säure.

So wie die Gluconsäure aus Traubenzucker, wird aus Milchzucker oder arabischem Gummi

Lactonsäure: $C_6H_{10}O_6$, erhalten. Weisse, zerfliessliche, bei 100° schmelzende Krystallmasse. Die Säure ist einbasisch. Lacton-
säure.



Diese sechswerthige, zweibasische Säure bildet sich bei vorsichtiger Oxydation der Zuckerarten, der meisten übrigen Kohlehydrate und des Mannits mit Salpetersäure.

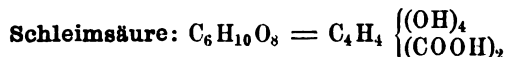
Gummiartige, nicht krystallisirbare, sehr zerfliessliche Masse, auch in Alkohol leicht löslich. Geht bei weiterer Oxydation zuerst in Weinsäure, dann in Oxalsäure über. Ihre Lösung lenkt (wenn die Säure aus Rohrzucker dargestellt wurde) den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, und wirkt stark reducirend. Bildet neutrale und saure, zum Theil krystallisirbare Salze. Das saure Kalium- und Ammoniumsalz sind in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiren gut. Die neutralen

Alkalisalze sind zerfliesslich, die übrigen Salze meist unlöslich. Der Aethylester mit Acetylchlorid behandelt, liefert



Auch liefert die Zuckersäure mit 3 Atomen Blei ein Salz. Durch beide Verbindungen ist die Sechswerthigkeit der Säure dargethan. Isomer mit der Zuckersäure ist die

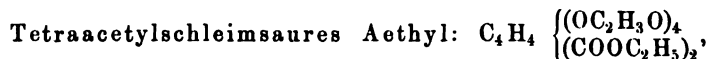
schleim-
säure.



die ebenfalls sechswerthig und zweibasisch ist. Sie bildet sich bei der Oxydation von Pflanzenschleim (daher der Name), Gummi, Milchsucker, Melitose und Dulcit mit Salpetersäure, meist neben Weinsäure oder Zuckersäure.

Weisses, sich sandig anfühlendes Krystallpulver, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen, liefert bei der trockenen Destillation Pyroschleimsäure und Kohlensäure, mit schmelzendem Kali Essigsäure und Oxalsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure. Ihre Salze sind schwer- oder unlöslich in Wasser. Das neutrale Ammoniumsalz zersetzt sich beim Erhitzen in Ammoniak, Wasser und Pyrrol, C_4H_5N , eine flüssige, bei 133° siedende Base.

Ihr neutraler Aethylester, $C_4H_4(OH)_4(COOC_2H_5)_2$, ein fester, in vierseitigen Säulen krystallisirender Körper wird beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Bildung des sauren Esters $C_4H_4(OH)_4COOH$. $COOC_2H_5$, der ebenfalls krystallisirbar ist, zersetzt. Wird der neutrale Ester der trockenen Destillation unterworfen, so liefert er Pyroschleimsäure und eine damit isomere Säure (Isopyroschleimsäure) neben anderen Producten. Mit Acetylchlorid behandelt, giebt er:



farblose, glasglänzende, in heissem Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Behandelt man Schleimsäure mit Phosphorchlorid, so erhält man eine krystallisirbare chlorhaltige Verbindung: $C_6H_2Cl_2O_2Cl_2$, welche als das Chlorid der Muconsäure betrachtet wird. Durch Kochen mit Wasser verwandelt es sich in Chlormuconsäure: $C_6H_4Cl_2O_4$, und Salzsäure. Durch Behandlung mit Wasserstoff wird dieser Säure Chlor entzogen, Wasserstoff tritt ein, und man erhält Hydromuconsäure (vgl. S. 326).

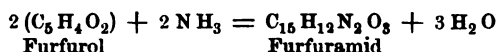
pyro-
schleim-
säure.

Pyroschleimsäure: $C_5H_4O_3$. Diese bei der trockenen Destillation der Schleimsäure gebildete Säure stellt weisse, nadelförmige, bei 134° schmelzende, aber schon bei 100° theilweise sublimirende Nadeln dar, welche sich in kochendem Wasser und Weingeist leicht lösen. Ist einbasisch. Liefert mit Brom behandelt Fumarsäure. Als ihr Aldehyd ist zu betrachten:

Furfurol: $C_5H_4O_2$. Man erhält diesen Körper durch Destillation **Furfurol** verschiedener Kohlehydrate, wie Zucker, Stärke, Holz, aber auch bei der Destillation von Kleie, Leinölkuchen und anderen organischen Stoffen mehr mit verdünnter Schwefelsäure. Man sättigt das Destillat mit Kali und rectificirt, wobei es mit dem Wasser in öligen Tropfen übergeht; durch Chlorcalcium wird es entwässert.

Farblose, aber am Lichte sich bald gelb und braun färbende Flüssigkeit von 1.165 specif. Gew. und 163° Siedepunkt, leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Wasser (12 Thle.). Wird durch Kochen mit Wasser und Silberoxyd zu Pyroschleimsäure oxydirt. Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen. In Berührung mit Ammoniak verbindet es sich damit unter Abscheidung von Wasser zu

Furfuramid: $C_{15}H_{12}N_2O_3$:



Farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Krystalle, die sich **Furfuran** am Lichte bräunen und beim Erhitzen auf 120° oder beim Kochen mit Alkalien in die isomere Base Furfurin übergehen: farblose, kleine geschmack- und geruchlose Prismen, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Furfurin reagirt alkalisch und bildet mit Säuren leicht krystallisirbare Salze

Bei der Behandlung mit Schwefelammonium nimmt das Furfurol 1 Atom Schwefel auf, und geht unter Austritt von 1 Atom Sauerstoff in Thiofurfurol: C_5H_4OS , über, welches als weisses krystallinisches Pulver niederfällt.

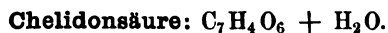
Mit dem Furfurol isomer ist das durch Destillation mehrerer **Fucus-** **Fucusol** **arten** mit verdünnter Schwefelsäure darstellbare Fucusol. Es liefert bei der Oxydation mittelst Silberoxydes eine der Pyroschleimsäure isomere Säure (Betabrenzschleimsäure). Ob dieselbe identisch ist mit der Isobrenzschleimsäure, durch trockene Destillation des neutralen Esters der Schleimsäure dargestellt, steht dahin.

Isodulcitsäure: $C_6H_{10}O_9$,

wird bei der Oxydation des Isodulcits mit Salpetersäure erhalten. **Isodulcitsäure.** Körnige, kaum in Weingeist, aber leicht in Wasser lösliche Krystalle, im Wasserbade bereits unter Bräunung schmelzend, von rein und angenehm saurem Geschmack. Reducirt Kupferoxydlösungen nicht, und scheint zweibasisch und vierwerthig zu sein. Ist aber noch ziemlich unvollkommen studirt.

A n h a n g.

Anhangsweise betrachten wir hier zwei mehrbasische Säuren, die ziemlich vereinzelt stehen, und am zweckmässigsten hier untergebracht werden, nämlich Chelidonsäure und Mekonsäure.



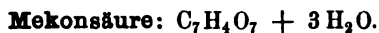
alidon-
ire.

Die Chelidonsäure kommt in Verbindung mit Kalk und organischen Basen neben Aepfelsäure in allen Organen von *Chelidonium majus* vor, und wird aus dem Saft der blühenden Pflanze gewonnen, indem man ihn nach Abscheidung des Albumins mit einem Bleisalz ausfällt, das gefällte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt, aus der freien Säure das Calciumsalz darstellt und dieses durch Umkrystallisiren reinigt. Zur Gewinnung der freien Säure wird das Calciumsalz mit Oxalsäure zerlegt.

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

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

Sonstige Derivate der Chelidonsäure sind nicht bekannt.



skon-
ure.

Diese Säure ist ein Bestandtheil des Opiums und wird daraus gewonnen, indem man den wässerigen Opiumauszug mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, und durch Zusatz von Chlorcalcium mekonsaures Calcium fällt. Durch Zersetzung des Calciumsalzes mit Salzsäure erhält man die freie Mekonsäure.

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

Wird sie längere Zeit mit Wasser gekocht, oder mit kochender Salzsäure behandelt, so geht sie unter Entwicklung von Kohlensäure in eine zweibasische krystallisirbare Säure: die Komonsäure, $C_6H_4O_5$, über:

$C_7H_4O_7 = C_6H_4O_5 + CO_2$. Auch beim Erhitzen der Mekonsäure auf $200^\circ C$. wird Komensäure gebildet; erhitzt man aber stärker, so geht unter weiterem Austritt von Kohlensäure abermals eine Zersetzung vor sich, und es sublimirt die einbasische Pyrokomensäure: $C_5H_4O_3$; ($C_6H_4O_5 = C_5H_4O_3 + CO_2$).

Komensäure und Pyrokomensäure.

Durch Salpetersäure wird die Mekonsäure in Oxalsäure und Cyanwasserstoff zersetzt, durch concentrirte Kalilauge in Kohlensäure und Oxalsäure. Mit Wasserstoff *in statu nascendi* scheint sie sich direct zu verbinden und demnach zu den ungesättigten Säuren zu gehören.

Die Mekonsäure ist dreibasisch und bildet daher drei Reihen von Salzen, von denen die mit 1 und 2 At. Metall, sonach die sauren genauer gekannt sind. Sie sind in Wasser zum Theil schwierig löslich, unlöslich in Alkohol. Ihre Auflösungen, sowie die der freien Mekonsäure werden durch Eisenoxydsalze ganz charakteristisch blutroth gefärbt, und zwar ist diese Reaction so sehr empfindlich, dass sie auch bei der geringsten vorhandenen Spur von Mekonsäure noch eintritt. Schwächere Säuren heben die Färbung nicht auf, wohl aber unterchlorigsaure Salze. Goldchlorid, welches eine ähnliche durch Rhodanmetalle in Eisenoxydsalzen hervorgebrachte Färbung zerstört, bleibt auf die durch Mekonsäure hervorgebrachte Färbung ohne Wirkung.

Mekonsäure Salze.

Verhalten gegen Eisenoxydsalze.

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

Mit Silber giebt die Mekonsäure ein neutrales und einfach saures Salz. Ersteres ist ein gelbes, sich in der Hitze mit schwacher Explosion zersetzendes Pulver; Letzteres, welches man beim Vermischen reiner Mekonsäurelösung mit salpetersaurem Silber erhält: ein weisser, pulveriger Niederschlag, geht beim Kochen mit Wasser in neutrales, gelbes Salz über und verwandelt sich durch Erwärmen mit Salpeter unter Aufbrausen in Cyansilber; beim Erkalten scheidet sich oxalsaures Silber aus. Dieses Verhalten ist für das mekonsaure Silber charakteristisch, und dient neben der Reaction mit Eisenoxydsalzen zur Erkennung der Mekonsäure.

Mekonsaures Silber.

Fünfter Abschnitt.

Cyanverbindungen.

Radical: CN'. Symbol: Cy.

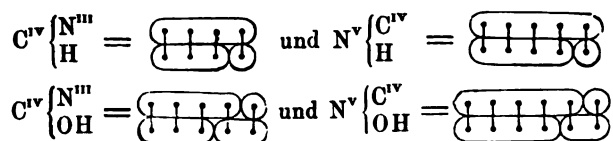
Allgemeine
Betrach-
tungen.

In einer Anzahl stickstoffhaltiger organischer Verbindungen muss man als näheren Bestandtheil die einwerthig fungirende Atomgruppe Cyan, CN', annehmen, welche in ihren Verbindungen den Salzbildnern: Chlor Brom und Jod in vielen Beziehungen vergleichbar ist, aber andererseits durch ihre Neigung sich zu polymerisiren, und gewisse Metalle in ganz eigenthümlicher Weise in sich aufzunehmen, Derivate von sehr complicirter Constitution liefert.

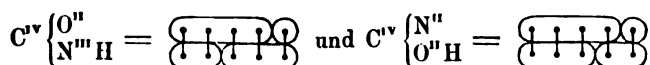
Möglichkeit
von Iso-
merien.

Nimmt man den Kohlenstoff ein- für allemal als vierwerthiges, den Stickstoff als dreierwerthiges Element an, so ist die Einwerthigkeit dieser Atomgruppe ohne Weiteres verständlich: indem sich an das vierwerthige Kohlenstoffatom ein dreierwerthiges Stickstoffatom anlagert, oder was auf dasselbe hinauskommt, indem 3 At. Wasserstoff des Grubengases durch ein dreierwerthiges Stickstoffatom ersetzt werden, und das vierte Wasserstoffatom ohne Ersatz austritt, bleibt von den vier Valenzen des Kohlenstoffatoms eine unbefriedigt und ist die Atomgruppe daher einwerthig. Allein wir haben bereits an anderem Orte hervorgehoben (vergl. S. 96), dass für den Stickstoff die Annahme invariabler Werthigkeit gewichtigen Thatsachen gegenüber nicht festzuhalten ist, und derselbe in gewissen Verbindungen als dreierwerthiges, in anderen Verbindungen dagegen ebenso entschieden als fünferwerthiges Element fungirt. Betrachten wir nun im Cyan den Stickstoff fünferwerthig, so lässt sich damit die Einwerthigkeit des Cyans ebenfalls in Einklang bringen, wenn wir annehmen, dass sich an das fünferwerthige Stickstoffatom das vierwerthige Kohlenstoffatom mit seinen vier Valenzen anlagert, wo dann von den fünf Valenzen des ersteren eine unbefriedigt bleibt. Fungirt aber der Stickstoff im Cyan das eine Mal drei-, das andere Mal fünferwerthig, d. h. giebt es zwei Cyane, so eröffnet sich die Möglichkeit von isomeren Verbindungen dieser scheinbar so einfach constituirten

Atomgruppe. Wird nämlich die freie Valenz in beiden Fällen durch ein einwerthiges Element: Wasserstoff, Chlor, Brom etc. oder durch Atomgruppen: durch Hydroxyl etc. gesättigt, so sind die entstehenden Verbindungen keineswegs identisch, sondern nothwendiger Weise nur isomer, denn in dem einen Falle sind dann die Atome oder Atomgruppen, welche hinzutreten sind, direct an den Kohlenstoff, in dem anderen direct an den Stickstoff angelagert. So wären zwei Derivate der Formel CNH und zwei Derivate der Formel CNOH von diesem Gesichtspunkte aus theoretisch möglich, nämlich:

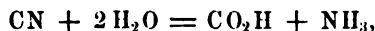


Eine weitere Isomerie wird theoretisch möglich, wenn wir annehmen, dass in den Cyanverbindungen der Formel CNOH mit dreiwerthigem Stickstoff, das eine Mal an das Kohlenstoffatom das Sauerstoffatom mit seinen beiden Valenzen angelagert ist, und die beiden noch übrigen Valenzen des ersteren durch zwei Valenzen des dreiwerthigen Stickstoffatoms gesättigt werden; während das andere Mal drei Valenzen des Kohlenstoffatoms durch die drei Valenzen des Stickstoffatoms befriedigt sind, und an die vierte sich mit einer Valenz das zweiwerthige Sauerstoffatom anlagert, und durch seine zweite ein Wasserstoffatom in das Molecül einführt:



Dieselben Isomerien sind natürlich für die schwefelhaltigen Derivate des Cyans der Formel CNSH denkbar. Wir haben diese Verhältnisse deshalb ausführlicher erörtert, weil in der That in neuerer Zeit diesen theoretischen Prämissen entsprechende Isomerien verwirklicht sind, wie wir alsbald zu zeigen Gelegenheit haben werden.

Bezüglich seines chemischen Charakters stimmt das Cyan mit den sogenannten Salzbildnern insofern überein, als es sich mit Wasserstoff zu einer Säure und mit Metallen zu Salzen vereinigt, welche sich den anorganischen Haloidsalzen völlig analog verhalten, ja, den letzteren mit gleichen Metallen sogar zuweilen isomorph sind. Besonders charakteristisch für das Cyan ist es, dass es sich unter Mitwirkung von Wasser sehr leicht in die Carboxylgruppe CO_2H verwandelt:



eine Thatsache, die man zur synthetischen Darstellung kohlenstoffreicher Säuren, wie wir an verschiedenen Orten gezeigt haben, vielfach verwortherhet.

Bildungs-
weisen der
Cyanver-
bindungen.

Bildung der Cyanverbindungen. Der Ausgangspunkt für ihre Darstellung ist stets die Bildung gewisser Cyanmetalle. Diese aber erfolgt:

- 1) Wenn stickstoffhaltige organische Stoffe bei Gegenwart von Alkalien geglüht werden; in diesem Falle vereinigt sich der Kohlenstoff der organischen Substanz mit dem Stickstoff derselben zu Cyan, welches an das Alkalimetall tritt, und damit ein Cyanmetall bildet.
- 2) Wenn man Stickstoffgas über ein zum Glühen erhitztes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kalium leitet. Auch hier steigert die Gegenwart eines Alkalis die Affinität des Stickstoffs zum Kohlenstoff und wird Cyankalium gebildet.
- 3) Man erhält Cyankalium, wenn man Stickstoffgas und Kohlensäuregas gleichzeitig über erhitztes Kalium leitet.
- 4) Ebenso, wenn ein Gemenge von Ammoniak- und Kohlensäuregas über erhitztes Kalium geleitet wird, oder wenn stickstoffhaltige organische Substanzen mit Kalium geglüht werden.

Bei allen diesen Bildungsweisen kommt es demnach darauf an, Kohlenstoff und Stickstoff *in statum nascendi* zu versetzen, und zwar bei Gegenwart eines Metalles, welches sich mit dem Cyan zu einem nichtflüchtigen Cyanmetalle vereinigen kann.

Diese Bildungsweisen des Cyans sind synthetische; als Product der Zersetzung organischer Verbindungen treten aber Cyanverbindungen vielfach auf, so bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen, auch stickstoffreicher durch Salpetersäure, bei der trockenen Destillation des oxalsauren Ammoniums und anderer Basen, bei der Gährung des Amygdalins u. s. w.

Cyanwasserstoffsäure. Blausäure.

CNH.

Eigenschaf-
ten der was-
serfreien
Blausäure.

Sie ist
eines der
furchtbar-
sten Gifte.

Wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit von 0.697 specif. Gew. bei + 18° C. Siedet schon bei + 26.5 C. und erstarrt bei — 15° C. krystallinisch. Sie besitzt einen durchdringenden, betäubenden, bittermandelöhlähnlichen Geruch und ist ein so furchtbares Gift, dass wenige Tropfen davon genügen, den Tod eines Menschen in einigen Minuten hervorzurufen; ja dass schon ihre Dämpfe eingeathmet tödtlich wirken können. Angezündet brennt sie mit weisser Flamme, röthet Lackmus, und ist in Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse löslich. Die wasserfreie Blausäure ist wenig haltbar. Unter Abscheidung eines braunen Körpers wird sie auch in luftdicht verwahrten Gefässen allmählich zersetzt. Hieraus erklärt es sich, dass dieses Gift, wenn es nicht frisch bereitet ist, nicht selten in der Hand von Selbstmördern unwirksam bleibt. Bei der Selbstersetzung der Blausäure, gleichgültig, ob wasserfreier oder wässriger Lösungen,

scheinen sich, namentlich bei Mitwirkung geringer Mengen von Alkalien, stets polymere Modificationen zu bilden. Eine derselben, als Tricyanwasserstoff, $C_3N_3H_3$, angesprochen, ist krystallisirbar, zersetzt sich aber sehr leicht schon von selbst; bei der Einwirkung von Baryumhydroxyd in Amidoessigsäure (Glycokoll), Ammoniak und Kohlensäure.

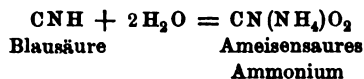
Tricyan-
wasserstoff.

Die Lösungen der Blausäure in Wasser und Weingeist führen den Namen verdünnte Blausäure. Diese zeigt natürlich ähnliche Eigenschaften wie die wasserfreie, nur sind sie durch die Verdünnung mit Wasser abgeschwächt. Sie ist ebenfalls giftig und zwar in hohem Grade giftig, doch sind davon, um den Tod zu bewirken, grössere Dosen nöthig, als von der wasserfreien Blausäure. Eine 1 bis 2 Proc. wasserfreie Säure enthaltende Blausäure ist officinell und wird als Heilmittel gebraucht.

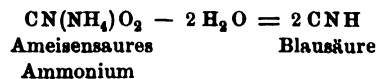
Verdünnte
officinelle
Blausäure.

Wasserfrei vereinigt sie sich mit trockener Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure zu festen krystallinischen, aber sehr unbeständigen Verbindungen, die durch Wasser augenblicklich in Chlor-, Brom- und Jodammonium und Ameisensäure zerlegt werden. Mit Acetaldehyd verbindet sie sich zu einer bei 180° siedenden flüssigen Verbindung, die sich bei Einwirkung von Salzsäure in Salmiak und Gährungsmilchsäure spaltet: $CN(H)C_2H_4O + HCl + 2H_2O = NH_4Cl + C_3H_5O_3$. So wie gegen Aldehyd, so verhält sich die Blausäure auch zu Chloral und zu Crotonchloral. Sie verbindet sich damit zu Chloralcyanhydrat, $CN(H)C_2HCl_2O$, und zu Crotonchloralcyanhydrat, $CN(H)C_4H_3Cl_2O$. Erstere Verbindung zersetzt sich beim Erwärmen in Chloroform, Ameisensäure und Blausäure und liefert unter der Einwirkung rauchender Salzsäure Trichlormilchsäure; letztere Verbindung bei gleicher Behandlung Trichlorangelactinsäure (vgl. S. 293).

Durch Behandlung mit starken Säuren und Alkalien geht die Blausäure unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O in ameisen-saures Ammonium über:



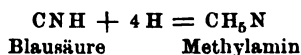
und umgekehrt verwandelt sich ameisen-saures Ammonium beim Erhitzen unter Verlust von 2 Mol. H_2O in Cyanwasserstoffsäure:



Die Blausäure geht unter Aufnahme von 2 H_2O in ameisen-saures Ammonium über und dieses kann durch Erhitzen wieder in Blausäure zurückverwandelt werden.

Auch die verdünnte Blausäure zersetzt sich allmählich von selbst unter Bildung von ameisen-saurem Ammonium; durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure wird sie haltbarer. Da man Nitrile (vgl. S. 216) solche Verbindungen nennt, die beim Erhitzen der Ammoniumsalze einbasischer Säuren unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstehen, so kann man vom Standpunkte dieser Reaction aus die Blausäure als das Nitril der Ameisensäure betrachten.

Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt die Blausäure in Methylamin:



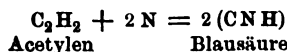
Cyanwasserstoff- und Wasserstoffgas über Platinschwarz geleitet, vereinigen sich ebenfalls zu Methylamin, gleichzeitig wird Methylamin-Platincyannür gebildet. Mit den Metalloxyden setzt sie sich, der Chlorwasserstoffsäure vollkommen analog, in Cyanmetalle und Wasser um.

Vorkommen
und
Bildung.

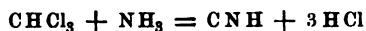
Vorkommen und Bildung. Ob freie Blausäure als solche im Pflanzen- oder Thierorganismus vorkommt, erscheint sehr zweifelhaft; dagegen geben die Kerne der bitteren Mandeln, der Pfirsiche, Kirschen, Aprikosen, Pflaumen und Quitten, — die Blüten vom Pfirsich, Schlehdorn und Vogelbeerbaum, die Blätter vom Pfirsich, Kirschlorbeer und Traubenkirschen, endlich der Wurzelsaft von *Jatropha Manihot* bei der Destillation mit Wasser blausäurehaltige Destillate, indem durch Gährung aus dem Amygdalin (s. d.) Blausäure erst erzeugt wird. Die *Aqua Amygdalarum amararum*, *Laurocerasi* und *Cerasorum* sind solche durch Destillation erhaltene blausäurehaltige officinelle und als Heilmittel angewandte Präparate.

Blausäure-
haltige
officinelle
Präparate.

Theoretisch sehr interessant ist die synthetische Bildung der Blausäure. Acetylen und Stickstoff vereinigen sich unter Mitwirkung des elektrischen Funkens direct zu Blausäure:



Endlich entsteht sie bei Einwirkung von Chloroform auf Ammoniak in höherer Temperatur und bei starkem Drucke:



Darstellung
der wasser-
freien Blau-
säure.

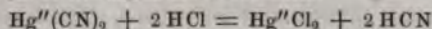
Darstellung. Man erhält die wasserfreie Blausäure, indem man Quecksilbercyanid durch concentrirte Salzsäure zersetzt und die frei werdende Cyan-

Fig. 16.

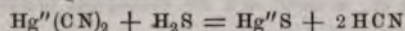


wasserstoffsäure, um sie von überflüssiger Salzsäure und Wasser zu befreien, zuerst durch eine zur Hälfte mit Marmorstücken, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, — dann aber in eine U-förmige Röhre leitet, die von einer Kältemischung umgeben ist. Fig. 16 versinnlicht den ganzen Apparat.

Der Vorgang findet in folgender Weise statt:



Auch erhält man wasserfreie Blausäure, wenn man Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt:



Die wasserhaltige Blausäure erhält man am zweckmässigsten durch Destillation eines Gemenges von 10 Thln. Ferrocyanium (Blutlaugensalz) mit einem Gemisch von 6 Thln. Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser. Man erhitzt das Gemisch über Kohlen in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht, Fig. 17, und fängt das Destillat in der Flasche *B* auf.

Fig. 17.



Das Destillat ist von wechselnder Stärke; man verdünnt es, nachdem man seine Stärke ermittelt hat, wenn die Säure als officinelle Säure Anwendung finden soll, mit Wasser, bis es auf eine Stärke von 2 Proc. wasserfreier Blausäure gebracht ist.

Die Theorie des Vorganges werden wir erst später (Ferrocyanium) erläutern.

Erkennung der Blausäure. Die Blausäure ist für den Geübten schon durch ihren charakteristischen Geruch erkennbar, zur Erkennung derselben auf chemischem Wege, auch wenn nur Spuren davon vorhanden sein sollten, sind folgende Reactionen besonders geeignet.

Erkennung
der Blau-
säure.

1. Man setzt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit Eisenoxyduloxylösung, hierauf kaustisches Kali und dann Salzsäure im Ueberschuss; es entsteht ein blauer Niederschlag von Berlinerblau, oder bei Spuren eine grüne Färbung der Flüssigkeit, aus der sich bei längerem Stehen Flocken von Berlinerblau absetzen.

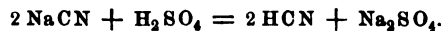
2. Man fügt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit etwas Schwefelammonium und erwärmt so lange, bis der Geruch nach Schwefelammonium vollkommen verschwunden und die Flüssigkeit farblos ist. Setzt man nun einen Tropfen Eisenchlorid zu, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth.

Cyanmetalle.

Die Verbindungen des Cyans mit den Metallen haben ganz den Charakter der Haloidsalze und zeigen auch gleiche Bildungsweisen und Zersetzungen.

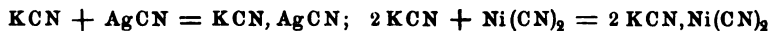
Sie bilden sich nämlich theils direct durch Einwirkung des Cyangases (s. w. u.) auf das Metall: so verbrennt Kalium im Cyangase mit rothem Lichte, theils indirect durch Umsetzung bei der Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf Metalloxyde: $M_2O + 2HCN = 2MCN + H_2O$; sowie durch doppelte Zersetzung: $AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3$.

Die Cyanmetalle sind theils farblos, theils gefärbt, theils krystallisirbar und theils amorph. Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser löslich, riechen nach Blausäure, sind bei Luftabschluss und Abwesenheit von Wasser geglüht feuerbeständig, verwandeln sich aber an der Luft geglüht, oder bei gewöhnlicher Temperatur mit Ozon behandelt in cyansaure Salze. Auch mit Metalloxyden geglüht, entziehen sie diesen den Sauerstoff und gehen in cyansaure Salze über. Auch Schwefelmetalle reduciren sie unter Bildung von Schwefelcyanverbindungen; durch dieses Verhalten werden die Cyanalkalien zu einem in der analytischen Chemie vielfach gebrauchten Reductionsmittel. Die Cyanalkalimetalle bräunen Curcuma, und ihre Lösungen zersetzen sich allmählich ähnlich der Blausäure unter Bildung ameisensaurer Salze. Rascher erfolgt diese Zersetzung beim Kochen, oder bei der Behandlung mit Alkalien, wobei der Stickstoff in der Form von Ammoniak austritt. Die Cyanverbindungen der schweren Metalle werden meist beim Glühen zersetzt, wobei Metall oder Kohlenstoffmetall zurückbleibt, nur wenige sind in Wasser löslich. Säuren entwickeln aus den Cyanmetallen Blausäure, z. B.:



Doppelcyanide.

Eine Eigenthümlichkeit der Cyanmetalle ist ihre Neigung untereinander Doppelsalze zu bilden. So vereinigen sich die Cyanide der Alkalimetalle mit einigen unlöslichen Cyaniden der schweren Metalle zu solchen löslichen Doppelverbindungen:



u. s. w.

Einige dieser Doppelcyanide werden durch Säuren in der Kälte unter Entwicklung von Blausäure und Abscheidung der unlöslichen Cyanmetalle zerlegt, dieselbe Zerlegung erfolgt durch Metallsalze.

Alle Cyanmetalle, die einfachen wie die Doppelcyanide, sind giftig und zwar sehr heftig wirkende Gifte.

Die Cyanalkalimetalle mit den Cyanverbindungen des Eisens, Kobalts und Platins zusammengebracht, erleiden merkwürdige Umsetzungen, in Folge deren metallhaltige Radicale entstehen, die nicht mehr Cyan als solches enthalten, wenn sie gleich in nahen Beziehungen zu ihm stehen, und deren Verbindungen nicht giftig sind (vergl. weiter unten).

Die wichtigeren Cyanmetalle sind:

Cyankalium: KCN. In feuchter Luft zerfliessliche, in Wasser sehr leicht, auch in Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol lösliche, farblose Würfel oder Octaëder. Schmilzt in der Rothglühhitze, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, riecht stark nach Blausäure, ist höchst giftig und reagirt in wässriger Lösung stark alkalisch. Die Lösungen desselben zersetzen sich sehr leicht unter Entwicklung von Ammoniak, und Bildung von Ameisensaurem Kalium.

Bildet sich durch Verbrennen des Kaliums im Cyangase, beim Glühen von Kalium oder kohlensaurem Kalium mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen, sowie auf andere Weise mehr. Es wird durch Glühen von Blutlaugensalz: Ferrocyankalium (s. unten) in schmiedeeisernen Gefässen und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist, welcher das gebildete Cyankalium auflöst, dargestellt. Eine reichlichere Ausbeute erhält man durch Schmelzen eines Gemenges von entwässertem Blutlaugensalz und trockenem kohlensaurem Kalium in einem eisernen Tiegel.

Cyannatrium: NaCN, verhält sich in allen Stücken dem Cyankalium so ähnlich, wie Chlornatrium dem Chlorkalium.

Cyanammonium: (NH₄)CN. Farblose Würfel, bei 36° C. sich verflüchtigt, brennbar, in Wasser und Weingeist löslich. Riecht nach Blausäure und Ammoniak zugleich und ist höchst giftig. Wird durch Erhitzen eines Gemenges von Salmiak und Cyankalium dargestellt, und bildet sich auch, wenn Ammoniakgas über rothglühende Kohle geleitet wird.

Cyannickel: Ni''(CN)₂. Apfelgrüner Niederschlag, durch Fällung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Cyankalium erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem Cyankalium zu einem Doppelsalze.

Cyansink. *Zincum cyanatum:* Zn''(CN)₂. Weisser Niederschlag durch Fällung eines Zinksalzes mit Cyankalium dargestellt. Giebt ebenfalls mit Cyankalium ein Doppelsalz.

Cyanquecksilber. **Quecksilbercyanid:** Hg''(CN)₂. Grosse, farblose, quadratische Säulen, die an der Luft unveränderlich sind, sich in Wasser, aber auch, wengleich schwieriger in Weingeist lösen und beim Erhitzen in metallisches Quecksilber und Cyangas zerfallen, weshalb diese Verbindung auch zur Bereitung des Cyangases dient (s. unten). Salpetersäure löst es ohne Zersetzung auf, Schwefelwasserstoff dagegen setzt es in Blausäure und Schwefelquecksilber um, worauf eine Methode der Darstellung wasserfreier Blausäure beruht. Auch von Salzsäure wird es leicht zerlegt. Höchst giftig.

Man erhält das Cyanquecksilber durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure und Ablampfen zur Krystallisation, oder durch Kochen von Berlinerblau mit Wasser und Quecksilber.

Cyansilber. **Cyansilber:** AgCN . Diese dem Chlorsilber vollkommen analoge Verbindung fällt auf Zusatz von Blausäure zu einer Silberlösung in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlags heraus, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, aber leicht löslich in Ammoniak ist. Von Cyankalium wird er ebenfalls leicht aufgelöst, indem sich eine Doppelverbindung, von der weiter unten näher die Rede sein wird, bildet. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und lässt metallisches Silber und Paracyansilber zurück.

Kupfercyanür und Cyanid. **Kupfercyanür:** $\text{Cu}_2''(\text{CN})_3$, und **Kupfercyanid:** $\text{Cu}''(\text{CN})_2$. Cyankalium fällt aus einer Kupferoxydlösung einen braunen Niederschlag von Kupfercyanid, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Erwärmt man den Niederschlag in der Flüssigkeit, so wird er unter Entwicklung von Cyan weiss und geht in Kupfercyanür über. Beide Verbindungen vereinigen sich mit Cyanalkalien zu löslichen Doppelverbindungen.

Goldcyanür und Cyanid. **Goldcyanür:** AuCN , und **Goldcyanid:** $\text{Au}(\text{CN})_2$. Eine möglichst neutrale Chlorgoldlösung mit einer heissen concentrirten Cyankaliumlösung vermischt, setzt farblose Krystalle einer Doppelverbindung ab, aus der durch stärkere Säuren sich das Goldcyanid in farblosen Krystallblättern abscheiden lässt. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Wird Gold in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag in heisser Cyankaliumlösung gelöst, so scheidet sich beim Erkalten Kaliumgoldcyanür aus, aus welchem durch Salzsäure oder Salpetersäure das Goldcyanür als ein gelbliches Pulver gefällt wird, das in Alkohol, Aether und Wasser löslich ist. Sämmtliche einfache Cyanmetalle sind heftige Gifte.

Doppelcyanmetalle. Doppelcyanmetalle. Dieselben bilden sich beim Vermischen von Cyankaliumlösung, oder der Lösungen der Cyanalkalien überhaupt, mit den Cyaniden einiger schweren Metalle, wie bereits oben S. 416 auseinandergesetzt wurde. Einige davon bieten ein besonderes praktisches Interesse dar, weshalb wir sie besonders erwähnen.

Cyannickelkalium. **Cyankalium-Cyannickel, Cyannickelkalium:** $\text{Ni}''(\text{CN})_2, 2\text{KCN}$, bildet sich durch Auflösen des durch Cyankalium aus Nickeloxydulsalzen gefällten Cyannickels in überschüssigem Cyankalium. Beim Verdampfen scheiden sich orangefarbene Krystalle der Doppelverbindung aus. Durch Säuren wird sie unter Abscheidung von Cyannickel zersetzt, welches beim Sieden mit überschüssigen Säuren in Nickeloxydsalz übergeht. Dieses Verhalten ist in analytischer Beziehung wichtig.

Cyansilberkalium dient als galvanische Versilberungsfähigkeit. **Cyankalium-Cyansilber, Cyansilberkalium:** AgCN, KCN . Man erhält dieses Doppelsalz durch Auflösen von Cyansilber in Cyankaliumlösung, und Eindampfen in regelmässigen Octaëdern. Dieses Salz wendet man bei der galvanischen Versilberung als Elektrolyten an, indem es durch den galvanischen Strom in der Weise zersetzt wird, dass das Silber sich am negativen Pole compact abscheidet.

Aehnliche Doppelsalze liefert Quecksilbercyanid.

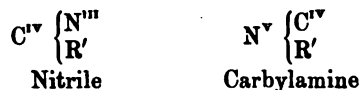
Kaliumgoldcyanür und Cyanid sind in der galvanischen Vergoldungsfähigkeit enthalten. **Goldcyanür-Cyankalium, Kaliumgoldcyanür:** AuCN, KCN , und **Goldcyanid-Cyankalium:** $\text{Au}(\text{CN})_2, \text{KCN}$, deren Bereitung bereits weiter oben angegeben wurde, werden bei der galvanischen Vergoldung in Lösung angewandt. Alle diese Doppelcyanide sind ebenfalls heftige Gifte.

Cyanide der einwerthigen Alkoholradicale. Nitrile und Carbylamine.

Wenn in den Säuren extraradicaler Wasserstoff durch Metalle ersetzt wird, entstehen Salze; wird er durch Alkoholradicale ersetzt: Ester (zusammengesetzte Aether). Es muss demnach auch in der Cyanwasserstoffsäure: einer wohlcharakterisirten Säure, der Wasserstoff so wie durch Metalle, so auch durch Alkoholradicale vertretbar sein, und werden die durch eine solche Vertretung resultirenden Derivate den sogenannten Haloidestern, d. h. den Chloriden, Bromiden und Jodiden der Alkoholradicale gleichen müssen. Die Thatsachen entsprechen nicht nur diesen Voraussetzungen, sondern sie überholen sie insoferne, als zwei isomere Parallelreihen derartiger Derivate darstellbar sind, welche nach Eigenschaften, Bildungsweisen und Umsetzungen sehr charakteristische Verschiedenheiten zeigen. S. 411 haben wir erörtert, dass vom Standpunkte der möglichen Art der Atomverkettung zwei isomere Cyane, und daher auch zwei isomere Cyanwasserstoffsäuren theoretisch möglich sind. In der einen fungirt der Stickstoff als fünfwerthiges, in der anderen als dreiwertiges Element, und ihre schon dort erörterten Formeln sind demgemäss



Diesen beiden Blausäuren, die freilich bis jetzt nicht bekannt sind, müssen nothwendiger Weise unter sich wieder lediglich isomere Derivate entsprechen; als solche betrachtet man die isomeren Cyanester, welche auch als Nitrile und Carbylamine bezeichnet werden. Die Nitrile enthalten dreiwertigen, die Carbylamine fünfwerthigen Stickstoff und ihre Formeln, wenn wir mit R' ein beliebiges einwerthiges Alkoholradical bezeichnen, sind demnach:

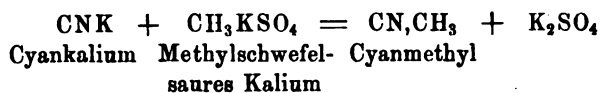


Bei den Nitrilen ist, wie man aus diesen Formeln ersieht, das Alkoholradical direct an den Kohlenstoff angelagert, bei den Carbylaminen dagegen an den Stickstoff.

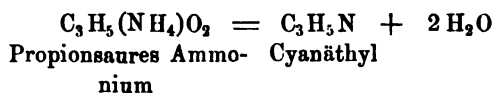
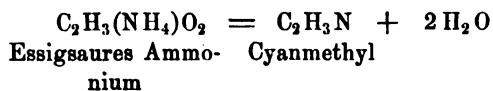
I. Nitrile.

Man erhält die Nitrile vorzugsweise nach den drei nachstehenden Nitrile-Methoden:

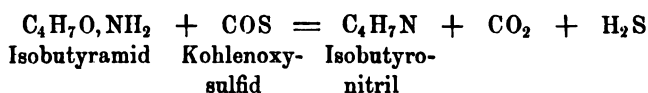
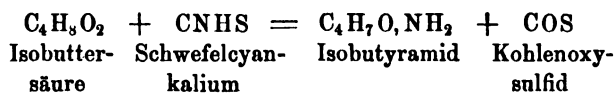
1. Man unterwirft Cyankalium mit gleichen Molecülen der Kaliumsalze der Aetherschwefelsäuren, z. B. mit methyl-, äthyl-, propylschwefelsaurem Kalium der Destillation; z. B.:



2. Man behandelt die Ammoniumsalze der fetten und anderer einwerthiger Säuren mit Phosphorsäureanhydrid, wobei dieselben unter Austritt von zwei Moleculen Wasser in die Cyanester übergehen; z. B.:



3. Man kocht die Säuren, deren Nitrile erhalten werden sollen, mit Schwefelcyankalium, wobei zunächst die Amide gebildet werden, die aber secundär in die Nitrile übergehen; z. B.:



Eine vierte Bildungsweise der Nitrile: Einwirkung von Phosphor-
pentasulfid auf die Amide der fetten, und anderer einwerthiger Säuren
ist nur für einige Nitrile verwirklicht.

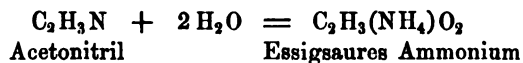
Den Namen Nitrile haben diese Verbindungen erhalten, weil sie vom
Standpunkte ihrer Bildung aus den Ammoniumsalzen der fetten Säuren,
als Verbindungen dreierwerthigen Stickstoffs mit dreierwerthigen Alkohol-
radicalen erscheinen:



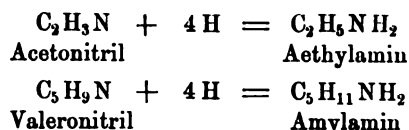
u. s. w.

Eigenschaft-
in und
erhalten. Die Nitrile sind farblose, stark aber nicht unangenehm riechende,
ziemlich leicht destillirbare Flüssigkeiten, meist wenig löslich in Wasser
und, wie es scheint, nicht giftig.

Bei der Behandlung mit Alkalien in der Wärme gehen sie unter
Aufnahme von 2 Mol. Wasser wieder in die Ammoniumsalze, aus welchen
sie entstanden sind, über:



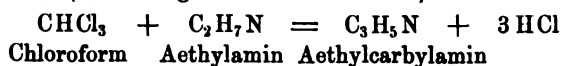
Durch Wasserstoff *in statu nascendi* verwandeln sie sich in Amin-
basen mit gleichem Kohlenstoffgehalte unter Addition von 4 H:



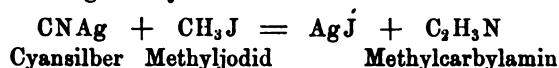
II. Carbylamine.

Diese, wahrscheinlich die eigentlichen Ester der Blausäure, bilden sich auf nachstehende Weisen: Carbylamine.

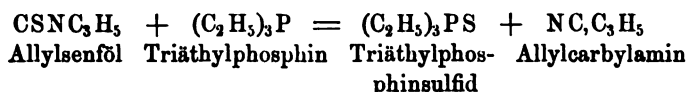
1. Einwirkung von Chloroform auf die Aminbasen der Alkoholradicale $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ bei Gegenwart von Alkalien; z. B.: Bildungsweisen.



2. Behandlung von Cyansilber mit den Jodiden der Alkoholradicale:

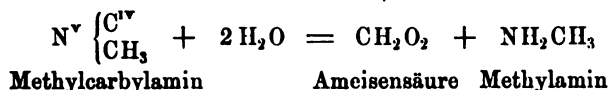


3. Behandlung der sogenannten Senföle (Isosulfoacyanureester) (s. w. u.) mit Triäthylphosphin, wobei Triäthylphosphinsulfid und das betreffende Carbylamin gebildet werden; z. B.:

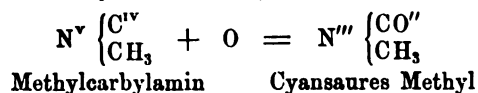


Die Carbylamine sind, so wie die Nitrile flüchtige destillierbare Flüssigkeiten, unterscheiden sich aber von letzteren durch durchschnittlich niedrigere Siedepunkte, durch höchst widerliche Gerüche, durch einen hohen Grad von Giftigkeit, endlich durch ihre Umsetzungsweisen, von denen nachstehende besonders charakteristisch sind: Eigenschaften und Verhalte.

1. Durch Alkalien unter Mitwirkung des Wassers zerfallen sie nicht wie die Nitrile in die entsprechenden Säuren und in Ammoniak, sondern in Ameisensäure und eine Aminbase; z. B.:



2. Unter der Einwirkung des Sauerstoffs oxydiren sie sich ausserordentlich leicht, und zwar nehmen sie zunächst 1 Atom Sauerstoff auf und gehen dadurch in Cyansäureester (s. unten) über; z. B.:



doch geht die Oxydation gewöhnlich weiter.

Die Carbylamine bilden sich, wie hier bemerkt werden muss, in geringer Menge auch bei der Darstellung der eigentlichen Nitrile

durch Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsauren Salzen, neben diesen.

Von beiderlei Nitrilen zählen wir nachstehende auf:

Methylcyanide: $C_2H_3N = CN, CH_3$.

Acetonitril.

a. **Acetonitril:** $C^{IV}N^{III}CH_3$. Farblose, bei $+ 77^0$ siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Verwandelt sich durch kochende Kalilauge in essigsaures Kalium und Ammoniak, liefert mit Wasserstoff *in statu nascendi* Aethylamin.

Methylcarbylamin.

b. **Methylcarbylamin:** $N^V C^{IV}CH_3$, bei $+ 58^0$ siedende, höchst unangenehm riechende Flüssigkeit, in 10 Thln. Wasser löslich. Verbindet sich direct mit freier Salzsäure, liefert mit Quecksilberoxyd behandelt cyansaures Methyl und zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser, oder mit verdünnten Säuren in Ameisensäure und Methylamin.

Wird durch Einwirkung von Methyljodid auf Cyansilber, sowie beim Behandeln von Methylamin mit Chloroform bei Gegenwart von Kalihydrat erhalten.

Aethylcyanide: $C_3H_5N = CN, C_2H_5$.

Propionitril.

a. **Propionitril:** $C^{IV}N^{III}C_2H_5$. Farbloses, angenehm riechendes Liquidum von 0.787 specif. Gew., bei 97 bis 98⁰ siedend, mit Wasser nicht mischbar. Verbindet sich direct mit Wasserstoffsäuren. Geht durch Behandlung mit Alkalien in propionsaures Kalium und Ammoniak über. Verbindet sich mit Wasserstoff *in statu nascendi* zu Propylamin. Lässt man es tropfenweise auf Kalium fallen, so verwandelt es sich unter heftiger Reaction und Bildung von Cyankalium und flüchtigen Producten in das polymere Cyanäthin: $C_9H_{15}N_3$, einen krystallisirbaren Körper von stark basischen Eigenschaften.

Kann nach beiden allgemein gültigen Methoden (s. v. S.) leicht erhalten werden.

Aethylcarbylamin.

b. **Aethylcarbylamin:** $N^V C^{IV}C_2H_5$. Oelige Flüssigkeit, leichter als Wasser, von scheusslichem Geruche, bei 79⁰ siedend. Wird beim Kochen mit Salzsäure leicht in Ameisensäure und Aethylamin verwandelt. Darstellung wie jene des Methylcarbylamins.

Propylcyanide: $C_4H_7N = CN, C_3H_7$.

Isobutyronitril.

a. **Isobutyronitril:** $C^{IV}N^{III}C_3H_7$. Eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, wenig löslich in Wasser, auf Salzlösungen schwimmend, zwischen 107 bis 108⁰ unzersetzt siedend. Zerfällt mit Alkalien gekocht, in Isobuttersäure und Ammoniak. Wurde durch Kochen von Isobuttersäure mit Schwefelcyankalium dargestellt.

Propylcarbylamin.

b. **Propylcarbylamin:** $N^V C^{IV}C_3H_7$, ist noch nicht dargestellt, wird aber wahrscheinlich durch Einwirkung von Propyljodid auf Cyankalium zu erhalten sein.

Butylcyanide: $C_5H_9N = CN, C_4H_9$.

Von diesen ist nur

Valeronitril.

Valeronitril: $C^{IV}N^{III}C_4H_9$, dargestellt. Dünnes stark lichtbrechendes Liquidum von 0.813 specif. Gewicht bei $+ 15^0$, bei 125 bis 128⁰ siedend, nicht ganz unlöslich in Wasser. Zerfällt mit Alkalien gekocht, in Valeriansäure und Ammoniak. Bildet sich auf mehrfache Weise, so namentlich bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Valeramid, beim Kochen von Valeriansäure mit Schwefelcyankalium, bei der Destillation von Leucin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, und bei gleicher Behandlung der Eiweisskörper.

Amylcyanide: $C_6H_{11}N = CN, C_5H_{11}$.

a. **Capronitril**: $C^{IV}N^{III}C_5H_{11}$. Leicht bewegliche, bei 146° siedende Capron Flüssigkeit von 0.866 specif. Gew. bei 20° , wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das aus optisch activem Amylalkohol gewonnene ist dextrogyr. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Capronsäure und Ammoniak. Wird durch Destillation von Cyankalium mit amylschwefelsaurem Kalium gewonnen.

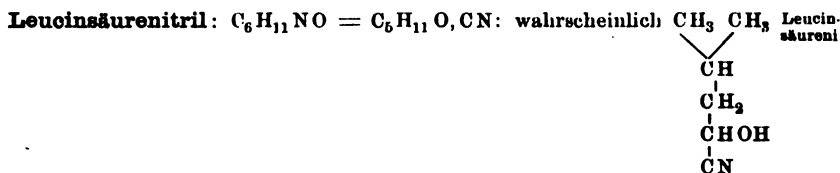
b. **Amylcarbylamin**: $N^VC^{IV}C_5H_{11}$. Farblose, auf Wasser schwimmende, von bewältigendem, an Blausäure erinnerndem Geruch, bei 137° siedend. Von Alkalien wird es wenig angegriffen, von Säuren augenblicklich in Ameisensäure und Amylamin zerlegt. Bildet sich bei der Einwirkung von Chloroform auf Amylamin.

Allylcyanide: $C_4H_5N = CN, C_3H_5$.

a. **Crotonitril**: $C^{IV}N^{III}C_3H_5$, ist zuweilen im rohen ätherischen Senföl Crotoni enthalten, und kann synthetisch durch Behandlung von Allyljodid mit Cyankalium erhalten werden. Farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch, von 0.839 specif. Gew. bei 0° , bei 118 bis 119° siedend. Geht durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge leicht in crotonsäures Kalium und Ammoniak über.

b. **Allylcarbylamin**: $N^VC^{IV}C_3H_5$, entsteht bei der Behandlung von Cyansilber mit Allyljodid, und bei der Einwirkung von Triäthylphosphin auf Allylsenföl (vgl. S. 421). Bewegliche, höchst penetrant riechende Flüssigkeit von 0.796 specif. Gew. bei $+17^{\circ}$, bei 96 bis 106° destillirend. Alkoholische Kalilauge zersetzt es in Ameisensäure, Ammoniak und ein dickes Oel.

Von Nitrilen von Oxysäuren erwähnen wir:



entsteht bei der Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Valeraldehyd, und stellt ein farbloses eigenthümlich riechendes Oel dar, auf Wasser schwimmend, aber darin nicht unlöslich; wird durch rauchende Salzsäure in Salmiak und eine Leucinsäure zersetzt, deren Constitution sich aus der Formel des Nitrils ergibt, und welche von den bisher bekannten Leucinsäuren verschieden zu sein scheint.

Cyanide mehrwerthiger Alkoholradicale, Cyanhydrine, entsprechend den Chlor-, Brom- und Jodhydrinen mehrwerthiger Alkohole (Oxychloride, Oxybromide, Oxyjodide), sind mehrfach dargestellt, jedoch im Allgemeinen wenig studirt. Sie dienen als Ausgangspunkt für die synthetische Darstellung kohlenstoffreicherer Säuren. Auch Cyanide von Säureradicalen sind dargestellt, so ein Acetylcyanid, CN, C_2H_3O , durch Einwirkung von Cyansilber auf Chloracetyl.

Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide des Cyans.

Cyanchlorid, $CNCl$, bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf Cyanmetalle oder auf verdünnte Blausäure. Farblose, bewegliche

Flüssigkeit, von durchdringendem Geruch, bei + 15° siedend und bei — 5 bis 6° erstarrend. Schwerer wie Wasser. Erhält sich im reinen Zustande lange unzersetzt, verwandelt sich aber, wenn unrein, bald in das polymere trimoleculare feste Chlorcyan, C₃N₃Cl₃. Letzteres bildet sich auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cyanursäure.

anbromid
d Cyan-
lid.

Cyanbromid, CNBr, und Cyanjodid, CNJ, bilden sich beim Erwärmen von Cyanquecksilber mit Brom oder Jod. Es sind krystallisirende, sehr flüchtige, durchdringend riechende, giftige Körper. Cyanjodid findet sich häufig in nicht unbeträchtlicher Menge im käuflichen Jod.

ancyanid
des
au).

Cyancyanid. Dicyan, sogenanntes freies Cyan, $\begin{matrix} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{matrix}$, erhält man

durch Erhitzen von Quecksilbercyanid in einem ähnlichen Apparate wie dem zur Darstellung des Sauerstoffgases aus Quecksilberoxyd dienenden. Das Quecksilbercyanid zerfällt dabei in metallisches Quecksilber und Cyangas. Letzteres muss über Quecksilber aufgefangen werden. In der Retorte bleibt ein schwarzer Körper: Paracyan, zurück, welcher dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie Dicyan selbst, und bei sehr starkem Erhitzen wirklich in dieses übergeht.

Farbloses, coërcibles Gas von 26 specif. Gew. (Wassertoff = 1) und eigenthümlichem, stechendem, an Blausäure erinnerndem Geruche. Bei einem Drucke von 4 Atmosphären bei + 14° und durch Abkühlung auf — 25° zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtbar, welche bei — 35° eisähnlich erstarrt. Das Gas brennt angezündet mit schön purpurvioletter Flamme (daher der Name); Wasser absorbirt sein 4¹/₂ faches, Weingeist sein 23faches Volumen. Die Lösungen zersetzen sich bald unter Bildung mannigfacher Producte, worunter Harnstoff. Die Zersetzungen erfolgen unter Betheiligung der Elemente des Wassers. In wässriger Lösung mit Salzsäure oder Aldehyd behandelt, geht es in Oxamid über.

Hydroxylderivate des Cyans. Cyansäuren.

ansäure.

Cyansäure: CHNO = CN(OH) = C^{iv} $\begin{cases} \text{N}^{\text{iii}} \\ | \\ \text{OH} \end{cases}$.

Bei 0° oder unter 0° farblose, sehr bewegliche und flüchtige Flüssigkeit von stark saurer Reaction und schwachem, an den der concentrirten Essigsäure erinnernden Geruch. Ein Tropfen davon auf die Haut gebracht, erzeugt unter heftigem Schmerz sogleich eine Blase.

amelid.

Wenige Grade über 0° verwandelt sie sich, indem sie sich stark erhitzt, unter Trübung und explosionsartigem Geräusche in eine weisse, porzellanartige, undurchsichtige Masse, welche man Cyamelid, oder auch wohl unlösliche Cyanursäure genannt hat, und welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt wie die Cyansäure. Durch Erhitzen geht dieser Körper wieder in Cyansäure über, so dass man sonach diese wahr-

scheinlich polymeren Verbindungen willkürlich in einander verwandeln kann. In Berührung mit Wasser zersetzt sich die Cyansäure alsbald in Kohlensäure und Ammoniak. Leitet man Cyansäuredampf in gut abgekühlten Aldehyd ein, so erhält man Trigenensäure: $C_4H_7N_3O_3$, kleine farblose, in Wasser schwer lösliche Prismen, deren Bildung sich durch Addition von 1 Mol. Aldehyd zu 3 Mol. Cyansäure und Abspaltung von Kohlensäure erklärt ($C_2H_4O + 3(CHNO) - CO_2 = C_4H_7N_3O_3$). Leitet man Cyansäuredampf unter gleichen Bedingungen in Alkohol, so erhält man einen krystallisierbaren Körper von der Formel: $C_5H_3Cl_6N_3O_3$, der demnach durch directe Addition von 2 Mol. Chloral zu 1 Mol. Cyansäure entsteht.

geht bei Berührung mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak über und liefert mit Aldehyd Trigenensäure

Bildung und Darstellung. Cyansäure Salze bilden sich bei der Oxydation des Cyankaliums durch Schmelzen an der Luft, oder Behandlung mit energischeren Oxydationsmitteln. Die freie Säure lässt sich aber aus ihren Salzen durch stärkere Säuren nicht abscheiden, da sie sich im Momente ihrer Abscheidung sofort zersetzt. Das einzige bekannte Verfahren, Cyansäure darzustellen, besteht darin, Cyanursäure in einer kleinen Retorte bis zum schwachen Glühen zu erhitzen, und den übergehenden Cyansäuredampf in einer stark erkälten Vorlage zu verdichten.

Bildung und Darstellung

Cyansäure Salze. Die Cyansäure ist eine einbasische Säure und liefert daher nur eine Reihe von Salzen. Die cyansäuren Alkalien sind in Wasser löslich und wenn vollkommen trocken, feuerbeständig. Die cyansäuren Salze der schweren Metalle sind meist schwerlösliche Niederschläge. Die Auflösungen der löslichen Salze werden durch Blei-, Silber- und Quecksilberoxydsalze weiss, durch Kupfersalze aber grünbraun gefärbt. Es gelingt nicht, aus den Cyanaten durch stärkere Säuren die Cyansäure unzersetzt abzuscheiden; versetzt man ihre Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure und schwefelsaures Ammonium bleibt in Lösung.

Cyansäure Salze.

Cyansäures Kalium: $CN(OK)$. Glänzende, denen des chlorsauren Kaliums ähnliche Krystallblättchen, die sich in Wasser leicht lösen, aber sich in wässriger Lösung, besonders rasch in der Wärme, in Ammoniak und kohlen-säures Kalium umsetzen. Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz, wenn es an feuchter Luft liegt. Beim Erhitzen schmilzt es, und geht mit leicht reducierbaren Oxyden in Berührung, in kohlen-säures Kalium über.

Cyansäures Kalium.

Die einfachste Methode seiner Darstellung besteht darin, dass man gut entwässertes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) mit seinem halben Gewichte trocknen Braunstein gemengt auf einer Eisenplatte erhitzt, bis das Gemenge teigig geworden ist. Man behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, der das gebildete cyansäure Kalium auflöst, und beim Erkalten herausfallen lässt.

Isocyansäures Kalium. Durch Einleiten von Jodcyan- oder Chlorcyan-dampf in Kalilauge erhält man ein cyansäures Kalium, welches sich von dem gewöhnlichen durch die Krystallform (?): lange weisse Nadeln, und dadurch unterscheiden soll, dass es sich bei längerer Einwirkung von Kalilauge in das übrige noch gar nicht rein erhaltene Dicyanimid: C_2N_2H , verwandelt. Durch

Isocyansäures Kalium.

Schmelzen soll das isocyan-saure Kalium in gewöhnliches übergehen. Alle diese Verhältnisse bedürfen einer gründlicheren Untersuchung, als ihnen bisher zu Theil geworden.

Cyansaures Ammonium.

Cyansaures Ammonium: $\text{CN}(\text{ONH}_2)$. Diese Verbindung, die durch unmittelbare Einwirkung des Ammoniakgases auf Cyangas gebildet wird, aber auch durch Umsetzung des cyansauren Kaliums mit schwefelsaurem Ammonium erhalten werden kann, stellt eine weisse, in Wasser und Weingeist lösliche krystallinische Masse dar. Dampft man die Lösungen ab, so krystallisirt aus der eingeeengten Lauge Harnstoff (Carbamid); auch beim längeren Stehen der wässerigen Lösung geht diese Umwandlung vor sich, die bei der gleichen Zusammensetzung beider Stoffe sich nur aus einer Umlagerung der Atome erklären lässt.

Dieses Salz geht beim Abdampfen seiner Lösung in Carbamid (Harnstoff) über.

Cyansaures Aethyl.

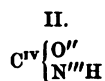
Cyansaures Aethyl (Cyanätholin), $\text{CN}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, entsteht bei der Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumäthylat. In Wasser unlösliche, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit von 1.127 specif. Gew. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in Aethylalkohol, Kohlensäure und Ammoniak. Durch Salzsäure wird es in Cyanursäure und Aethylchlorid verwandelt.

Isocyan-saures Aethyl.

Isocyan-saures Aethyl. Einen dem eigentlichen Cyansäureester isomeren Ester erhält man bei der Destillation eines Gemenges von cyansaurem und äthylschwefelsaurem Kalium. Es ist eine farblose, bei 60° ohne Zersetzung siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche beim Erwärmen mit Kali Aethylamin und kohlen-saures Kalium liefert. Verbindet sich direct mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure zu Verbindungen, die sich durch Wasser in Aethylaminsalze und Kohlen-säure zersetzen.

Wahr-scheinlich-keit der Existenz zweier Cyansäuren.

Diese Verhältnisse, sowie die weiter unten erörterten der Sulfo-cyansäuren, führen zu der Annahme, dass die beiden Cyansäureester Ester zweier verschiedener Cyansäuren seien, von welchen die eine die durch Formel I., die andere die durch Formel II. ausgedrückte Constitution besäße:

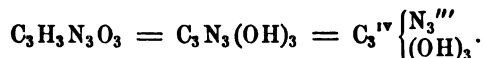


In der Cyansäure I. (normale Cyansäure) wäre das dreiwertige Stickstoffatom mit seinen drei Valenzen an das vierwertige Kohlenstoffatom gebunden, und an die vierte Valenz des letzteren die Hydroxylgruppe OH angelagert. In der Isocyansäure II. dagegen wären zwei Valenzen des Kohlenstoffatoms durch das zweiwertige Sauerstoffatom gesättigt, und der dreiwertige Stickstoff mit zweien seiner Valenzen ebenfalls direct an den Kohlenstoff gelagert, während die dritte durch ein Wasserstoffatom befriedigt wäre. Die eigentliche Cyansäure erschiene nach dieser Auffassung als eine Hydroxylverbindung, die Isocyansäure als eine Imid(NH)verbindung; der Wasserstoff in letzterer gehörte nicht einem Hydroxyl, sondern dem Ammoniakreste NH an. Sie wäre als Carbimid zu bezeichnen.

Polymere der Cyansäuren.

Das Cyan besitzt ausgesprochene Neigung sich zu polymerisieren, und dadurch zur Bildung complicirterer Atomcomplexe Veranlassung zu geben. So entspricht dem sogenannten freien Cyan das jedenfalls polymere Paracyan; dem Chlorcyan, CNCl , das trimoleculare feste Chlorcyan, $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$; der Cyansäure das jedenfalls polymere Cyamelid; der letzteren aber auch die trimoleculare Tricyansäure: $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$.

Tricyansäure. Cyanursäure:

Cyanur-
säure.

Diese Säure bildet sich auf mehrfache Weise: so durch Behandlung von Cyanurchlorid, $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, mit Wasser, oder mit Alkalien; beim vorsichtigen Erhitzen von Harnstoff (Carbamid) bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hat und die Masse wieder fest geworden ist; am Reichlichsten aber, wenn man über geschmolzenen Harnstoff bei 140° Chlorgas leitet, und die Masse mit Wasser behandelt, welches den gebildeten Salmiak auflöst. Krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in durchsichtigen, an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers verwitternden rhombischen Prismen von schwach saurem Geschmack. Ziemlich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, sowie in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in Cyansäure, mit starken Säuren anhaltend gekocht, in Kohlensäure und in Ammoniak.

Die Cyanursäure ist eine dreibasische Säure, und bildet demgemäss drei Reihen von Salzen: mit 1, 2 und 3 At. Metall. Die Salze sind meist krystallisirbar, die der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen schwer- oder unlöslich. Beim Erhitzen entwickeln sie Cyansäure und cyansaures Ammoniak. Besonders charakteristisch ist das Kupfer-Ammoniumsalz, ein violetter, krystallinischer Niederschlag, der durch Fällung einer wässrigen Cyanursäurelösung mittelst ammoniakalischer Kupfervitriol-lösung erhalten wird.

Von besonderem Interesse sind die Ester der Cyanursäure, da sie zeigen, dass dieselben Isomerien, welche man bei den Cyansäureestern nachwies, sich auch bei jenen nachweisen lassen, so dass man auch hier auf die Existenz zweier Cyanursäuren schliessen muss, deren Structurverhältnisse denen der isomeren Cyansäuren (s. v. S.) entsprechen.

Ester de
Cyanur-
säuren.

Cyanursaures-Methyl: $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_3$, bildet sich beim Einleiten von Chlorcyandampf in eine methylalkoholische Lösung von Natrium-methylat. In Alkohol und heissem Wasser lösliche Kryställchen, bei 132° schmelzend. Liefert mit Alkalien gekocht cyanursaures Kalium und Methylalkohol. Auf 160 bis 170° erhitzt, destillirt es, ist aber nun in das isomere

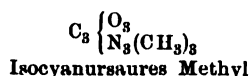
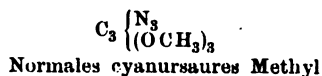
Cyanur-
saures
Methyl.

Isocyanur-
saurer
Methyl.

Isocyanursäures Methyl: $C_3O_3(NCH_3)_3$, verwandelt. Bei 175° schmelzende, glänzende, prismatische Krystalle, die bei 295° destillirt werden können. Liefert beim Kochen mit Kali Methylamin und Kohlensäure. Bildet sich neben Cyansäure-Methylester bei der Destillation eines Gemenges von cyansaurem und methylschwefelsaurem Kalium. Wurde früher für den eigentlichen Cyanursäureester gehalten.

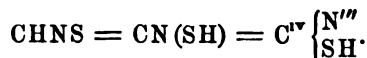
Auch ein Cyanursäureäthylester, wahrscheinlich auch $C_3O_3(NC_2H_5)_3$ und daher nicht der normale, ist nach derselben Methode, wie der Isocyanursäuremethylester dargestellt. Ebenso eine Diäthylcyanursäure.

Den normalen und den Isocyanursäureestern gehen daher ähnliche constituirte Cyanursäureester parallel, nämlich:



Sulfoderivate des Cyans.

Sulfocyanensäure. Rhodanwasserstoffsäure:



Sulfocyan-
säure.

Die Salze dieser Säure bilden sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Cyankalium, oder von Schwefelmetallen auf Dicyangas, oder auf Blausäure. Die freie Säure erhält man durch Zerlegung des trockenen sulfocyanursäuren Quecksilbers mittelst Schwefelwasserstoff; in mit Wasser verdünntem Zustande durch Destillation des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure.

Wasserfreie, farblose, bei — 12·5° erstarrende, ölige Flüssigkeit von stark saurer Reaction, und stechendem an jenen der Essigsäure erinnernden Geruch. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, und geht bei der Destillation mit Wasser mit diesem unzersetzt über. Zersetzt sich namentlich im wasserfreien Zustande sehr leicht in Blausäure und Persulfocyanensäure, $C_2H_2N_2S_3$, einen gelben krystallinischen, in Wasser wenig löslichen Körper. Die Säure ist einbasisch.

Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar und in Wasser löslich. In ihren Auflösungen, sowie in jenen der freien Säure erzeugen Eisenoxysalze eine blutrothe Färbung, welche auf Zusatz von Chloralkalien nicht verschwindet (Unterscheidung der Färbung, die Eisenoxysalze in essigsauren und mekonsauren Salzen hervorrufen). Durch diese sehr empfindliche Reaction lässt sich die geringste Menge von Schwefelcyanmetallen einerseits, und von Eisenoxyd andererseits mit grosser Schärfe erkennen. Die sulfocyanursäuren Salze sind nicht giftig.

Sulfocyansaures Kalium. Rhodankalium: CN(SK). Wasserhelle, lange gestreifte Säulen, bei gelindem Erhitzen zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzend. Das Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und zerfliesst an der Luft. Man erhält es durch Erhitzen eines Gemenges von Blutlaugensalz (Ferrocyankalium), kohlensaurem Kalium und Schwefel, und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist.

Rhodankalium.

Es wird als Reagens auf Eisenoxydsalze gebraucht.

Sulfocyansaures Natrium. Rhodannatrium: CN(SNa). Sehr zerfliessliche rhombische, farblose Tafeln, in Wasser und Weingeist leicht löslich. Die Darstellung dieses Salzes ist der des Kaliumsalzes analog. Es kömmt im Speichel vor und es rührt davon die blutrothe Färbung her, die der Speichel auf Zusatz neutraler Eisenoxydlösungen annimmt.

Rhodannatrium
ist im Speichel enthalten.

Sulfocyansaures Ammonium. Rhodanammonium: CN(SNH₄). Farblose, zerfliessliche Krystalblätter. Man erhält die Verbindung durch Vermischen von Blausäure mit gelbem (mit Schwefel gesättigtem) Schwefelammonium und vorsichtiges Verdunsten. Auf dieser Bildung des Sulfocyanammoniums beruht eine der empfindlichsten Reactionen auf Blausäure (vergl. S. 416). Auch durch Zersetzung von Sulfocyan Kupfer mit Schwefelammonium kann man Sulfocyanammonium erhalten. Die Sulfocyanmetalle der schweren Metalle sind wenig lösliche, oder unlösliche Niederschläge.

Rhodanammonium.

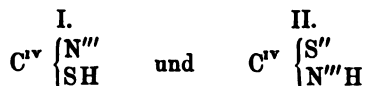
Von letzteren erwähnen wir besonders:

Sulfocyansaures Quecksilber. Rhodanquecksilber: (CNS)₂Hg'', entsteht auf Zusatz einer Lösung von Rhodankalium zu einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, als ein amorpher grauweisser, in Wasser unlöslicher schwerer Niederschlag. Verbrennt getrocknet, beim Erhitzen unter bedeutendem Aufblähen, und dient unter dem Namen Pharaoschlangen als sehr verwerfliches Spielzeug (wegen der sehr giftigen Quecksilberdämpfe, die es bei seiner Verbrennung entwickelt).

Rhodanquecksilber.

Ester der Sulfocyansäure. Es sind zwei Parallelreihen isomerer Verbindungen darstellbar, welche als die Ester zweier Sulfocyansäuren angesehen werden können, deren Structur in demselben Sinne verschieden ist, wie jene der Cyansäure in den beiden Cyansäureestern (vergl. S. 426). Die Structurformeln dieser beiden Sulfocyansäuren wären demnach:

Isomeren der Sulfocyansäureäther.



Eigentliche Sulfocyansäure Iso-Sulfocyansäure

Indem der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffrestes durch Alkoholradicale in der ersten, und jener des Ammoniakrestes in der zweiten Säure vertreten wird, entstehen beide Reihen von Estern, von denen die der eigentlichen Sulfocyansäure als Sulfocyansäureester, die der zweiten Säure entsprechenden dagegen als „Senföle“ gemeinhin bezeichnet werden, da das ätherische Senföl in diese Classe von Estern gehört.

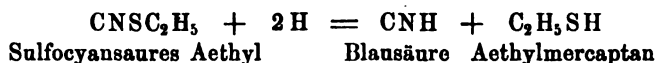
Bildungs- und Umsetzungsweisen beider Reihen zeigen wesentliche Verschiedenheiten, und ebenso die physikalischen Eigenschaften.

Sulfocyan-
säureester.**I. Eigentliche Sulfocycansäureester.**

Man erhält diese Ester bei der Destillation der concentrirten Lösungen von sulfocycansaurem Kalium mit ätherschwefelsauren Salzen als unzersetztesiedende, lauchartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten.

Ihre charakteristischen Umsetzungen sind nachstehende:

1. Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt sie in Blausäure und Mercaptane:



2. Wasser wirkt auf die eigentlichen Sulfocycansäureester nur schwierig ein, Salzsäure verwandelt sie in die Sulfide der Alkoholradicale, Chlorammonium, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Von den eigentlichen Sulfocycansäureestern führen wir besonders an:

Sulfocycan-
saures
Methyl.

Sulfocycansaures Methyl: CNSCH_3 . Durch Destillation von sulfocycansaurem und methylschwefelsaurem Kalium dargestellt, bei 133° siedende, farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit von 1.0879 specif. Gew. bei 0°.

Sulfocycan-
saures
Aethyl.

Sulfocycansaures Aethyl: CNSC_2H_5 , in analoger Weise dargestellt, farblos bei 146° siedendes, in Wasser unlösliches Liquidum von 1.020 specif. Gew. bei + 16°. Zersetzt sich bei der Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium in sulfocycansaures Kalium und Aethylsulfid.

Sulfocycan-
saures Me-
thylen.

Sulfocycansaures Methylen: $(\text{CNS})_2\text{CH}_2$, bildet sich beim Erwärmen von 2 Mol. sulfocycansaurem Kalium mit 1 Mol. Methylenjodid in alkoholischer Lösung und krystallisirt aus Alkohol in schneeweissen Nadeln oder rhombischen Blättchen. Schmilzt bei 107°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, ziemlich reichlich aber in siedendem Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Disulfometholsäure (vgl. S. 233).

Sulfocycan-
saures
Aethylen.

Sulfocycansaures Aethylen: $(\text{CNS})_2\text{C}_2\text{H}_4$, entsteht beim Erwärmen von Aethylenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von sulfocycansaurem Kalium. Krystallisirt aus siedendem Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln, aus alkoholischen Lösungen in rhombischen Tafeln. Schmilzt bei 90° und zersetzt sich stärker erhitzt. Mit Jodphosphor und Wasser behandelt, liefert es Rhodanäthylsulfinjodid, $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2\text{NJ}$, mit Salpetersäure oxydirt, Disulfötholsäure.

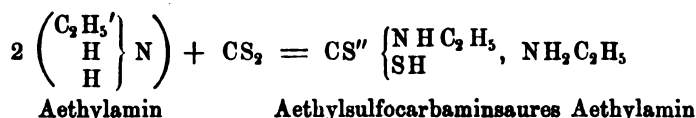
Senföle.

II. Senföle (Isosulfocycansäureester).

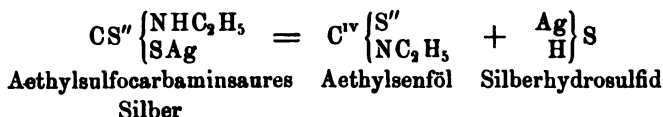
Diese, welche als Imidverbindungen des Radicales Sulfocarbonyl: CS'' aufzufassen sind, und in denen das Alkoholradical nicht Wasserstoff des Schwefelwasserstoff-, sondern Wasserstoff des Ammoniakrestes ersetzt, haben als Ausgangspunkt ihrer Darstellung in der That eine Sulfocarbonylverbindung, nämlich die Sulfocarbaminsäure, $\text{CS}'' \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{Bmatrix}$; das

Bildungs-
weisen.

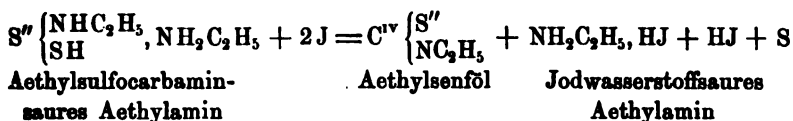
Product der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff. Behandelt man Schwefelkohlenstoff statt mit Ammoniak mit Aminbasen (Methylamin, Aethylamin etc.), so erhält man das entsprechende Aminbasensalz der Methyl-, Aethyl-, etc. Sulfocarbaminsäure; z. B.:



Wird die Lösung des Aminbasensalzes der Methyl-Aethyl- etc. Sulfocarbaminsäure mit salpetersaurem Silber, oder mit Quecksilberchlorid ersetzt, so fällt das Silber- oder Quecksilbersalz der entsprechenden Sulfocarbaminsäure heraus; werden diese letzteren endlich bei Gegenwart des Ueberschusses des Metallsalzes mit Wasser der Destillation unterworfen, so zerfallen sie in Metallhydrosulfide und Senföle; z. B.:



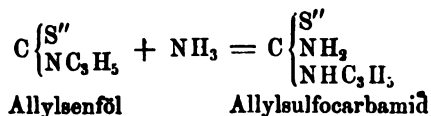
Noch bequemer erhält man die Senföle, wenn man in die alkoholische Lösung des sulfocarbaminsauren Aminbasensalzes eine starke jodige Jodlösung gießt. Augenblicklich entfärbt sich die Lösung unter Ausscheidung von Schwefel; sobald sich durch Stärke freies Jod nachweisen lässt, wird die Flüssigkeit destillirt, und das Destillat mit Wasser versetzt, wobei das Senföl herausfällt. Die Reaction erfolgt in diesem Falle beim äthylsulfocarbaminsauren Aethylamin nach folgender Gleichung:



Die Senföle sind durchdringend riechende, die Augen zu Thränen reizende, blasenziehende und hauröthende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, unzersetzt flüchtig, und von durchschnittlich niedrigeren Siedepunkten, wie jene der isomeren Sulfocycansäureester.

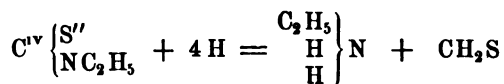
Eigenschaften und Umsetzungen.

1. Mit Ammoniak vereinigen sich die Senföle sehr leicht zu geschwefelten Harnstoffen (Thiosinnaminen). So liefert Allylsenföl Allylsulfocarbamid:



Aehnlich verhalten sie sich gegen Aminbasen.

2. Mit Wasserstoff *in statu nascendi* zerfallen sie in die betreffende Aminbase und einen Sulfaldehyd; z. B.:

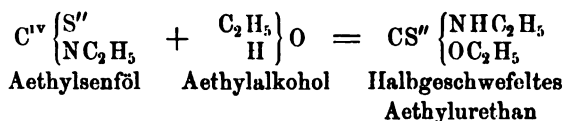


Aethylsenföl

Aethylamin Formosulfaldehyd

3. Wasser, oder auch wohl Chlorwasserstoffsäure wirkt auf die Senföle in der Art ein, dass sie in die betreffende Aminbase, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zerfallen. So liefert bei dieser Behandlung Allylsenföl: Allylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; Aethylsenföl: Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure liefern sie das Sulfat der entsprechenden Aminbase und Kohlenoxysulfid.

4. Bei der Einwirkung von Alkohol auf die Senföle entstehen sogenannte halbgeschwefelte Urethane (s. w. u.); z. B.:



. Von den Senfölen heben wir nachstehende heraus:

Methyl-,
Aethyl-,
Butyl- und
Amylsenföl.

Methylsenföl: $CSNCH_3$, bei $+ 34^{\circ}$ schmelzende krystallinische Masse, siedet bei 119° und riecht stark nach Meerrettig.

Aethylsenföl: $CSNC_2H_5$, farblose Flüssigkeit von sehr stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Specif. Gew. 1.019 bei 0° . Siedet bei 133° . Bewirkt auf die Haut gebracht Röthung und brennenden Schmerz. Seine Zersetzungen sind bereits oben angegeben.

Isobutylsenföl: $CSNC_4H_9$ (aus Isobutylalkohol dargestellt), bei 161° bis 163° siedende Flüssigkeit, von 0.9638 specif. Gew. bei $+ 14^{\circ}$, bildet mit Ammoniak einen geschwefelten Harnstoff von 90 bis 93° Schmelzpunkt.

Secundäres Butylsenföl, $CSNC_4H_9$, ist der Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles von *Cochlearia officinalis* (Löffelkrautöles). Farblose, durchsichtige Flüssigkeit von dem charakteristischen Geruch des Löffelkrautöles, bei 159.5° siedend, von 0.944 specif. Gew. bei 12° . Liefert bei Behandlung mit wässrigem Ammoniak einen bei 133° schmelzenden Sulfoharnstoff und lässt sich synthetisch darstellen, indem man secundäres Butyljodid in secundäres Butylamin überführt, und dieses mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt. Das Cochlearia-Senföl ist demnach das Senföl des secundären Butylalkohols (Butylenhydrat, Methyläthylcarbinol). (Vergl. S. 134.)

Amylsenföl: $CSNC_5H_{11}$, bei 183 bis 184° siedende Flüssigkeit.

Crotonyl-
senföl.

Crotonylsenföl: $CSN.C_4H_7$, farblose durchsichtige Flüssigkeit von penetrantem, an den des Allylsenföls erinnerndem Geruch, bei etwa 179° siedend. Liefert mit Ammoniak einen bei 85° schmelzenden Harnstoff. Wurde aus dem Crotonylamin durch die allgemeine Reaction erhalten.

Angelicyl-
senföl.

Angelicylsenföl, $CSN.C_5H_9$, bei 190° siedende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Liefert mit Ammoniak einen bei 103° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden Sulfoharnstoff. Zu seiner Darstellung verwandelt man Amylen in das Dibromid, dieses durch Ammoniak und die so erhaltenen auch

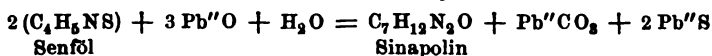
Angelylamin enthaltenden Aminbasen durch die allgemeine Reaction in das Senföl.

Von praktischem Interesse ist das

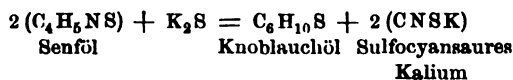


Farblose, allmählich sich gelb färbende Flüssigkeit von äusserst heftigem, die Schleimhäute angreifendem Geruch, brennendem Geschmack und 1.01 specif. Gew. Es zieht auf der Haut Blasen, siedet bei 148° C. und ist in Wasser kaum, wohl aber in Alkohol und Aether löslich. In der Wärme löst es Schwefel und Phosphor auf. Allylsenföl.

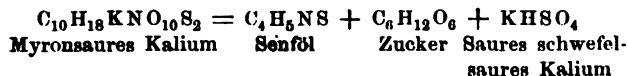
Das Allylsenföl liefert mehrere interessante Derivate. So vereinigt es sich direct mit saurem schwefligsaurem Kalium; mit Ammoniak zu einer schwefelhaltigen organischen Base: dem Thiosinnamin: $C_4H_5N_2S$ (s. w. u.). Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in Allylamin und Methylsulfaldehyd über. Durch Alkalien und Bleioxyd wird es in Dialylcarbamid (Sinapolin): $C_7H_{12}N_2O$, Schwefelmetall und kohlensaures Salz verwandelt:



Wird es mit Schwefelkalium destillirt, so bildet sich Allylsulfür: (Knoblauchöl) und sulfocyanosaures Kalium: Lässt sich in Knoblauchöl verwandeln,



Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das ätherische Senföl führt seinen Namen daher, weil es durch Destillation der zerstoßenen Samen des schwarzen Senfs (*Sinapis nigra*) mit Wasser gewonnen wird und jene allgemeinen Eigenschaften zeigt, die den sogenannten ätherischen Oelen zukommen. Allein es ist in den Senfsamen nicht schon fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst bei der Digestion derselben mit Wasser, durch Gährung des myronsauren Kaliums (s. weiter unten), unter der Einwirkung eines in den Senfsamen vorkommenden Fermentes: des Myrosins. Das myronsaure Kalium, welches die Elemente des Senföls, des Traubenzuckers und des sauren schwefelsauren Kaliums enthält, zerfällt dabei in diese Verbindungen: bildet sich durch Gährung des myronsauren Kaliums



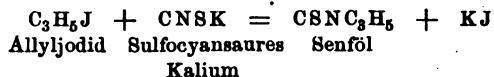
Daher rührt es, dass die Senfsamen vollkommen geruchlos sind, während der Geruch nach Senföl auftritt, wenn die Samen mit Wasser verrieben werden, und dass dieser Geruch mit der Dauer der Einwirkung des Wassers bis zu einer gewissen Gränze zunimmt; daher rührt es ferner, dass man kein Senföl erhält, wenn man sogleich nach dem Uebergiessen der Samen mit Wasser destillirt, wohl aber, wenn man das Wasser

einige Zeit einwirken lässt. Auch einige andere Cruciferen geben bei der Destillation mit Wasser Senföl.

Künstliche Darstellung des Senföls.

Das Senföl kann aber auch künstlich dargestellt werden, und zwar in zweifacher Weise:

Man erhält Senföl, wenn man Allyljodid mit sulfocycansäurem Kalium (in alkoholischer Lösung) destillirt:



Bei dieser Reaction bildet sich jedenfalls zuerst sulfocycansäures Allyl, welches sich in das isomere Senföl umlagert.

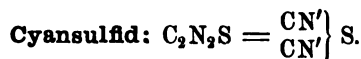
Senföl bildet sich aber auch bei der Einwirkung von Allyljodid auf sulfocycansäures Silber.

Bereitung aus den Senfsamen. Wird in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel angewendet. Senfteig, Sinapismus.

Das Senföl wird gewöhnlich aus den Senfsamen bereitet, indem man dieselben zuerst durch Pressen von fettem Oel befreit, dann den Presskuchen mit Wasser befeuchtet einige Zeit stehen lässt, und hierauf mit Wasser destillirt. Das mit dem Wasser übergehende Oel wird durch Chlorcalcium entwässert und für sich rectificirt.

Das ätherische Senföl wird in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel angewendet; zu letzterem Zwecke benutzt man aber auch den sogenannten Senfteig: *Sinapismus*: mit warmem Wasser zu einem Brei angerührten gepulverten Senfsamen, der ebenfalls der Entwicklung von Senföl seine Wirkung verdankt. Auch die als Gewürz zu culinarischen Zwecken bereiteten Tafelsenfe verdanken ihre Eigenschaften zum Theile dem ätherischen Senföle.

Cyansulfid.



Gewissermaassen das Anhydrid der Sulfocycansäure, durch Behandlung von Jodcyan mit sulfocycansäurem Silber erhalten, stellt wasserhelle, rhombische, durchdringend riechende Tafeln dar, welche bei + 30 bis + 40° bereits sublimiren, bei + 65° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen; löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Leicht zersetzbar.

Selenderivate des Cyans.

Von solchen sind dargestellt:

Selencyan-derivate.

Selencyankalium CNSeK und andere Selencyanmetalle, Selencyanmethylen (CNSe)₂CH₂ und Selencyanäthylen (CNSe)₂C₂H₄. Bildungsweisen und Eigenschaften dieser Verbindungen sind denen der sulfocycansäuren analog, doch sind sie im Ganzen noch wenig studirt.

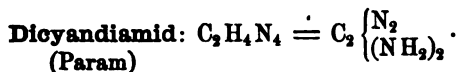
Amidoderivate des Cyans.



Cyanamid.

bildet sich bei der Einwirkung von Chlorcyan auf trockenes Ammoniakgas, bei der Entschwefelung des Sulfoharnstoffs durch Quecksilberoxyd, sowie bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid. Farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Durch Zusatz von etwas Salpetersäure zu seiner Lösung verwandelt es sich unter Wasseraufnahme in Harnstoff: $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$. Auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure wird neben anderen Producten, worunter Dicyandiamidin, Harnstoff gebildet. Durch Schwefelwasserstoff wird es in Sulfoharnstoff übergeführt: $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$. Die beiden Wasserstoffatome im Cyanamid sind durch Metalle vertretbar. Eine Silber- und Kupferverbindung sind dargestellt.

Die vortheilhafteste Methode seiner Darstellung besteht darin, eine wässrige Lösung von Sulfoharnstoff mit gut ausgewaschenem geschlämmt, in etwas Wasser vertheiltem Quecksilberoxyd zu schütteln und das Filtrat vom Schwefelquecksilber nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure rasch auf dem Wasserbade einzudampfen. Aus dem Rückstande nimmt absoluter Aether reines Cyanamid auf, welches nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt.



Dicyandiamid.

Die Neigung des Cyans, sich in seinen Verbindungen zu polymerisiren, macht sich auch bei seinen Amidem geltend. So geht das Cyanamid beim Aufbewahren durch freiwillige Umwandlung, durch Einwirkung von Ammoniak und von Alkalien, ebenso wenn seine wässrige Lösung eingedampft wird, in diese bimolekulare Verbindung über. Dünne rhombische Tafeln, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich, bei 205° schmelzend und sich in höherer Temperatur zersetzend. Seine Lösung, mit salpetersaurem Silber versetzt, scheidet das salpetersaure Salz einer Silberverbindung $\text{C}_2\text{H}_3\text{AgN}_4$ in farblosen seideglänzenden Nadeln ab. Mit Barytwasser gekocht, liefert es neben Cyansäure und Cyanamid das Baryumsalz der:

Dicyanamidsäure: $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}$, eine krystallisirbare einbasische Säure, deren Kaliumsalz man auch durch directe Vereinigung von Cyanamid und cyansaurem Kalium erhält.

Dicyanamidsäure.

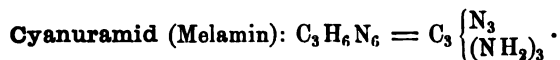
Werden saure Lösungen von Dicyandiamid verdunstet, so verwandelt es sich in:

Dicyandiamidin: $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$, eine starke Salzbase von alkalischer Reaction, leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol, welche auch

Dicyandiamidin.

beim Zusammenschmelzen von Guanidin (s. u.) mit Harnstoff entsteht:
 $\text{CH}_5\text{N}_3 + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O} + \text{NH}_3.$

anur-
id.



Erhitzt man Cyanamid auf 150° , so geht es unter heftiger Reaction in diese trimolekulare Verbindung über. Grosse, glänzende, rhombische Octaëder, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Verbindet sich mit Säuren zu salzähnlichen Verbindungen, geht aber beim Kochen mit Salzsäure in Ammelin, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_5\text{O}$, über, ein weisses in Wasser unlösliches Pulver, welches mit Salpetersäure ein gut krystallisirendes Salz liefert.

Weitere Amidoderivate des Cyans: Ammelid, Melam- und Mellonverbindungen, sind jedenfalls von sehr complexer und vorläufig noch ziemlich zweifelhafter Constitution, daher hier nur erwähnt.

Nitroderivate des Cyans.

Als solche kann man nachstehende zwei Verbindungen betrachten, über deren Constitution aber Sicherheit nicht besteht.

Knallsäure.

Knallsäure: $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Diese Säure kennt man im freien Zustande nicht, sondern nur in ihren Salzen, den knallsauren Salzen, welche 1 oder 2 At. Metall enthalten, sonach die allgemeine Formel $\text{C}_2\text{HM}_2\text{N}_2\text{O}_2$ oder $\text{C}_2\text{M}_2\text{N}_2\text{O}_2$ besitzen. Die Knallsäure ist demnach eine zweibasische Säure. Ueber ihre Constitution ist man noch zu keiner Einigung gelangt; sicher ist nur, dass in den knallsauren Salzen nur ein Theil des Stickstoffs als Cyan enthalten ist, während der andere als NO_2 d. h. als Nitroyl darin angenommen wird. Sie wären demnach Cyan enthaltende Nitrokörper.

Man erhält die knallsauren Salze durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart eines Silber- oder Quecksilbersalzes. Die knallsauren Salze explodiren durch Stoss, Erhitzen oder durch blosser Berührung mit Schwefelsäure mit grosser Heftigkeit. Schwefelammonium zersetzt sie in Harnstoff und in Sulfocyanssäure. Mit Chlorgas gehen sie Chlorcyan und Chlorpikrin: $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3$.

Die wichtigeren knallsauren Salze sind folgende:

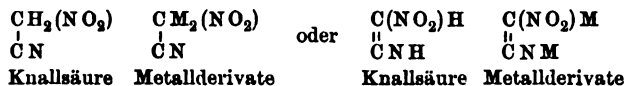
Knallsaures
Quecksilber.

Knallsaures Quecksilber, Knallquecksilber: $\text{C}_2\text{Hg}''\text{N}_2\text{O}_2$. Weisse, seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich. Verpufft durch Stoss und Schlag mit röthlichem Licht und grosser Gewalt, ebenso durch Erwärmen, den elektrischen Funken, oder Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure. Bei der Einwirkung von Brom liefert es Bromquecksilber und Dibromacetonitril (Dibromnitromethylcyanür) $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)\text{CN}$, bei Einwirkung von Jod unter Abscheidung von Jodquecksilber die entsprechende Jodverbindung $\text{CJ}_2(\text{NO}_2)\text{CN}$. Wird erhalten, indem man Quecksilber mit concentrirter Salpetersäure und Alkohol behandelt, wobei sehr heftige Ein-

wirkung stattfindet, und sich das Knallquecksilber ausscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Knallsaures Silber, Knallsilber: $C_2Ag_2N_2O_2$. Weisse Nadeln, der Knallsilber obigen Verbindung auch in den Löslichkeitsverhältnissen gleichend. Kann bis $100^\circ C$. erhitzt werden, in höherer Temperatur aber, so auch selbst durch den schwächsten Stoss verpufft es mit grosser Gewalt, sogar unter Wasser. Es ist giftig. Es wird in analoger Weise dargestellt wie das Knallquecksilber. Auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber wird Knallsilber erhalten.

Für die Knallsäure und ihre Metallverbindungen hat man nachstehende Structurformeln vorgeschlagen, wobei M ein beliebiges einwerthiges Metall bedeutet: Structur dieser Verbindungen



Nach der ersten Formel erschien die Knallsäure als Nitromethylcyanür (Nitroacetonitril), nach der zweiten als eine Verbindung, in welcher die beiden Wasserstoffatome auf die beiden Kohlenstoffatome vertheilt wären.

Fulminursäure. Isocyanursäure: $C_3H_3N_3O_3$. Diese Säure, welche mit der Cyanursäure isomer, deren rationelle Formel aber noch nicht ermittelt ist, bildet sich, wenn man knallsaures Quecksilberoxyd mit Chloralkalien kocht. Es scheidet sich dabei Quecksilberoxyd ab, und die filtrirte Lösung enthält nun Quecksilberchlorid und fulminursaures Alkali. Die Fulminursäure, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, stellt nach dem Abdampfen ihrer Lösung eine feste gelbliche Masse dar, die beim Erhitzen schwach verpufft. Sie ist in Wasser leicht löslich und zeigt in wässriger Lösung deutlich sauren Geschmack. Wird durch den galvanischen Strom als Kaliumsalz in Kohlensäure, Cyan, Ammoniak, salpetersaures Kalium und Azulminsäure, einen braunen unkrystallisirbaren Körper, gespalten. Fulminursäure.

Sie ist eine einbasische Säure und bildet mit Metallen Salze, die beim Erhitzen gleich der Säure verpuffen.

Fulminsaures Kalium: $C_3H_2KN_3O_3$, bildet lange Säulen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen, die in heissem Wasser leicht löslich sind, und beim Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung verglimmen. Fulminsaures Kalium.

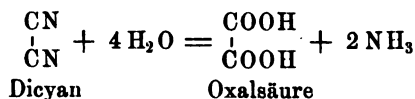
Fulminursaures Ammonium: $C_3H_2(NH_4)N_3O_3$, stellt ebenfalls Krystalle von ausserordentlicher Schönheit dar, die dem klinorhombischen Systeme angehören. Sie haben ein hohes Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen und doppelte Strahlenbrechung. Fulminsaures Ammonium

Bei der Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure liefert die Fulminursäure Trinitroacetonitril: $C_2(NO_2)_3N$, woraus sich jedenfalls eine nahe Beziehung der Fulminursäure zur Knallsäure ergibt.

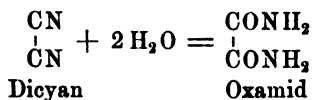
Carbonylderivate des Cyans.

bonyl-
ivate
Cyans.

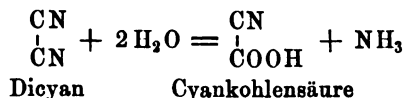
S. 411 wurde hervorgehoben, dass es für das Cyan besonders charakteristisch sei, unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die Carboxylgruppe überzugehen, ein Verhalten, welches zur Gewinnung kohlenstoffreicherer Säuren aus den Cyansubstitutionsderivaten kohlenstoffärmerer, überhaupt aber zum synthetischen Aufbau organischer Verbindungen eine sehr ausgedehnte Anwendung findet. Denkt man sich vom Dicyan beide CN auf diese Weise in die Carboxylgruppe verwandelt, so hat man Oxalsäure:



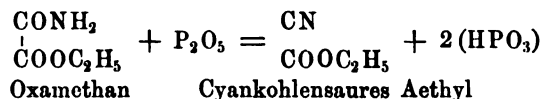
Denkt man aber zu dem Dicyan sich zwei Mol. Wasser addirend, so hat man Oxamid, welches man in der That aus Dicyan erhält:



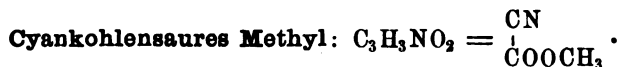
Verwandelt sich unter Mitwirkung des Wassers von den beiden CN des Dicyans nur eine in die Carboxylgruppe, so hat man einen als Cyankohlensäure zu bezeichnenden Körper, dessen Bildung aus nachstehender Formelgleichung klargelegt wird:



Eine freie Cyankohlensäure ist bislang nicht bekannt, wohl aber sind Ester derselben dargestellt, welche man aus den Estern der Oxaminsäure durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid erhält. So liefert oxaminsaures Aethyl (Oxamethan) unter Austritt von Wasser cyankohlensaures Aethyl:



In analoger Weise können die übrigen Ester erhalten werden.



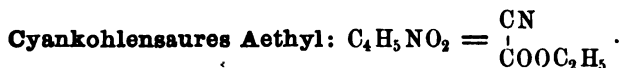
an-
hlen-
ires
ethyl.

Stark lichtbrechende, ätherisch und durchdringend riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich in Alkohol und Aether. Siedet bei 100 bis 101°, und brennt mit blauer, wenig leuchtender

Flamme. Zersetzt sich einige Zeit mit Wasser in Berührung in Blausäure, Methylalkohol und Kohlensäure.

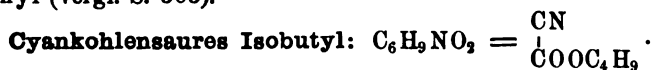
Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff entsteht sulfoxaminsaures Methyl: $\begin{array}{c} \text{CSNH}_2 \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$, dessen Eigenschaften denen des S. 303 beschriebenen sulfoxaminsauren Aethyls sehr ähnlich sind.

Sulfoxamsaures Methyl.



Cyankohlensaures Aethyl.

Wasserhelles, bewegliches, stark lichtbrechendes Liquidum von sehr stechendem Geruch, leichter wie Wasser, nahezu unlöslich darin, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Siedet bei 115 bis 116°. Zieht beim Stehen an der Luft Feuchtigkeit an und zersetzt sich dabei. Sein Dampf reizt zu Thränen und ist entzündlich. Beim Kochen mit Wasser wird es rasch in Blausäure, Aethylalkohol und Kohlensäure zerlegt, dieselbe Zersetzung erleidet es allmählich bei längerer Berührung mit Wasser. Schwefelwasserstoff verwandelt es in sulfoxaminsaures Aethyl (vergl. S. 303).



Cyankohlensaures Isobutyl.

Bei 146° siedende wasserhelle Flüssigkeit von stechendem, an Isobutylalkohol erinnerndem Geruch. Leicht löslich in Alkohol und Aether, brennbar, durch Wasser schwieriger zersetzbar wie die vorerwähnten Ester. Wird durch Schwefelwasserstoff in sulfoxaminsaures Isobutyl verwandelt. Auch cyankohlensaures Allyl scheint dargestellt zu sein.

Sämmtliche näher studirte Ester der Cyankohlensäure werden bei Einwirkung von Wasser, Ammoniak oder Aminbasen unter Abspaltung von Blausäure in Derivate der Kohlensäure übergeführt. Starke Säuren bewirken ihre Umwandlung in Oxalsäure. Mit Schwefelwasserstoff verbinden sie sich zu geschwefelten Oxaminsäureestern.

Polymere Cyankohlensäurederivate.

Sowie die übrigen Cyanverbindungen haben auch die Cyankohlensäurederivate ein ausgesprochenes Bestreben, sich zu polymerisiren, und zwar geschieht dies namentlich unter der Einwirkung von Brom und Salzsäure. Von derartigen Verbindungen führen wir nachstehende an:

Polymer Cyankohlen-säurederivate.

Paracyankohlensaures Aethyl, paracyankohlensaures Methyl, paracyankohlensaures Isobutyl, Paracyankohlensäureamid, CN,CONH_2 , Paracyankohlensäuremethamid, CN,CONHCH_3 , und die freie Paracyankohlensäure. Das Moleculargewicht dieser polymeren Verbindungen ist vorläufig unbekannt. Die freie Paracyankohlensäure ist ein lockeres, weisses Pulver, welches unter

Bildung von paracyankohlensauen Salzen die Kohlensäure aus Carbonaten austreibt.

Von den Salzen der Paracyankohlensäure ist das Kaliumsalz krystallisirbar. Die Paracyankohlensäureester sind nicht unzersetzt flüchtig, bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirbar.

Metallo cyanverbindungen.

Die Cyanalkalimetalle zeigen gegen gewisse Metalle, wie namentlich Eisen, Kobalt und Platin, ein eigenthümliches Verhalten. Sie vereinigen sich damit nämlich zu Verbindungen, in welchen die genannten Metalle durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden können. Man kann daher in diesen Verbindungen Radicale annehmen, die Cyan und Eisen, Cyan und Kobalt, Cyan und Platin in eigenthümlicher, innigerer Verbindung enthalten. Doch ist die Structur dieser Radicale noch nicht völlig klargelegt.

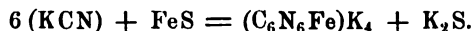
Ferrocyanverbindungen.

Radical Ferrocyan: $C_6H_6Fe^{IV}$. Symbol: Cfy.

Der Ausgangspunkt für alle übrigen Verbindungen dieses vierwerthigen Radicals ist das Blutlaugensalz.

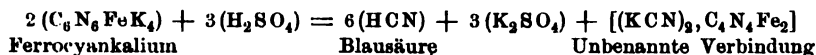
ocyan-
im.

Ferrocyankalium. Gelbes Blutlaugensalz: $(C_6N_6Fe)K_4 + 3H_2O$ oder $CfyK_4 + 3H_2O$. Wenn man thierische stickstoffhaltige Kohle (z. B. Blutkohle) mit Potasche und Eisenfeile verschmilzt (am besten in eisernen Tiegeln), so entsteht Cyankalium und Schwefeleisen, dessen Schwefel von den schwefelsauren Salzen der Potasche stammt. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser setzt sich das Cyankalium mit dem Schwefeleisen in Ferrocyankalium und Schwefelkalium um, und beim Eindampfen krystallisirt ersteres Salz aus:

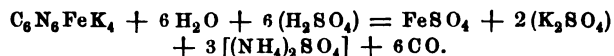


Das Salz stellt grosse, meist wohlausgebildete, blass citronengelbe, weiche, glänzende Krystalle des tetragonalen Systems dar, welche einen bitteren Geschmack besitzen und in Wasser, nicht aber in Alkohol löslich sind. Beim Erwärmen verlieren dieselben leicht ihr Krystallwasser; bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Blutlaugensalz und zersetzt sich in Cyankalium, Kohlenstoffeisen und Stickstoffgas. Es ist als solches nicht giftig. Verdünnte Säuren aber entwickeln daraus Blausäure. Hierauf beruht die Darstellung der verdünnten Blausäure (vergl. S. 415). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Blutlaugensalz erhält man übrigens nicht alles Cyan als Blausäure, sondern es bleibt ein Theil desselben

in der Verbindung: $2(\text{KCN})_2, \text{C}_4\text{N}_4\text{Fe}_2$, welche von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, im Rückstande. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:



Erhitzt man das Blutlaugensalz mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich reines Kohlenoxydgas:



Mit Schwefel geschmolzen geht es in sulfocyan-saures Kalium über; durch Chlor wird es in Ferridcyankalium, durch Salpetersäure in Nitro-ferridcyankalium verwandelt.

Ferrocyankalium ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Ferrocyanide. Seine wässrige Lösung giebt mit den Salzen der schweren Metalle häufig charakteristisch gefärbte Niederschläge und wird deshalb als Reagens für mehrere Metalloxyde, wie Eisen- und Kupferoxyd, vielfach benutzt.

Ausser der Eingangs erwähnten Methode erhält man auch Blutlaugensalz, wenn man Lösungen von Cyankalium und Eisenvitriol zur Krystallisation bringt, oder wenn man Cyankaliumlösung mit Eisenfeile sieden lässt, wobei sich das Metall unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Auch durch Kochen von Berlinerblau mit Kalilauge kann es im Kleinen dargestellt werden. Darstellung und Bildung.

Auf der Bildung des Ferrocyankaliums beim Digeriren von Eisenoxydul-lösungen mit Cyankalium beruht eine Methode der Entdeckung der Blausäure (vergl. S. 416), und eine solche zur Erkennung des Stickstoffs in organischen Verbindungen. Man erhitzt nämlich zur Ermittlung des letzteren die Substanz mit einem Stückchen Kalium, laugt den Rückstand mit Wasser aus, digerirt das Filtrat mit einer etwas eisenoxydhaltigen Eisenvitriollösung und fügt Salzsäure im Ueberschuss hinzu. War Stickstoff vorhanden, so bildet sich ein blauer Niederschlag von Ferrocyan-eisen (vergl. S. 57). Methode, den Stickstoffgehalt organischer Substanzen zu erkennen

Das Blutlaugensalz findet verschiedene Anwendungen. Man benutzt es zur Darstellung des rothen Blutlaugensalzes, des Berlinerblaus, des Cyankaliums, der officinellen Blausäure, als Reagens auf Eisen- und Kupfersalze, in der Färberei und Zeugdruckerei, und zum Stählen des Eisens. Anwendungen.

Durch Fällung eines Zinksalzes mit Ferrocyankalium erhält man:

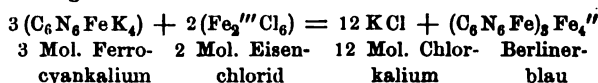
Ferrocyanzink: $(\text{C}_6\text{N}_6\text{Fe})\text{Zn}_2'' + 3\text{H}_2\text{O}$, als weissen amorphen Niederschlag. Ferrocyanzink.
 Durch Fällung eines Nickeloxydulsalzes **Ferrocyan-nickel**, $(\text{C}_6\text{N}_6\text{Fe})\text{Ni}_2''$, als grünlich-weissen Niederschlag; durch Fällung eines Kupfersalzes **Ferrocyan-kupfer**, $(\text{C}_6\text{N}_6\text{Fe})\text{Cu}_2''$, als dunkelpurpurrothen Niederschlag. Er ist für Kupfersalze sehr charakteristisch. Durch Fällung eines Eisenoxydsalzes, oder des Eisenchlorids:

Ferrocyan-eisen. Berlinerblau: $(\text{C}_6\text{N}_6\text{Fe})_3\text{Fe}_4''$. Diese auch technisch wichtige Verbindung bildet sich, wenn man die Auflösungen von Eisenoxydsalzen und Ferrocyankalium vermischt, in Gestalt eines schön dunkelblauen Niederschlags, der getrocknet eine dunkelblaue Masse von Ferrocyan-eisen. Berlinerblau.

kupferrothem Striche darstellt. Ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Von Oxalsäure und von weinsaurem Ammonium wird es gelöst (blaue Dinte). Beim Kochen mit Kalilauge liefert es Ferrocyankalium unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. In höherer Temperatur wird es ebenfalls zersetzt. Wird fabrikmässig dargestellt und als blaue Farbe (ziemlich unrein) in den Handel gebracht, und namentlich in der Oelmalerei und Färberei verwendet.

Wichtige
Reaction
auf Eisen-
oxydsalze
und Theorie
derselben.

Diese Verbindung erzeugt sich aus Eisenoxyd- und Ferrocyankaliumlösungen auch noch bei ausserordentlicher Verdünnung derselben, und es ist deshalb ihre Entstehung eine der empfindlichsten Reactionen auf Eisenoxydsalze. Den dabei stattfindenden Vorgang versinnlicht die Formelgleichung:



Vermischt man Eisenoxydauflösungen mit Ferrocyankaliumlösung, so erhält man einen weissen, an der Luft blau werdenden Niederschlag.

Es sind auch mehrere gemischte Ferrocyanmetalle dargestellt, in welchen ein Theil des Kaliums durch andere Metalle, Ammonium, Natrium, Barium, Magnesium ersetzt ist.

Behandelt man Ferrocyankalium mit rauchender Salzsäure, so erhält man:

Ferrocyan-
wasserstoff.

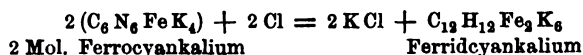
Ferrocyanwasserstoffsäure: $(\text{C}_6\text{N}_6\text{Fe})\text{H}_4$. Feine weisse Blättchen, leicht löslich in Wasser, aus der Lösung durch Aether fällbar, an der Luft unter Blaufärbung sich rasch zersetzend. Ihre Lösungen schmecken und reagiren stark sauer und zersetzen sich ebenfalls beim Kochen, wobei sich Blausäure entwickelt und ein weisser Niederschlag absetzt. Mit den meisten Basen setzt sie sich sofort in Ferrocyanmetalle und Wasser um.

Ferridcyanverbindungen.

Leitet man Chlorgas in die Auflösung des Ferrocyankaliums, so werden zwei Moleculen dieses Salzes zwei Atome Kalium als Chlorkalium entzogen. Die Flüssigkeit nimmt eine braungrüne Farbe an, und setzt beim Abdampfen grosse morgenrothe Krystalle nachstehender Verbindung ab:

Ferrid-
cyankalium.

Ferridcyankalium. Rothcs Blutlaugensalz: $(\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{Fe}_2)\text{K}_6$. Die Bildung dieses Salzes erfolgt nach der Formelgleichung:



Sehr schöne, grosse, morgenrothe, stark glänzende, monokline Krystalle, die sich in Wasser mit blaugrüner Farbe lösen, in Alkohol aber

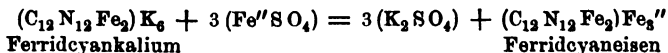
unlöslich sind. So wie Ferrocyankalium giebt auch Ferridcyankalium mit Metallsalzen Niederschläge von Ferridcyaniden, in welchen die 6 At. Kalium durch andere Metalle ersetzt sind, von zuweilen charakteristischer Färbung, weshalb auch das Ferridcyankalium als Reagens eine ausgedehnte Anwendung findet.

Die Ferridcyanmetalle unterscheiden sich von den Ferrocyanmetallen hauptsächlich dadurch, dass ihre Auflösungen mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag, sondern nur eine braungrüne Färbung, mit Eisenoxydulauflösungen dagegen sogleich eine blaue Fällung geben. Die löslichen haben eine rothe oder rothbraune Farbe.

Besondere Erwähnung verdient:

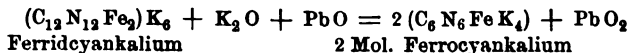
Ferridcyaneisen. Turnbull's Blau: $(C_{12}N_{12}Fe_2)Fe_3''$. Tiefblauer Niederschlag, der beim Vermischen der Lösungen eines Eisenoxydulsalzes und von Ferridcyankalium entsteht. Getrocknet, schön dunkelblaue Masse mit einem Stich ins Kupferrothe. Ist dem Berlinerblau sehr ähnlich und wird unter diesem Namen, oder als Turnbull's Blau in den Handel gebracht. Ferrid-
cyaneisen.

Durch die Fällung der Eisenoxydullösungen durch Ferridcyankalium wird letzteres zu einem wichtigen Reagens für Eisenoxydulsalze. Die Bildung des Niederschlages erfolgt nach der Formelgleichung:



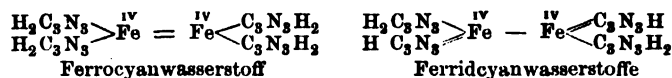
Behandelt man Ferridcyanblei mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man:

Ferridcyanwasserstoffsäure: $(C_{12}N_{12}Fe_2)H_6$, in Gestalt bräunlicher Nadeln von herb-saurem Geschmack, die ausserordentlich leicht zersetzbar sind. Ist in alkalischer Lösung ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Diese Wirkung erläutert das Verhalten derselben gegen Bleioxyd bei Gegenwart von Kali, wodurch sie natürlich nicht mehr als freie Ferridcyanwasserstoffsäure, sondern als Ferridcyankalium wirksam erscheint: Ferridcyan-
wasserstoff.

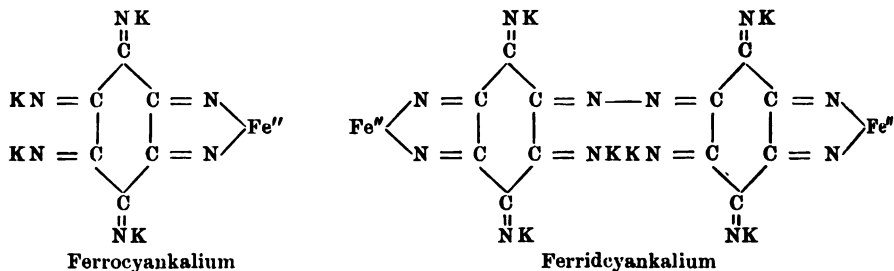


Die Wirkung besteht demnach darin, dass das Kalium des Kalis sich mit 1 Mol. Ferridcyankalium zu 2 Mol. Ferrocyankalium umsetzt, während der aus dem Kali freigewordene Sauerstoff sich auf das Bleioxyd überträgt und selbes in Bleisuperoxyd verwandelt.

Die Constitution der Ferro- und Ferridcyanverbindungen ist sehr schwierig zu deuten. Jedenfalls muss in denselben das Eisen eine eigenthümliche Stellung einnehmen, und geht es daher nicht wohl an, sie als Doppelcyanüre im gewöhnlichen Sinne aufzufassen. Nach der Ansicht einiger Chemiker würden der Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure nachstehende Structurformeln zukommen, welche aber voraussetzen, dass das Ferrocyan nicht vier-, sondern achtwerthig, das Ferridcyan aber sechswerthig wäre, und in beiden Verbindungen die Atomgruppe Ferrocyan: C_6N_6 , und vierwerthiges Eisen annehmen:



Andere schreiben die Strukturformeln dieser merkwürdigen Körper:



Platincyanverbindungen.

Bei der Einwirkung von Cyankalium, Cyanmagnesium und Cyanbaryum auf Platin erhält man eine Reihe eminent krystallisationsfähiger, durch prachtvolle Farben ausgezeichnete interessanter Verbindungen, welche man als Platincyanmetalle bezeichnet, und in denen man das zweiwerthige Radical $\text{C}_4\text{N}_4\text{Pt}^*$) annehmen kann. Allein einfacher erscheint es, sie als Doppelcyanide aufzufassen, obgleich gegen diese Auffassung der Umstand geltend gemacht werden kann, dass sich in ihnen das Platin, sowie in den Ferro- und Ferridcyanverbindungen das Eisen, ohne Zersetzung der Verbindung nicht nachweisen lässt.

Platino-
cyanalkalium.

Platincyanalkalium: $(\text{C}_4\text{N}_4\text{Pt})\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Pt}''(\text{CN})_2, 2\text{KCN} + 3\text{H}_2\text{O}$. Leicht lösliche lange Nadeln, oder stärkere rhombische Säulen von blassgelber Farbe bei durchfallendem und quer auf die Säulenaxe fallendem Lichte, in der Richtung der Säulenaxe aber das Licht lebhaft himmelblau reflectirend.

Diese Verbindung bildet sich beim Schmelzen von Cyankalium mit Platinchwamm, sowie beim Auflösen von Platinchlorür in Cyankalium. Sie ist der Ausgangspunkt für die Darstellung vieler anderer Platincyanide.

Platino-
cyanmagnesium.

Platincyanmagnesium: $(\text{C}_4\text{N}_4\text{Pt})\text{Mg}'' + 7\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Pt}''(\text{CN})_2, \text{Mg}''(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz in quadratischen, häufig rosettenförmig gruppirten Prismen krystallisirend, bietet ein prachtvolles Farbenspiel dar. Es zeigt nämlich die mannigfachsten Nuancen von Karminroth im durchfallenden, sowie lebhaft grüne und blaue metallisch glänzende Farben im zurückgeworfenen Lichte. Seine wässrige Lösung aber ist beinahe farblos.

*) $\text{Pt}'' = 197.4$ (zweiwerthig).

Das **Baryumsalz**: $\text{Pt}''(\text{CN})_2, \text{Ba}''(\text{CN})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$, in rhombischen Prismen krystallisirend, hat eine gelbe Körperfarbe und reflectirt in gewissen Richtungen das Licht mit schön blauer und zeisiggrüner Farbe. Es ist in kaltem Wasser etwas schwierig, in kochendem leicht löslich.

Platino-
cyan-
baryum.

Durch Zerlegung des Platinocyankupfers mit Schwefelwasserstoff erhält man die

Platinocyanwasserstoffsäure: $(\text{C}_4\text{N}_4\text{Pt})\text{H}_2$ oder $\text{Pt}''(\text{CN})_2, 2 \text{HCN}$, Krystalle von blauschwarzer Farbe mit metallischem Reflex, leicht löslich und stark sauer.

Platincyan-
wasserstoff.

Nitroprussidverbindungen.

Wenn man Ferrocyankalium so lange mit verdünnter Salpetersäure kocht, bis eine Probe Eisenoxydullösung nicht mehr blau fällt, hierauf mit kohlen saurem Natrium neutralisirt, kocht und das Filtrat eindampft, so krystallisirt zuerst Salpeter, dann aber das sogenannte

Nitroprussidnatrium: $(\text{C}_{10}\text{N}_{10}[\text{NO}]_2\text{Fe}_2'')\text{Na}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (?). Grosse rubinrothe Krystalle des rhombischen Systems, luftbeständig, aber am Sonnenlichte unter Entwicklung von Stickoxyd und Bildung von Ferrocyan-eisen sich zersetzend. Die wässrige Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. Bei der Zersetzung durch Natronhydrat liefert es Ferrocyan-natrium, Eisenoxyd und salpetrigsaures Kalium.

Nitroferri-
cyan-
natrium
(Nitro-
prussid-
natrium).

Es kann synthetisch dargestellt werden, wenn man eine verdünnte Auflösung von Ferrocyan-natrium und salpetrigsaurem Kalium mit stark verdünnter Schwefelsäure und Eisenchlorid mehrere Tage lang stehen lässt. Man filtrirt gleichzeitig gebildetes Berlinerblau ab, neutralisirt annähernd mit kohlen saurem Natrium, und fällt durch schwefelsaures Kupfer Nitroprussidkupfer.

Dieses Salz ist eines der empfindlichsten Reagentien auf lösliche Schwefelmetalle. Es bringt nämlich, ebenso wie die übrigen löslichen Nitroprusside, in Lösungen, die auch nur eine Spur eines Sulfides enthalten, eine wunderschöne purpurviolette Färbung hervor.

Wird als
Reagens
auf lösliche
Schwefel-
metalle an-
gewendet.

Behandelt man Nitroprussidsilber mit Salzsäure, so erhält man:

Nitroprussidwasserstoffsäure: $(\text{C}_{10}\text{N}_{10}[\text{NO}]_2\text{Fe}_2'')\text{H}_4$, in rothen zerfliesslichen Krystallen.

Nitroprus-
sidwasser-
stoff.

Alle diese Formeln können als definitiv festgestellt nicht erachtet werden. Aus dem Verhalten dieser Verbindungen ergibt sich aber, dass ein Theil des Stickstoffs in ihnen nicht in der Form von Cyan, sondern in der Atomgruppe NO (als Nitrosyl) enthalten ist.

Für das Nitroprussidnatrium hat man die sehr complicirte Formel:



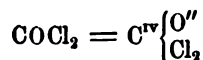
aufgestellt, und betrachtet es als fünffaches (polymeres) Ferrocyannatrium, in welchem 3 At. Natrium durch dreiwertiges Eisen, weitere 5 Atome Natrium durch 5 NO ersetzt wären.

Zu den Cyanverbindungen in näherer Beziehung stehende Carbonyl- und Sulfo-carbonyl- verbindungen.

Als Imidverbindungen des Radicales Carbonyl: CO'', sind die Isocyanensäureester (S. 426), als Imidverbindungen des Sulfo-carbonyls: CS'', die Senföle aufzufassen (S. 130), die bereits unter den Cyanverbindungen beschrieben wurden. Weitere an die Cyanverbindungen anzuschliessende, diese Radicale enthaltende Verbindungen sind nachstehende:

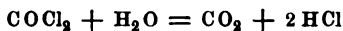
I. Carbonylverbindungen.

Carbonylchlorür. Chlorkohlenoxyd. Phosgengas.



Carbonyl-
chlorür.

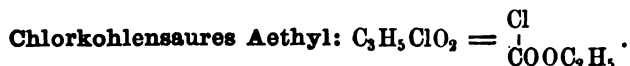
Farbloses Gas von 3.414 specif. Gew., von erstickendem, zu Thränen reizendem Geruch, feuchtes Lackmuspapier röthend; mit Wasser zusammengebracht, zerfällt es in Kohlensäure und Salzsäure:



Antimon, Arsen, Zinn, Zink in dem Gase erhitzt, werden in Chlorometalle übergeführt unter Abscheidung von Kohlenoxydgas; Zinkoxyd zersetzt sich damit beim Erhitzen in Chlorzink und Kohlensäure; Ammoniakgas in Salmiak und Carbamid.

Bildet sich durch directe Vereinigung gleicher Volumina Kohlenoxyd- und Chlorgas im Sonnenlichte. Es entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Antimonchlorid, sowie bei der trocknen Destillation der trichloressigsäuren Salze und anderer gechlorter Products.

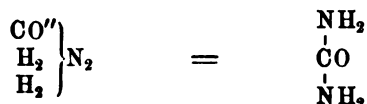
Chlorkohlensäures
Aethyl.



Bildet sich bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylalkohol. Farblose, bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, bei 94° siedend, von 1.139 specif. Gew. bei + 15° C., mit grüner Flamme brennbar.

Auf analoge Weise sind chlorkohlensaures Methyl, Propyl und Isobutyl dargestellt. Alle diese Ester werden durch Wasser, in welchem sie sämtlich unlöslich sind, ziemlich rasch in Salzsäure, den betreffenden Alkohol und Kohlensäure zersetzt. Durch Natrium verwandeln sie sich in Chlornatrium Kohlenoxyd und einen neutralen Kohlensäureester.

Carbamid. Harnstoff.



Weisse, seideglänzende, gestreifte, vierseitige Prismen, die an den Enden sehr regelmässig durch eine oder zwei schiefe Endflächen geschlossen werden. Bei gestörter, oder zu rascher Krystallisation bildet er feine weisse Nadeln. Geruchlos, schmeckt bitterlich-kühlend, ähnlich wie Salpeter, mit dem er auch im Aeusseren grosse Aehnlichkeit zeigt, luftbeständig, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether dagegen wenig löslich. Die wässrige Lösung ist vollkommen neutral. Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt Ammoniak und wird vollständig zersetzt.

Eigen-
schaften.

Der Harnstoff verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Einige dieser Verbindungen sind von praktischer Wichtigkeit, wir werden sie daher näher beschreiben.

Verbindun-
gen des
Harnstoffs.

Salpetersaurer Harnstoff: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}, \text{HNO}_3$, wird erhalten, wenn zu einer reinen concentrirten Harnstofflösung mässig concentrirte reine Salpetersäure gesetzt und das Gemisch abgekühlt wird. Der salpetersaure Harnstoff scheidet sich in Gestalt von weissen glänzenden Blättchen, bei langsamer Krystallisation auch wohl in deutlich prismatischen Krystallen aus. Er ist luftbeständig, leichtlöslich in Wasser und löslich in Weingeist. Seine wässrige Lösung efflorescirt sehr stark und reagirt sauer. Beim Erwärmen zersetzt er sich schon bei 100°C . Beim raschen Erhitzen verpufft er.

Salpeter-
saurer
Harnstoff.

Oxalsaurer Harnstoff: $2(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}), \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, bildet sich ebenfalls durch unmittlere Vermischung von Oxalsäure- und Harnstofflösungen. Dünne, lange, gewöhnlich büschelförmig gruppirte Krystallblättchen, zuweilen ausgebildete Prismen. In kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich, in Alkohol schwierig löslich.

Oxalsaurer
Harnstoff.

Phosphorsaurer Harnstoff: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}, \text{H}_3\text{PO}_4$, krystallisirt in grossen glänzenden rhombischen Krystallen, die sehr leicht löslich sind. Scheint unter Umständen im Harne fertig gebildet vorzukommen.

Phosphor-
saurer
Harnstoff.

Von Verbindungen des Harnstoffs mit Basen und Salzen sind zu erwähnen:

Harnstoff-Quecksilberoxyd.

Harnstoff-Quecksilberoxyd. Setzt man zu einer mit Kali versetzten Harnstofflösung salpetersaures Quecksilberoxyd, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach der Formel $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}, 2\text{HgO}$ zusammengesetzt ist. Wendet man dagegen eine Lösung von Quecksilberchlorid an, so erhält man eine gelbe Verbindung von der Zusammensetzung $2(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}), 3\text{HgO}$.

Harnstoff-Chlor-natrium.

Harnstoff-Chlor-natrium: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}, \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, scheidet sich in glänzenden, rhombischen Prismen beim Verdunsten der Lösungen von Harnstoff und Kochsalz aus. Auch aus Menschenharn erhält man bisweilen diese Verbindung beim Abdampfen.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}, \text{AgNO}_3$, entsteht beim Vermischen der Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silber in grossen rhombischen Prismen.

Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff.

Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff. Versetzt man eine Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine wechselnde Zusammensetzung zeigt.

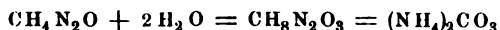
Liebig's Methode der Bestimmung des Harnstoffs.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählich zusetzt und die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlen-saurem Natrium neutralisirt, so erhält man einen Niederschlag, der Harnstoff in Verbindung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd enthält. Führt man mit dem Zusatz von Quecksilbersalz und kohlen-saurem Natrium abwechselnd fort, so lange noch dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von Natriumcarbonat die Mischung oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberhydroxyd, oder basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpunkte ist aller Harnstoff gefällt und der Niederschlag enthält 1 Mol. Harnstoff oder 60 Gewichtstheile auf 2 Mol., oder 432 Gewichtstheile Quecksilberoxyd. Auf dieses Verhalten gründet sich eine genaue und zugleich leicht und rasch ausführbare Methode der quantitativen Bestimmung des im Harn enthaltenen Harnstoffs, welche für physiologische und ärztliche Zwecke zunächst als Maass des Stoffwechsels sehr wichtig sein kann. (Liebig's Methode der Bestimmung des Harnstoffs im Harn.)

Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs.

Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs. Wird der Harnstoff bis über 100°C . erhitzt, so entweicht Ammoniak, und bei stärkerem Erhitzen auf 150° bis 160°C . hat man im Rückstande Cyanursäure, Ammelid und Biuret, bei noch stärkerem Erhitzen bildet sich Cyan-säure.

Starke Mineralsäuren und die Hydrate der Alkalien verwandeln den Harnstoff unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in kohlen-saures Ammonium:



Dieselbe Zersetzung erleidet eine wässrige Harnstofflösung, wenn derselben organische fäulnissfähige Substanzen: Fermente, zugesetzt werden, und der Harnstoff des Harnes selbst bei längerem Stehen unter dem Einflusse des als Ferment wirkenden Harnblasenschleims (daher enthält gefaulter Harn keinen Harnstoff mehr und braust mit Säuren). Erhitzt man eine Harnstofflösung in zugeschmolzenen starken Glasröhren bis auf 230° bis 240°C., so ist diese Umsetzung sehr bald vollständig.

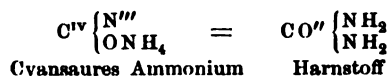
Dieses Verhalten des Harnstoffs wurde ebenfalls zur Gewichtsbestimmung des Harnstoffs benutzt, indem man ihn entweder durch Schwefelsäure zersetzte und das gebildete Ammoniak wog, oder indem man die bei der Zersetzung des Harnstoffs in zugeschmolzenen Röhren gebildete Kohlensäure an Baryt band und wog.

Salpetrige Säure zerlegt den Harnstoff in Wasser, Stickstoff und Kohlensäure: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3 = \text{CO}_2 + 4\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$. Chlor setzt ihn in Stickstoff, Kohlensäure und Salzsäure um. Brom und unterbromig-saures Natrium veranlassen eine analoge Zerlegung.

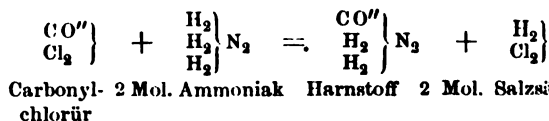
Vorkommen. Der Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und des Menschen, findet sich aber auch im Harne der Vögel und einiger Reptilien, und ist ein Bestandtheil mehrerer anderer thierischer Flüssigkeiten und einiger Gewebe (namentlich von *Plagiostomen*).

Bildung und Darstellung. Die wichtigeren Bildungsweisen des Harnstoffs sind nachstehende:

1) Abdampfen der Lösung des isomeren cyansauren Ammoniums, wobei sich dasselbe durch molekulare Umlagerung in Harnstoff umsetzt:



2) Behandlung von Carbonylchlorür (Chlorkohlenoxyd) mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre in höherer Temperatur:



3) Einwirkung von Kohlensäureäthylester auf Ammoniak bei 180° im zugeschmolzenen Rohre:

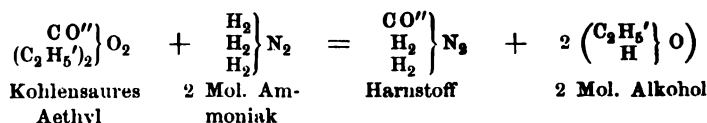
Der Harnstoff verwandelt sich durch Säuren, Alkalien und durch Fäulnisse des Harnes in kohlen-saures Ammonium.

Zersetzung durch salpetrige Säure und Chlor.

Vorkommen.

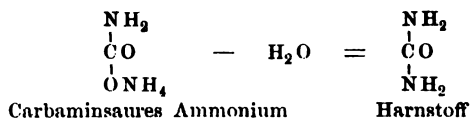
Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und in physiologischer Beziehung sehr wichtig.

Bildung. Künstliche Bildungsweisen.



und in analoger Weise aus Carbarminsäure-Aethylester.

4) Erhitzen von carbaminsaurem Ammonium und von käuflichem kohlensauren Ammonium (Sesquicarbonat) auf 140° in zugeschmolzenen Röhren:



Darstellung aus Harn.

Zur Darstellung des Harnstoffs aus Menschenharn concentrirt man den Harn im Wasserbade und setzt reine Salpetersäure zu, worauf die ganze Masse zu einem Brei von salpetersaurem Harnstoff erstarrt. Man lässt die Flüssigkeit auf einem Trichter abtropfen, krystallisirt den salpetersauren Harnstoff um und zersetzt ihn mit kohlensaurem Baryum, wobei sich salpetersaures Baryum und Harnstoff bilden, welcher letztere aus dem eingedampften Rückstande mit Alkohol ausgezogen, und durch Verdunsten des Alkohols krystallisirt erhalten wird.

Die reichlichste Ausbeute an Harnstoff erhält man bei seiner künstlichen Darstellung aus cyansaurem Ammonium. Man schmilzt 8 Theile entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. Potasche zusammen, und setzt der Schmelze nach und nach 15 Thle. Mennige zu. Die cyansaures Kalium enthaltende Schmelze laugt man mit Wasser aus, fügt zur Lösung 8 Thle. schwefelsaures Ammonium, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, welcher den Harnstoff aufnimmt, schwefelsaures Kalium aber ungelöst lässt. Die Harnstofflösung wird zur Krystallisation eingedampft.

Zusammengesetzte Harnstoffe.

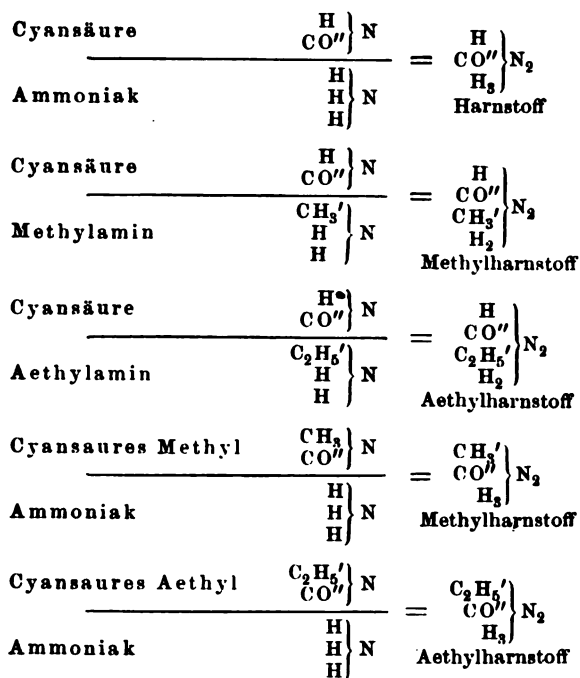
Zusammengesetzte oder copulirte Harnstoffe.

Bringt man Cyansäure, statt mit Ammoniak, mit den Aminbasen der einwerthigen Alkoholradicale zusammen, d. h. verdunstet man statt cyansaurem Ammonium cyansaures Methylamin, Aethylamin, Allylamin etc., so erhält man die sogenannten zusammengesetzten Harnstoffe, d. h. Harnstoff, in welchem der Wasserstoff zum Theil durch Alkoholradicale vertreten ist.

Ebenso erhält man diese Verbindungen durch Behandlung der Cyansäureester mit Ammoniak.

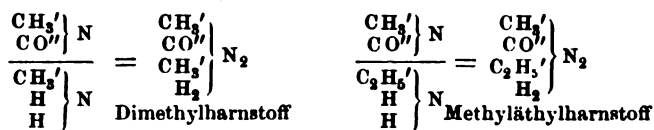
Bildung der zusammengesetzten Harnstoffe.

Die Bildung dieser zusammengesetzten Harnstoffe lässt sich am Besten versinnlichen, wenn man die Cyansäure (Isocyansäure) als Carbimid: CONH (S. 426) auffasst.



etc. etc.

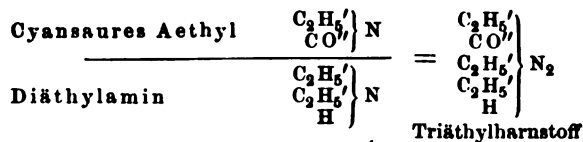
Bringt man die cyansauren Ester mit Aminbasen zusammen, so entstehen tertiäre Amide; z. B.:



u. s. w.

Durch Einwirkung der cyansauren Ester auf Aminbasen entstehen die tertiären Amide.

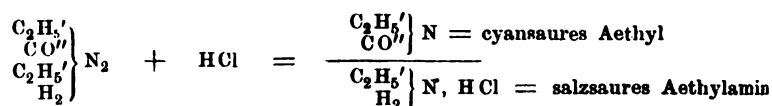
Lässt man endlich cyansaure Ester auf secundäre Aminbasen einwirken, so erhält man ebenfalls zusammengesetzte Harnstoffe. So giebt cyansaures Aethyl und Diäthylamin Triäthylharnstoff:



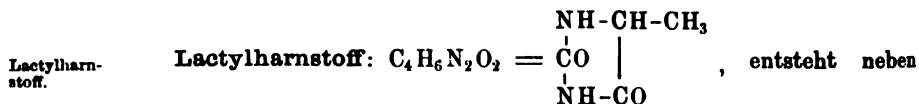
Alle diese Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten mehr oder weniger dem primären Harnstoff. Sie bilden farblose, in Wasser und Alkohol meist leicht lösliche Krystalle und verbinden sich mit 1 Mol. Harnstoffe.

Säure zu salzartigen Körpern, von denen die mit Salpetersäure und Oxalsäure schwer löslich und krystallisirbar sind.

Die zusammengesetzten Harnstoffe mit einem Alkoholradical sind nichtflüchtig und liefern beim Kochen mit Kali kohlen-saures Kalium und Ammoniak und die entsprechende Aminbase. Die zusammengetetzten Harnstoffe mit zwei Alkoholradicalen sublimiren beim Erhitzen unzer-setzt. Ihre Zersetzung mit Kali ist jener der Harnstoffe mit einem Alko-holradical analog, nur liefern sie 2 Mol. Aminbase. Beim Erhitzen im Salzsäuregase zerfallen sie in ein salzsaures Salz der Aminbase und Cyan-säureester, sie zerfallen demnach einfach in ihre Componenten. Diäthyl-harnstoff giebt auf diese Weise behandelt salzsaures Aethylamin und cyansaures Aethyl:



Die Harnstoffe mit Säureradicalen, wie der Acetylharnstoff, Lactylharnstoff und andere, haben die Fähigkeit sich mit Säuren zu verbinden nicht mehr. Der

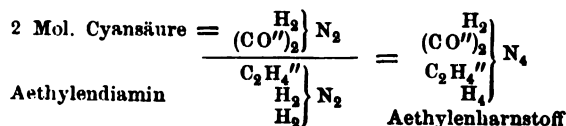


Alanin bei der Bereitung desselben aus Aldehyd-Ammoniak, Blausäure und Salzsäure, wenn das angewandte Cyankalium cyansaures Kalium ent-hält, oder letzteres zugesetzt wird. Bei ungefähr 140° schmelzende rhombische Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Verwandelt sich mit Barythydrat erhitzt in das Baryumsalz der Lacturaminsäure: $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$, die durch längeres Kochen mit Säuren oder mit Alkalien in Alanin, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

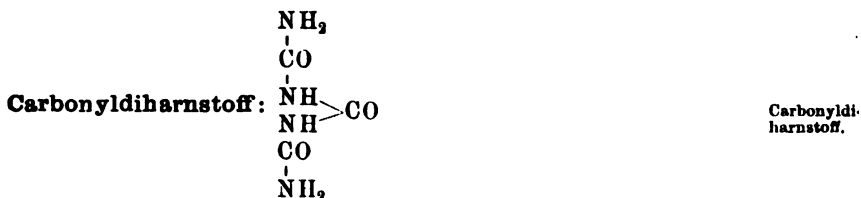
Lactura-
minsäure.

Harnstoffe
mit zwei-
werthigen
Alkohol-
radicalen.

Auch die zweiwerthigen Alkoholradicale können in das Mole-cül des Harnstoffs eintreten und zusammengesetzte Harnstoffe bilden. Die zweiwerthige Natur dieser Radicale bedingt es aber, dass sie zwei Molecüle gewöhnlichen Harnstoffs verankern, oder was dasselbe ist, dass sie durch Zusammenlagerung von 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. einer Diaminbase entstehen. Behandelt man cyansaures Silber mit salpetersaurem Aethylendiamin, so erhält man Chlorsilber und Aethylenharnstoff. Die Bildung dieses Harnstoffs wird ersichtlich durch folgendes Schema:



Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt der Aethylenharnstoff in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiamin. In diese Classe gehören auch die Diharnstoffe mit zweierthigen Säureradicalen. Chlorkohlenoxyd wirkt auf den Harnstoff in der Art ein, dass von 2 Mol. Harnstoff 2 At. Wasserstoff als Salzsäure austreten, während das Carbonyl CO die beiden Harnstoffmoleculreste verankert; so entsteht der



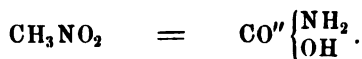
und ein durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Harnstoff erhaltener Succinyldiharnstoff, in welchem 2 Mol. Harnstoff — 2 H durch das zweierthige Radical Succinyl verankert werden.

Von zusammengesetzten Harnstoffen erwähnen wir noch besonders:

Allylcarbamid: $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O} = \text{CO}'' \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NHC}_3\text{H}_5 \end{cases}$, farblose, in Wasser lösliche Krystalle, erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf cyansaures Allyl und Allylcarbamid.

Diallylcarbamid (Sinapolin): $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} = \text{CO}'' \begin{cases} \text{NHC}_3\text{H}_5 \\ \text{NHC}_3\text{H}_5 \end{cases}$, welches entsteht, wenn man Senföl mit feuchtem Bleihydroxyd erwärmt, sowie durch Einwirkung von Wasser auf Senföl. Ebenfalls krystallisirbar und in Wasser löslich. Diallylcarbamid.

Carbaminsäure.



Ist im freien Zustande nicht bekannt.

Carbaminsaures Ammonium: $\text{CO}'' \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{ONH}_4 \end{cases}$, bildet sich bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Kohlensäuregas bei Gegenwart von vollkommen wasserfreiem Alkohol. Weisse, lockere, leicht sublimirbare Masse, sich mit Wasser rasch in kohlensaures Ammonium umsetzend. Carbaminsaures Ammonium.

Urethane. Die am genauesten studirten Verbindungen der Carbaminsäure sind ihre als Urethane bezeichneten Ester. Urethane.

Carbaminsaures Aethyl (Aethylurethan): $\text{CONH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, farblose Krystallblätter, unter 100°C . schmelzend, bei 180°C . sublimirend. Carbaminsaures Aethyl.

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

Lactyl-
stoff.

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

Lactur-
minsäure

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

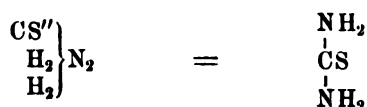
... ..

... ..

Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leichter löslich. Seine wässrige Lösung färbt sich mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung und Natronhydrat zwiefelroth, bei Ueberschuss von Kupfersalz tiefviolett. Zerfällt bei seinem Schmelzpunkt erhitzt in Ammoniak und Cyanursäure.

II. Sulfocarbonylverbindungen.

Sulfocarbamid. Sulfoharnstoff.



Lange nadelförmige Krystalle, oder dicke rhombische Prismen, bei 90° schmelzend, in höherer Temperatur, wobei aber immer eine partielle Zersetzung stattfindet, sich ohne Rückstand verflüchtigend; zersetzt sich übrigens schon theilweise beim Schmelzen, und wird einige Stunden auf 0° bis 170° erhitzt, in sulfocycansäures Ammonium verwandelt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 140° geht der Schwefelharnstoff in sulfocycansäures Ammonium über, und wird durch Säuren und Alkalien zersetzt. Bei der Behandlung mit Silberoxyd verwandelt er sich unter Abscheidung von Schwefel in Cyanamid, welches sich durch Polymerisirung in Dicyandiamid verwandelt. Aehnlich wirken Blei- und Quecksilberoxyd. Verbindet sich wie der Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen. Der salpetersaure Sulfoharnstoff bildet wohlausgebildete schöne Krystalle.

Man erhält Sulfocarbamid durch vorsichtiges längeres Schmelzen von sulfocycansäurem Ammonium, ferner durch Behandlung von Persulfocycansäure mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure, wobei die salzsaure oder jodwasserstoffsäure Verbindung gebildet wird, endlich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyanamid.

Substituirte Sulfoharnstoffe, d. h. Sulfoharnstoffe, in welchen Wasserstoff durch Alkoholradicale oder Säureradicalen ersetzt ist, bilden sich vor Allem bei der Einwirkung von Ammoniak auf Senföle, von Amidosäuren auf Senföle (vergl. S. 431), dann aber auch bei der Behandlung von sulfocycansäuren Salzen mit Amidosäuren. Sulfoharnstoffe mit Säureradicalen entstehen bei der Einwirkung von Säureanhydriden, von Säurechloriden und von gechlorten Substitutionsderivaten der Säuren auf Sulfoharnstoff. Von derartigen Verbindungen führen wir auf:

Sulfoharnstoff.

Substituirte Sulfoharnstoffe.

454 Carbonyl- und Sulfo-carbonylverbindungen.

Leicht löslich. Bildet sich, bei der Behandlung von kohlensaurem Aethyl mit Ammoniak, ebenso aber auch beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren. Erhitzt man es in zugeschmolzenen Röhren mit Ammoniak auf 150°C., so erhält man umgekehrt Harnstoff und Alkohol.

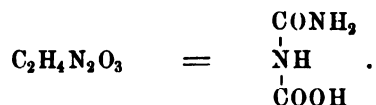
Carbaminsaures Amyl.

Carbaminsaures Amyl (Amylurethan): $\text{CONH}_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$. Fester, in Alkohol, Aether und Wasser löslicher Körper, aus der wässerigen Lösung in seideglänzenden Nadeln krystallisirend. Schmilzt bei 66° und destillirt bei 220°. Ist isomer mit Leucin, und wird in analoger Weise dargestellt wie Aethylurethan.

Urethane verbinden sich mit Aldehyden.

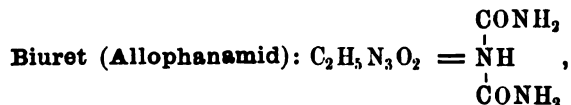
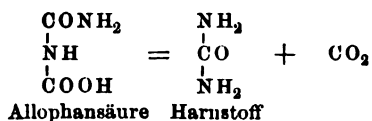
Die Urethane vereinigen sich mit den Aldehyden zu meist krystallisirbaren Verbindungen in der Art, dass 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Urethan unter Austritt eines Mol. Wassers sich zu dem neuen Körper vereinigt. Auch substituirte Aldehyde, wie Chloral, Bromal und Crotonchloral, liefern diese Verbindungen.

Allophansäure.



Allophansäure.

Ist im freien Zustande ebenfalls nicht bekannt. Man erhält den Aethylester dieser Säure bei der Einwirkung von chlorkohlensaurem Aethyl auf Harnstoff sowie, wenn man dampfförmige Cyansäure in absoluten Alkohol leitet, und wenn man Kaliumcyanat auf Dichloressigäther einwirken lässt. Derselbe stellt glänzende säulenförmige Krystalle dar. Aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt die Allophansäure sofort in Harnstoff und Kohlensäure:



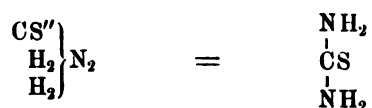
Biuret.

bildet sich in reichlicher Menge, wenn man Harnstoff bei einer Temperatur von 150° bis 160° schmilzt, sowie beim Erhitzen von allophanssaurem Aethyl mit wässerigem Ammoniak auf 100°. Lange, farblose Nadeln, 1 Mol. Krystallwasser enthaltend, bei 190° schmelzend, in kaltem

Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leichter löslich. Seine wässrige Lösung färbt sich mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung und Natronhydrat zwibelroth, bei Ueberschuss von Kupfersalz tiefviolett. Zerfällt über seinen Schmelzpunkt erhitzt in Ammoniak und Cyanursäure.

II. Sulfocarbonylverbindungen.

Sulfocarbamid. Sulfoharnstoff.



Lange nadelförmige Krystalle, oder dicke rhombische Prismen, bei 149° schmelzend, in höherer Temperatur, wobei aber immer eine partielle Zersetzung stattfindet, sich ohne Rückstand verflüchtigend; zersetzt sich übrigens schon theilweise beim Schmelzen, und wird einige Stunden auf 160° bis 170° erhitzt, in sulfocyansaures Ammonium verwandelt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 140° geht der Schwefelharnstoff in sulfocyansaures Ammonium über, und wird durch Säuren und Alkalien zersetzt. Bei der Behandlung mit Silberoxyd verwandelt er sich unter Abscheidung von Schwefelsilber in Cyanamid, welches sich durch Polymerisirung in Dicyandiamid verwandelt. Aehnlich wirken Blei- und Quecksilberoxyd. Verbindet sich wie der Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen. Der salpetersaure Sulfoharnstoff bildet wohlausgebildete schöne Krystalle.

Man erhält Sulfocarbamid durch vorsichtiges längeres Schmelzen von sulfocyansaurem Ammonium, ferner durch Behandlung von Persulfocyansäure mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure, wobei die salzsaure oder jodwasserstoffsäure Verbindung gebildet wird, endlich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyanamid.

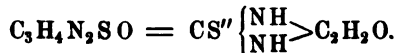
Substituirte Sulfoharnstoffe, d. h. Sulfoharnstoffe, in welchen Wasserstoff durch Alkoholradicale oder Säureradicalc ersetzt ist, bilden sich vor Allem bei der Einwirkung von Ammoniak auf Senföle, von Amidosäuren auf Senföle (vergl. S. 431), dann aber auch bei der Behandlung von sulfocyansauren Salzen mit Amidosäuren. Sulfoharnstoffe mit Säureradicalen entstehen bei der Einwirkung von Säureanhydriden, von Säurechloriden und von gechlorten Substitutionsderivaten der Säuren auf Sulfoharnstoff. Von derartigen Verbindungen führen wir auf:

Allylsulfocarbamid (Thiosinnamin): $C_4H_8N_2S = CS'' \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NHC_3H_5 \end{Bmatrix}$,
 entsteht durch directe Vereinigung von Ammoniak mit Allylsenfö (vergl. S. 431). Krystallisirt in glänzenden farblosen Prismen, die in Wasser löslich sind und bitter schmecken. Vereinigt sich mit Säuren zu schon durch Wasser zersetzbaren salzartigen Verbindungen. Mit feuchtem Quecksilberoxyd erwärmt, geht es unter Abscheidung von Schwefelblei in Allylcyanamid (Sinnamin): $C_3H_5' \begin{Bmatrix} CN' \\ H \end{Bmatrix} N$, eine krystallisirbare, basische Verbindung über.

Aethylsulfocarbamid: $C_3H_8N_2S = CS'' \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NHC_2H_5 \end{Bmatrix}$, entsteht beim Auflösen von Aethylsenfö in alkoholischem Ammoniak und stellt farblose, bei 106° schmelzende, in Wasser lösliche Nadeln dar. Bei der Entschwefelung mit Blei- oder Quecksilberoxyd liefert es Triäthylmelamin: $C_3H_3(C_2H_5)_3N_6$, eine starke Base.

Acetylsulfocarbamid: $C_3H_6N_2SO = CS'' \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NHC_2H_3O \end{Bmatrix}$, erhält man durch Auflösen von Sulfoharnstoff in Essigsäureanhydrid, wobei unter Abspaltung von Essigsäure der Acetylsulfoharnstoff krystallisirt. In Alkohol leicht lösliche Prismen, leicht löslich auch in heissem Wasser, weniger in kaltem und in Aether. Die Lösungen reagiren neutral. Schmilzt bei 115° und liefert mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

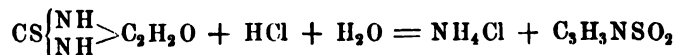
Glycolylsulfocarbamid. Sulphydantoin:



Lässt man auf Sulfoharnstoff Monochloressigsäure einwirken, so bildet sich salzsaures Glycolylsulfocarbamid, aus dessen Lösung Ammoniak, Alkalien und alkalische Erden den Glycolylsulfoharnstoff fällen. Krystallisirt in weissen langen Prismen, oder in feinen Nadelchen, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° . Dem Glycolylsulfocarbamid lässt sich der Schwefel sehr schwer entziehen. Behandelt man ihn mit Säuren in der Kochhitze, so bildet sich ein neuer krystallisirbarer Körper:

Senfölessigsäure: $C_3H_3NSO_2 = CH_2 \overset{\vee}{NCS}$
 (Isosulfo-cyanessigsäure) $\begin{matrix} | \\ COOH \end{matrix}$

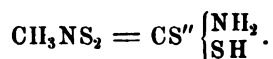
nach der Gleichung:



Grosse, weisse, an den Rändern durchsichtige, rhombische Blätter, schon unter 100° schmelzend und sublimirend, leicht löslich in heissem,

wenig in kaltem Wasser. Bildet sich auch direct bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Sulfoharnstoff, wenn man der Mischung etwas Wasser zusetzt.

Sulfocarbaminsäure.



Diese der Carbaminsäure entsprechende Säure bildet sich als Ammoniumsalz neben Ammoniumsulfocarbonat, wenn man Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol zusammenbringt. Das Ammoniumsalz krystallisirt in grossen gelben Prismen, die auf 100° erhitzt in sulfocyan-saures Ammonium und Schwefelwasserstoff zerfallen. Die Säure selbst, aus dem Salze durch Salzsäure bei niederer Temperatur abgeschieden, stellt in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle dar, zersetzt sich aber von selbst rasch in Sulfocyan-säure und Schwefelwasserstoff.

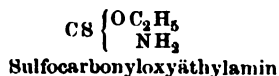
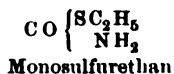
Sulfocar-
baminsäure

Von Derivaten der Sulfocarbaminsäure erwähnen wir Aethylsulfocarbaminsäure: $\text{CS} \begin{cases} \text{NH} \\ \text{SH} \end{cases} \text{C}_2\text{H}_5$, deren bei 103° schmelzendes, in Wasser leicht lösliches Aethylaminsalz sich bei dem Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit einer alkoholischen Lösung von Aethylamin bildet. Aus seiner Lösung werden durch Metallsalze die Salze der Aethylsulfocarbaminsäure gefällt, welche sich beim Kochen mit Wasser in Schwefelmetall, Schwefelwasserstoff und Aethylsenfö (S. 431) zersetzen.

Aethylsulfocarbaminsäure.

Sulfocarbonylsulfäthylamin: $\text{CS} \begin{cases} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$, bildet sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf sulfocyan-saures Aethyl. Blätterige, rhombische Krystalle, löslich in Alkohol und Aether, beinahe unlöslich in Wasser. Schmilzt bei + 41 bis 42°. Durch weingeistiges Ammoniak zersetzt es sich unter Bildung von Mercaptan und Rhodanammonium. Aehnliche geschwefelte Urethane sind:

Sulfocarbonylsulfäthylamin



Oxysulfocarbaminsäure: $\text{CH}_3\text{NSO} = \text{CO} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{cases}$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Das Ammoniumsalz: $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{S}(\text{NH}_4) \end{cases}$, bildet sich bei der Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf mit Ammoniak gesättigten absoluten Aether. Anfänglich farbloser, in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether unlöslicher Körper. Färbt sich an der Luft rasch gelb und zersetzt sich unter Abgabe von Schwefelammonium. Beim Erhitzen auf 130 bis 140° liefert es Harnstoff und Schwefelwasserstoff, mit verdünnten Säuren entwickelt es Kohlenoxysulfid.

Oxysulfocarbaminsäure.

anthogen-
ure. **Xanthogensäure:** $C_3H_6S_2O = CS'' \begin{cases} OC_2H_5 \\ SH \end{cases}$.

Farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch, Lackmus erst röthend, dann bleichend. Treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus, ist leicht entzündlich und zerlegt sich beim Kochen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. In der That kann sie auch als eine Verbindung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff angesehen werden.

Man erhält diese Säure als Kaliumsalz durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff in feinen seideglänzenden Nadeln. Durch Zerlegung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Säure gewonnen.

Auch der Aethylester der Säure, verschiedene gemischte Aether, sowie das Amid: das oben erwähnte Sulfocarbonyloxyäthylamin, sind dargestellt.

Harnsäuregruppe.

An die Cyan-, sowie an die vorstehenden Carbonyl- und Sulfocarbonylverbindungen schliessen sich nachstehende passend an:

Harnsäure: $C_5H_4N_4O_3$.

arnsäure. Weisses, leichtes, aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver, geruch- und geschmacklos, in Wasser nur sehr wenig löslich, unlöslich aber in Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung aufgelöst, aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. In kohlensauren, borsäuren, phosphorsauren, milchsäuren und essigsauren Alkalien ist sie ebenfalls löslich, indem sie diesen Salzen einen Theil ihrer Basis entzieht, damit saure harnsaure Salze bildend. Sowohl feuchte Harnsäure, wie auch heisse wässerige Lösungen derselben röthen Lackmus. Sie ist nichtflüchtig und wird beim Erhitzen zersetzt.

orkom-
en. Vorkommen. Im Thierorganismus sehr verbreitet. Wie ihr Name schon andeutet, ist sie ein Bestandtheil des Harns und zwar des Menschen und der fleischfressenden Säugethiere; sie ist der Hauptbestandtheil vieler Harnsteine (Blasen- und Nierensteine) und Harnsedimente, des Harns der Vögel (daher auch im Guano enthalten), ferner der Excremente der Schlangen, Schildkröten, Leguanen, der Schmetterlinge, vieler Käfer und Raupen, sowie endlich einiger Helixarten. Sie findet sich ausserdem in den Gichtknoten und in geringer Menge in verschiedenen thierischen Organen.

Darstellung. Am bequemsten stellt man sich die Harnsäure aus den Schlangensexcrementen dar, welche fast nur aus harnsauren Salzen bestehen. Man kocht dieselben mit Kali bis zur Vertreibung alles Ammoniaks aus, und leitet in die alkalische Lösung Kohlensäure, wobei sich saures harnsaures Kalium niederschlägt. Man löst dieses in Wasser auf und zerlegt es mit Salzsäure. Darstellung

Harnsaure Salze. Die Harnsäure, eine schwache, zweibasische Säure, hat grosse Neigung saure Salze zu bilden; im Allgemeinen sind die harnsauren Salze nicht leicht löslich, namentlich die sauren; aus den neutralen werden schon durch Kohlensäure saure Salze gefällt. Die in heissem Wasser löslichen sauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden fallen beim Erkalten der Lösungen grösstentheils wieder heraus. Salzsäure und Essigsäure fallen aus ihren Auflösungen Harnsäure in Krystallen. Harnsaure Salze.

Waren die Lösungen sehr verdünnt (z. B. Harn) und es geschieht die Ausscheidung sehr allmählich, so bilden sich grössere Krystalle von sehr charakteristischen Formen: rhombische Tafeln und Prismen. Die harnsauren Salze kommen nicht selten gemengt in Blasensteinen und Harnsedimenten vor. Wir erwähnen hier folgende:

Neutrales harnsaures Kalium: $C_5H_3K_2N_4O_3$. Weisses, körnig-krySTALLINISCHES Pulver, in Wasser schwer löslich, aber leicht löslich in überschüssigem Kali. Kohlensäure fällt daraus saures harnsaures Kalium in Gestalt einer durchscheinenden Gallerte, die bald pulverig zusammenfällt. Salmiak fällt saures harnsaures Ammonium in derselben Form aus dem Kaliumsalze. Neutrales harnsaures Kalium.

Saures harnsaures Natrium: $C_5H_3NaN_4O_3$. Ist ein Bestandtheil des gewöhnlichen Fieber-Harnsedimentes neben freier Harnsäure und harnsaurem Ammonium. Sein Verhalten ist das der sauren harnsauren Salze. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in warmem. Daher die Erscheinung, dass frisch gelassener Harn meist klar ist, und sich die Sedimente erst beim Erkalten desselben abscheiden. Saures harnsaures Natrium.

Saures harnsaures Ammonium: $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$. Ist, weungleich in geringer Menge, ein Bestandtheil der Fiebersedimente und der Hauptbestandtheil der Schlangensexcremente. Es bildet in kaltem Wasser kaum lösliche feine Nadeln, oder ein amorphes Pulver. Saures harnsaures Ammonium.

Saures harnsaures Calcium: $(C_5H_3N_4O_3)_2Ca$. Kommt in Harnsteinen und Sedimenten gewöhnlich in geringer Menge vor, findet sich aber namentlich in den Gichtknoten. Weisses, amorphes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver. Saures harnsaures Calcium.

Zersetzungsproducte der Harnsäure. Die Harnsäure liefert unter der Behandlung mit verschiedenen Agentien eine überraschend grosse Anzahl wohlcharakterisirter Zersetzungsproducte, aus welchen sich eine nahe Beziehung dieser Säure einerseits zu den Cyanverbindungen und zum Harnstoff, und andererseits zu den Säuren der Milch- und Oxalsäurereihe in unzweifelhafter Weise ergibt. Mehrere derselben sind geradezu als substituirt Harnstoffe aufzufassen, in welchen Wasserstoff durch Säureradiale der obengenannten und einiger anderer Säuren ersetzt ist, andere dagegen sind wahre Cyanverbindungen. So genau aber auch die Harnsäure studirt ist, so ist man doch über ihre Constitutionsformel, deren verschiedene vorgeschlagen sind, zu einer

Uebereinstimmung nicht gelangt. Wir geben in Nachstehendem eine Uebersicht der wichtigeren Zersetzungsproducte der Harnsäure und knüpfen daran die Beschreibung der uns nicht bereits bekannten. Die Harnsäure liefert:

- a. Bei der trockenen Destillation:
Cyanwasserstoff, Harnstoff, Cyanursäure, kohlensaures Ammonium.
- b. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff:
Amidoessigsäure (Glycin) und kohlensaures Ammonium.
- c. Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure:
Amidoessigsäure, Pseudoxanthin, Hydurilsäure.
- d. Beim Kochen mit Kalilauge:
Uroxansäure.
- e. Beim Schmelzen mit Kalihydrat:
Cyankalium, cyansaures Kalium, kohlensaures Kalium.
- f. Bei der Behandlung mit Superoxyden und mit Ozon:
Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure, Kohlensäure.
- g. Bei der Behandlung mit Salpetersäure:
Alloxan (Mesoxalharnstoff), Alloxantin, Parabansäure (Oxalharnstoff), Murexid (purpursaures Ammonium), Hydurilsäure, Harnstoff, Oxalsäure, Kohlensäure.

roxan-
ure.

Uroxansäure: $C_5H_8N_4O_6$, entsteht, wenn eine Lösung von Harnsäure in überschüssiger Kalilauge längere Zeit an der Luft steht: $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = C_5H_8N_4O_6$. Das so entstandene Kaliumsalz mit Salzsäure behandelt, liefert die freie Säure als krystallinisches, in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung lösliches Pulver. Neben Uroxansäure bildet sich bei lange fortgesetztem Durchleiten von atmosphärischer Luft durch eine alkalische Lösung von Harnsäure die zweibasische Oxonsäure: $C_4H_5N_3O_4$.

Allantoin,

: ein Be-
andtheil
e Kälber-
rens.

Allantoin: $C_4H_6N_4O_3$, entsteht bei der Behandlung von Harnsäure mit Bleisuperoxyd und anderen oxydirenden Agentien, und ist im Harne noch gesäugter Kälber enthalten. Glasglänzende, prismatische Krystalle, geschmacklos, neutral, schwierig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen wird es zersetzt. Mit Alkalien gekocht, spaltet es sich in Oxalsäure und Ammoniak; durch oxydirende Agentien wird es in Harnstoff verwandelt. Geht mit mehreren Metallen krystallisirbare Verbindungen ein, so mit Quecksilber, Silber, Kupfer, Blei und Zink. Die Silberverbindung: $C_4H_3AgN_4O_3$, fällt aus einer gesättigten Allantoinlösung auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak in weissen Flocken heraus. Am Leichtesten gewinnt man das Allantoin aus dem Harne noch gesäugter Kälber, indem man denselben bis zur Syrupscon-

sistenz verdunstet, und die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle von Allantoin durch Umkrystallisiren reinigt. Zersetzungsproducte des Allantoins sind:

Allantoxansäure: $C_4H_3N_3O_4$. Das Kaliumsalz dieser einbasischen Säure entsteht unter Ammoniakentwicklung durch Oxydation von in Kalilauge gelöstem Allantoin mit Ferridcyankalium. Nach der Uebersättigung mit Essigsäure scheidet sich das Salz in feinen, seidglänzenden Nadeln ab, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die freie Säure lässt sich daraus nicht isoliren. — **Hydantoinssäure (Glycolursäure):** $C_3H_4N_2O_3$, sich beim Kochen des Allantoins mit Barythydrat bildend. Einbasische Säure, grosse rhombische, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen darstellend. Entsteht auch beim Erhitzen von Amidoessigsäure mit Harnstoff, und bei der Behandlung von Hydantoin und Glycoluril mit Barythydrat. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff liefert sie Amidoessigsäure, Ammoniak und Kohlensäure. — **Hydantoin (Glycolylharnstoff):** $C_3H_4N_2O_2$, entsteht neben Harnstoff beim Erhitzen von Allantoin mit Jodwasserstoff, wenn man Monobromacetylharnstoff mit weingeistigem Ammoniak behandelt, und beim Kochen des Glycolurils mit Säuren. Bildet sich übrigens noch auf mehrfache andere Weise. Farblose, bei 206° schmelzende, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmeckt schwach süß und ist neutral. — **Glycoluril:** $C_4H_6N_4O_2$, bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoinlösung. Kleine octaëdrische, in Wasser ziemlich schwierig lösliche Krystalle. — **Allantursäure:** $C_3H_4N_2O_3$, entsteht neben Harnstoff beim Kochen von Allantoin mit Barytwasser und bei der Behandlung desselben mit Bleisuperoxyd oder Salpetersäure. Nicht krystallisirbare zerfliessliche Säure, bei weiterer Einwirkung von Barytwasser in Hydantoinssäure und Parabansäure zerfallend.

Allantoxsäure.

Hydantoinssäure.

Glycoluril und

Allantursäure.

Alloxan. (Mesoxalharnstoff): $C_4H_2N_2O_4 = C_3O_3'' \left. \begin{array}{l} CO'' \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$, entsteht Alloxan.

bei der Einwirkung mässig concentrirter kalter Salpetersäure auf Harnsäure neben Harnstoff. Es scheidet sich alsbald als weisses Pulver aus, wenn man in Salpetersäure von 1.41 specif. Gew. nach und nach Harnsäure einträgt. Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in Octaëdern, mit 4 Mol. in grossen Prismen. Löst sich in Wasser leicht; seine wässrige Lösung färbt die Haut roth und ertheilt ihr einen widrigen Geruch; sie röthet Lackmus. Vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirten, jenen der Aldehyde und Ketone ähnlichen Doppelverbindungen. Seine Auflösungen geben mit Eisenoxydsalzen eine indigblaue Färbung. Versetzt man eine wässrige Auflösung von Alloxan mit überschüssigem Ammoniak und etwas Blausäure, so spaltet es sich in Dialursäure, Kohlensäure und Parabansäure, welche letztere sich mit Ammoniak zu Oxaluramid vereinigt; letzteres fällt als weisser Niederschlag zu Boden (empfindlichste Reaction auf Alloxan). Durch Bleisuperoxyd wird Alloxan endgültig in Harnstoff und Oxalsäure übergeführt. Salpetersäure oxydirt es zu Parabansäure und Kohlensäure. Reducirende Agentien: wie Schwefelwasserstoff verwandeln es in Alloxantin. Zersetzungsproducte des Alloxans sind:

Alloxansäure: $C_4H_4N_2O_6$, entsteht aus dem Alloxan unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser, bei der Behandlung desselben mit Barytwasser. Zweibasische, in weissen Nadeln krystallisirende Säure, leicht lösliche krystallisirbare Salze liefernd. Dieselben in concentrirter Lösung gekocht, zerfallen in Harnstoff und Salze der Mesoxalsäure (S. 306): $C_4H_4N_2O_5 + H_2O = C_3H_2O_6 + CH_4N_2O$. — **Oxaluramid (Oxalan):** $C_5H_5N_3O_3$, bildet sich, wenn eine Alloxanlösung mit etwas Blausäure und dann mit Ammoniak versetzt wird, aber auch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit oxaminsaurem Aethyl (Oxamethan) unter Abspaltung von Alkohol. Weisses, in Wasser wenig lösliches Krystallpulver, beim Kochen mit Wasser in Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak zerfallend. — **Dialursäure (Tartronylharnstoff):** $C_4H_4N_2O_7$, bildet sich, wenn man eine Alloxanlösung mit ein paar Tropfen Blausäure versetzt, und hierauf kohlen-saures Kalium hinzufügt. Es scheidet sich hierbei dialursaures Kalium in körnigen Krystallen aus, während oxalursaures Kalium gelöst bleibt. Auch durch Reduction von Alloxantin mittelst Schwefelwasserstoff wird Dialursäure gebildet. Die Säure krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich an der Luft röthen und sich dabei in Alloxantin verwandeln. Starke einbasische Säure. Alloxan und Dialursäure in Lösung zusammengebracht vereinigen sich zu Alloxantin, welches aus den Lösungen herausfällt. — **Thionursäure:** $C_4H_6N_3O_6S$, bildet sich, wenn man zu einer Alloxanlösung wässrige schweflige Säure und dann kohlen-saures Ammonium hinzufügt; die aus dem so erhaltenen Ammoniumsalz abgeschiedene freie Säure ist eine weisse, krystallinische, leicht lösliche, saure Masse. Die Säure ist zweibasisch. Das Ammoniumsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickeln die Salze schweflige Säure. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Thionursäure in freie Schwefelsäure und Uramid.

Alloxantin: $C_4H_4N_4O_7 + 3H_2O$, ist ein Product der Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, bildet sich aber auch durch freiwillige Zersetzung des Alloxans beim Aufbewahren, und bei der Redaction des letzteren mittelst Schwefelwasserstoffs. Am Leichtesten erhält man es durch Auflösen von Harnsäure in warmer sehr verdünnter Salpetersäure, und vorsichtigen Zusatz einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Zinnchlorür. Kleine farblose Prismen, die in ammoniakhaltiger Luft allmählich roth werden. Schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Die Lösungen reagiren sauer, und geben mit Barytwasser einen tief violett-blauen Niederschlag. Salmiak färbt die Lösung anfangs roth, dann scheidet sich Uramil ab. Salpetersäure verwandelt es in Alloxan; kochende Salzsäure in Alloxan, Parabansäure und in schwer lösliche, krystallinische Allitursäure: $C_6H_6N_4O_4$. Eine ammoniakalische Lösung des Alloxantins verwandelt sich an der Luft in oxalursaures Ammonium. Zersetzungsproducte des Alloxantins sind:

Barbitursäure (Malonylharnstoff): $C_4H_4N_2O_3 = C_3H_2O_2'' \left. \begin{array}{l} CO'' \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$, entsteht

beim Erwärmen einer Lösung von Alloxantin in concentrirter Schwefelsäure neben Parabansäure. Grosse, farblose Prismen, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Malonsäure (S. 304) und Harnstoff, und kann daher als Malonylharnstoff betrachtet werden. — **Amido-barbitursäure (Uramil):** $C_4H_3(NH_2)N_2O_3$, bildet sich am Leichtesten durch Behandlung von Alloxantinlösung mit aufgekochter Salmiaklösung: entsteht

aber auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Violursäure oder Nitrobarbitursäure. Weisse seideglänzende Nadeln, die sich an der Luft roth färben, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem. Salpetersäure verwandelt sie in Alloxan; beim Kochen mit Ammoniak geht sie in Murexid über. — Nitrobarbitursäure (Dilitursäure): $C_4H_3(NO_2)N_2O_3 + 3H_2O$, bildet sich bei der Behandlung von Barbitursäure mit Salpetersäure. Kann übrigens auch aus Hydurilsäure erhalten werden. Farblose, quadratische Prismen, die sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen. Dreibasische Säure. Leitet man Cyangas in eine warm gehaltene Lösung von Barbitursäure, so bildet sich Cyanmalonylharnstoff, $C_6H_4N_4O_3$, als fein krystallinischer Niederschlag. Kalilauge verwandelt diese Verbindung in das Kaliumsalz der Cyanuromalsäure, $C_6H_6N_4O_4$, welches krystallisirbar ist und durch Behandlung mit Säuren die sehr unbeständige freie Säure liefert. Durch Kochen mit Salzsäure verwandelt sie sich in Malobiursäure, $C_5H_5N_3O_4$, in Nadeln krystallisirend. Verwandelt sich durch Einwirkung von Brom in Alloxanbromid, beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure in Dilitursäure. Malobiursäure bildet sich auch beim Erhitzen von Barbitursäure mit Harnstoff (als Ammoniumsalz). Auch Bromsubstitutionsderivate der Barbitursäure, eine Monobrom- und Dibrombarbitursäure, sind dargestellt.

Dilitur-
säure.

Parabansäure (Oxalylharnstoff): $C_3H_2N_2O_3 = \left. \begin{array}{l} C_2O_2'' \\ CO'' \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$, ist di-
Paraban-
säure.

rectes Oxydationsproduct der Harnsäure und des Alloxans durch Salpetersäure; bildet sich aber auch, wenn Harnsäure durch Braunstein und Schwefelsäure oxydirt wird. Krystallisirt in dünnen Blättchen und Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht, nicht aber in Aether löslich sind, beim Erwärmen schmelzen, und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Die Parabansäure bildet ein Hydrat $C_3H_2N_2O_3 \cdot H_2O$, welches sich bei vorsichtiger Einwirkung von Salpetersäure auf reine Harnsäure und Vermeidung zu hoher Temperatur bildet und grosse rhombische Krystalle darstellt, welche bei 150 bis 160° ihr Wasser verlieren. Das Hydrat ist in Wasser leichter löslich, wie die wasserfreie Säure. Die Lösungen der Parabansäure reagiren stark sauer und fallen aus Silbersalzen einen weissen Niederschlag eines Silbersalzes. Liefert auch mit Kalium, Natrium, Ammonium salzartige Verbindungen, welche aber nur unter Ausschluss des Wassers darstellbar sind, da sie sich mit Wasser sofort in oxalursäure Salze umsetzen. Das Kaliumsalz: $C_3HKN_2O_3$, erhält man als fein krystallinischen Niederschlag, wenn man eine alkoholische Lösung von Kaliumäthylat auf eine Lösung von Parabansäure in absolutem Alkohol einwirken lässt. In analoger Weise erhält man die übrigen Salze. Das Ammoniumsalz, im zugeschmolzenen Rohre in einer Ammoniakatmosphäre erhitzt, verwandelt sich in das isomere Oxaluramid. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff. Wird synthetisch erhalten, indem man auf Oxalursäure Phosphoroxychlorid einwirken lässt. Dabei bildet sich zunächst das Chlorid der Oxalursäure, welches unter Abspaltung von Salzsäure sich in Parabansäure verwandelt. Derivate der Parabansäure sind:

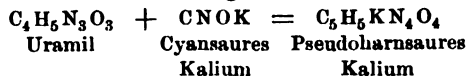
- Oxalursäure.** **Oxalursäure:** $C_3H_4N_2O_4$. Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht, wenn man Parabansäure mit wässrigem Ammoniak erwärmt, aber auch, wenn eine ammoniakalische Lösung von Alloxantin der Luft ausgesetzt wird. Dieses Salz ist in geringer Menge im menschlichen Harn enthalten. Es ist in Wasser schwer löslich. Wird seine Lösung in Wasser mit einer Mineralsäure vermischt, so scheidet sich die Oxalursäure als ein in Wasser schwer lösliches lockeres Krystallpulver ab. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet demgemäss zwei Reihen von Salzen. Das Silbersalz krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in feinen seideglänzenden Nadeln. Kocht man die Säure für sich, oder mit Basen längere Zeit, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff: $C_3H_4N_2O_4 + H_2O = C_2H_2O_4 + CH_4N_2O$. —
- Oxalantın.** **Oxalantın:** $C_6H_4N_4O_5$, entsteht bei der Einwirkung reducirender Agentien auf Parabansäure, aber auch beim Kochen einer concentrirten Lösung von Alloxansäure. Weisses, in Wasser schwer, in Alkohol unlösliches Krystallpulver. Wird durch heisse concentrirte Salpetersäure nicht zersetzt. —
- Cholestrophän.** **Dimethylparabansäure (Cholestrophän):** $C_3(CH_3)_2N_2O_3$, wird erhalten, wenn man das Silbersalz der Parabansäure mit Jodmethyl erhitzt, tritt aber auch als Zersetzungsproduct des Caffeins auf. Breite silberglänzende, leicht schmelzbare, unzersetzt sublimirende Blättchen.
- Murexid.** **Murexid. Purpursäures Ammonium:** $C_8H_8N_6O_6 + H_2O$, ist ein Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure, wird aber sicherer und in reichlicherer Menge 1. beim Erhitzen von Uramil mit Quecksilberoxyd und Wasser, 2. beim Auflösen von Uramil in Ammoniak und längere Einwirkung der Luft, und 3. endlich beim Vermischen einer Lösung von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak gebildet. Vierseitige Prismen von metallisch glänzender grüner Farbe, ähnlich jener der Cantharidenflügel. Sind mit rother Farbe durchscheinend, und geben zerrieben ein dunkelrothes Pulver. In Wasser ziemlich schwierig, aber mit prachtvoll purpurrother Farbe löslich. In Kali löst es sich mit tiefvioletter Farbe. Das Murexid ist das saure Ammoniumsalz der im freien Zustande nicht bekannten
- Purpursäure.** **Purpursäure:** $C_8H_5N_5O_6$, welche zweibasisch ist und zwei Reihen wohlcharakterisirter Salze bildet; das Murexid ist demnach durch die Formel $C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$ auszudrücken. Das Kaliumsalz: $C_8H_4KN_5O_6$, beim Kochen des Ammoniumsalzes mit Salpeter erhalten, gleicht dem Ammoniumsalz. Versucht man die Purpursäure aus ihren Salzen abzuscheiden, so zerfällt sie sofort unter Wasseraufnahme in Alloxan, Ammoniak und Uramil: $C_8H_8N_6O_6 + H_2O = C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4 + N_3H$.
- Murexidreaction.** Auf den Eigenschaften des Murexids beruht eine sehr empfindliche Methode der Erkennung der Harnsäure (Murexidreaction). Erwärmt man nämlich etwas Harnsäure oder harnsaure Salze mit mässig concentrirter Salpetersäure, so lösen sie sich unter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit. Wird diese Lösung sehr vorsichtig und bei gelinder Wärme bis nahe zur Trockne verdunstet, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der, mit etwas Ammoniak befeuchtet, sehr schön purpurroth wird. Befeuchtet man die rothe Masse mit Natron- oder Kalihydrat, so

nimmt sie eine schön purpurblaue Farbe an. Behandelt man den Harnsäurerückstand, statt mit Ammoniak, sogleich mit Natron- oder Kalilauge, so entsteht eine prachtvoll purpurviolette Lösung. Diese Reactionen sind sehr empfindlich.

Hydurilsäure: $C_8H_6N_4O_6$, entsteht unter Umständen bei der Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure; ausserdem aber neben Amidoessigsäure und Pseudoxanthin beim Erwärmen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure; wenn man Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, und wenn man Dialursäure in Lösung mit Glycerin auf 150° erhitzt. Die freie Säure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in kleinen vierseitigen Säulen, mit 1 Mol. Krystallwasser in kleinen rhombischen Tafeln. In Wasser und Alkohol ist sie schwer löslich. Ihre Lösungen, sowie die ihrer Salze färben sich mit Eisenchlorid schön dunkelgrün. Die Säure ist zweibasisch. Rauchende Salpetersäure führt sie in Alloxan über. Als Derivate der Hydurilsäure erscheinen:

Nitrosobarbitursäure. Violursäure: $C_4H_3(NO)N_2O_3 + H_2O$, bei der Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure, oder von salpetriger Säure auf Hydurilsäure entstehend. Das Kaliumsalz erhält man durch Behandlung von Hydurilsäure mit salpetrigsaurem Kalium und Essigsäure in der Wärme. Aus diesem wird das Baryumsalz dargestellt, und letzteres mit Schwefelsäure zerlegt. Die freie Säure krystallisirt in Rhombenocäedern, ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht löslich. Beim Erwärmen mit Kalilauge spaltet sie sich in Nitrosomalonsäure (vergl. S. 305) und Harnstoff; beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert sie Nitrobarbitursäure. Die Säure ist einbasisch. Das Kaliumsalz: $C_4H_2K(NO)N_2O_3 + 2H_2O$, krystallisirt in tiefblauen Prismen, welche sich in heissem Wasser mit veilchenblauer Farbe auflösen. Kalilauge färbt die Lösung roth. Die meisten übrigen Salze sind roth. Nitrobarbitursäure wurde bereits weiter oben beschrieben.

Pseudoharnsäure: $C_5H_6N_4O_4$. Diese von der Harnsäure durch einen Mehrgehalt von H_2O sich in der Zusammensetzung unterscheidende Säure entsteht, wenn cyansaures Kalium auf Uramil oder auf Murexid einwirkt. Im ersteren Falle nach der Gleichung:



Aus dem Kaliumsalze durch eine Säure abgeschieden, ist sie ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver. Mit Salpetersäure liefert sie leicht Alloxan, aber mit Bleisuperoxyd kein Allantoin. Die Säure ist einbasisch und liefert krystallisirbare, aber durchweg schwerlösliche Salze.

Isopharnsäure: $C_5H_4N_4O_3$. Diese der Harnsäure isomere Säure wurde durch Einwirkung von Cyanamid auf Alloxantin in wässriger Lösung erhalten. Dieselbe setzt sich beim Kochen der Lösung als schweres weisses Pulver ab. In Wasser ist sie beinahe unlöslich, besitzt schwach saure Reaction, ist in Kalilauge löslich und wird aus deren

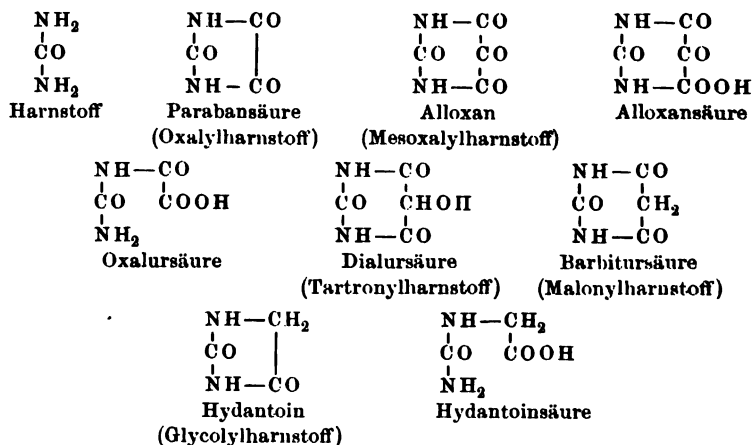
Lösung gallertig gefällt. Dieser Niederschlag wird aber beim Kochen mit Wasser nicht krystallinisch.

Sulfo-
pseudoharn-
säure.

Sulfopseudoharnsäure: $C_5H_6N_4SO_3$. Diese Säure bildet sich, wenn ein Gemisch von Schwefelharnstoff und Alloxan mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von schwefliger Säure auf 100° erhitzt wird. Feine concentrisch-gruppirt Nadeln, unlöslich in Wasser und in Ammoniak, leicht löslich in fixen Alkalien, schwer löslich in Salzsäure, leichter in Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure. Aus diesen Lösungen wird sie durch Wasser gefällt. Beim Erwärmen mit fixen Alkalien wird sie unter Abspaltung von Harnstoff und Bildung von Sulfoalloxantin oder Sulfodialursäure zersetzt. Auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie unter Bildung eines xanthinähnlichen Körpers zersetzt. Dieser letztere, Urosulfinsäure, $C_5H_4N_4SO_2$, ist eine schwache einbasische Säure, welche aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure in charakteristischer Kugelform gefällt wird. Aus den krystallisirbaren Alkalisalzen wird die Säure überhaupt auch durch Salzsäure gefällt.

Structur-
formeln der
Harnsäure-
derivate.

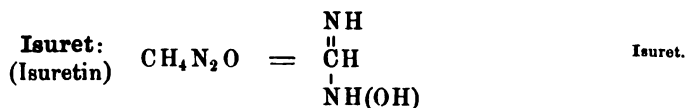
Für eine Anzahl Derivate der Harnsäure sind Structurformeln aufgestellt. Dieselben lassen den nahen Zusammenhang derselben mit dem Harnstoff und den Säuren der Glycolsäure- und Oxalsäurereihe nicht verkennen, und mögen deshalb untenstehend Platz finden:



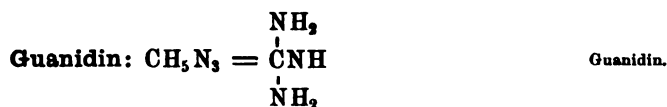
U r e i d e.

Ureide.

Unter dieser generellen Bezeichnung beschreiben wir in Nachstehendem eine Reihe dem Harnstoff und demnach auch der Harnsäure mehr oder weniger nahe verwandter Körper, welche zum Theil als substituirt Harnstoffe, zum Theil als Derivate der Cyanamide zu betrachten sind.



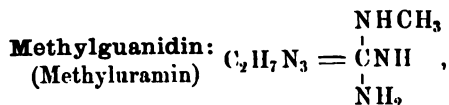
steht, wenn eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin mit Blausäure rührt, und nach 48stündigem Stehen bei einer + 40° nicht übersteigenden Temperatur verdunstet wird. Grosse rhombische Krystalle, er auch wohl dem damit isomeren Harnstoff sehr ähnliche Prismen, bei 14 bis 105° unter theilweiser Zersetzung schmelzend, bei höherer Temperatur und auch schon bei andauerndem Erwärmen sich völlig zersetzend. Leicht löslich in Wasser und in heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und in Aether. Die wässerigen Lösungen gekocht, zersetzen sich unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure, Harnstoff, Biuret und Guanidin. Reagirt stark alkalisch und liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze, die aber gleichfalls sehr zersetzbar sind, und in Ameisensäure, Ammonium- und Hydroxylaminsalze zerfallen.



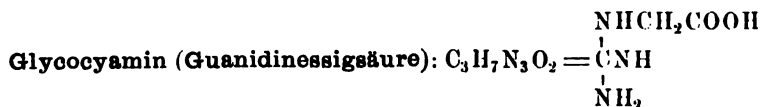
Die Bildungsweisen dieses zum Cyanamide, zum Harnstoff und zum Biuret in gleich naher Beziehung stehenden Körpers sind mannichfache. Man erhält ihn neben anderen Producten bei der Einwirkung von Phosphorchlorat und Salzsäure auf Guanin (s. w. u.), bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpikrin (s. S. 103), durch Einleiten von Chloran in wässeriges Ammoniak und Erhitzen des so gebildeten Cyanurides mit dem entstandenen Salmiak in zugeschmolzenen Röhren, durch Einwirkung von Jodcyan auf alkoholisches Ammoniak bei höherer Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre, durch Einwirkung von Salzsäure auf Biuret, durch Erhitzen von orthokohlensaurem Aethyl mit Ammoniak bei 150 bis 160°, endlich bei längerem Erhitzen von sulfocyanurem Ammonium auf 180 bis 190° (neben Sulfoharnstoff). Krystallinische, stark alkalische, ätzend schmeckende Masse, an der Luft Kohlensäure und Wasser anziehend. Einsäurige Base, mit 1 Mol. Säure schön krystallisirende Salze, mit Platinchlorid ein krystallisirbares Doppelsalz bildend. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien in Harnstoff und Ammoniak. Das essigsäure Salz auf 228 bis 230° schmilzt, giebt das Acetat einer neuen Base: Guanamin, C₄H₇N₅. Die Base ist schwach alkalisch, krystallisirbar, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol. Verbindet sich mit Säuren und bildet Salze zu krystallisirenden Verbindungen. Eine ähnliche Base, Formoguanamin, C₃H₅N₅, entsteht beim Erhitzen des Ameisensäuren Guanidins.

Guanamin
und Formo-
guanamin.

Die beste Methode zur Gewinnung des Guanidins scheint zu sein, sulfo-
cyansaures Ammonium 20 Stunden lang auf 180 bis 190° zu erhitzen, die
Schmelze mit Wasser zu behandeln und die wässerige, sulfo-cyansaures Guanid-
din enthaltende Lösung zur Krystallisation zu bringen. Aus diesem Salze
erhält man durch Wechselersetzung mit Kaliumcarbonat, kohlensaures Guanid-
din und sulfo-cyansaures Kalium, welche beiden Salze durch Alkohol, in welchem
ersterees unlöslich ist, getrennt werden.

Methyl-
guanidin.

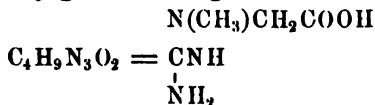
ein Zersetzungsproduct des unten abzuhandelnden Kreatins, ist eine
ätzende, stark alkalische krystallinische und an der Luft zerfließliche
Masse, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus, ist demnach eine
starke Base und liefert mit Säuren krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen
mit Kali liefert es neben Ammoniak Methylamin und kann synthetisch
durch Erhitzen von Cyansaure mit salzsaurem Methylamin in alkoholischer
Lösung dargestellt werden.

Glyco-
cyamin.

Bildet sich durch directe Vereinigung von Amidoessigsäure mit Cyanamid.
Farblose Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich,
in Alkohol unlöslich. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen zu salz-
artigen Verbindungen.

Kreatin.

Kreatin. Methylguanidinessigsäure:



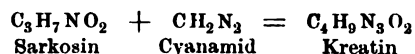
Farblose, durchsichtige, schiefe rhombische Säulen, bei 100° 1 Mol. Kry-
stallwasser verlierend. Schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem
Wasser, sich aus dieser Lösung aber beim Erkalten wieder ausscheidend.
In verdünntem Weingeist etwas löslich, unlöslich aber in absolutem Alkohol.
Die Lösungen reagiren neutral, schmecken schwach bitter und zersetzen
sich unter Schimmelbildung sehr leicht. Beim Erhitzen wird es zersetzt.
Mit Säuren erwärmt, zerfällt es in Kreatinin und Wasser; mit Baryt-
wasser gekocht in Harnstoff, Methylamidoessigsäure (Sarkosin
S. 222) und in Methylhydantoin, C₄H₆N₂O₂. Beim Kochen mit
Quecksilberoxyd liefert es Oxalsäure, Kohlensäure und Methylguanid-
din. Verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen sauer reagiren-
den Salzen.

Ist ein
wesent-
licher Be-
standtheil
des Muskel-
gewebes.

Vorkommen. Kreatin ist ein wesentlicher Bestandtheil der ge-
streiften und glatten Muskelfasern, daher auch im Fleischextract enthalten;

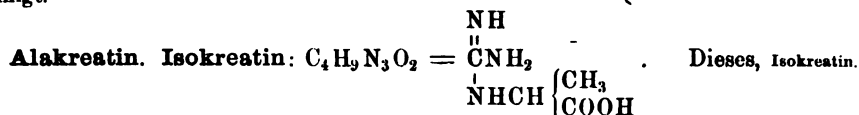
ausserdem im Harn, im Gehirn, Blut und in der Amniosflüssigkeit nachgewiesen.

Bildung und Darstellung. Das Kreatin kann synthetisch durch directe Einwirkung von Methylamidoessigsäure (Sarkosin) auf Cyanamid dargestellt werden:

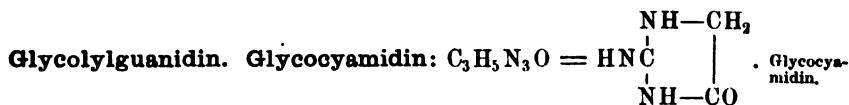


Wird aber am Zweckmässigsten aus Fleisch nach folgender Methode erhalten:

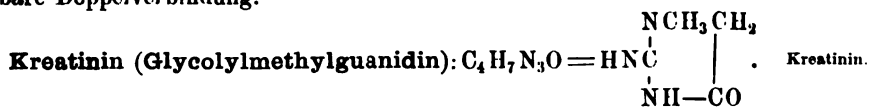
Fein zerkhacktes Fleisch wird mit kaltem Wasser möglichst vollständig extrahirt, der Auszug zur Abscheidung des Albumins aufgekocht, das Filtrat mit Barytwasser zur Entfernung der Phosphorsäure versetzt, und die von dem Barytniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdunstet. Das auskrystallisirende Kreatin wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.



dem Kreatin isomere Ureid, wird in analoger Weise wie das Kreatin auf synthetischem Wege erhalten, wenn man Alanin (Alphaamidopropionsäure s. S. 223) und Cyanamid in concentrirten Lösungen mit wenig Ammoniak versetzt, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken lässt. Farblose, prismatische, denen des Kreatins ähnliche Krystalle, bei 180° schmelzend, unter Verlust von 1 Mol. Krystallwasser sich in Alakreatinin verwandelnd. Leichter löslich in Wasser, wie Kreatin. Mit Barytwasser gekocht, zerfällt es in Alanin und Harnstoff. Mit Quecksilberoxyd behandelt, liefert es Guanidin.



Das salzsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Glycocyamin auf 160°. Die aus der salzsauren Verbindung abgeschiedene freie Base stellt zerfliessliche Krystalle von alkalischer Reaction dar. Liefert mit Säuren krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid eine krystallisirbare Doppelverbindung.



Bestandtheil des Harns des Menschen, Hundes, Pferdes und Kalbes, und Zersetzungsproduct des Kreatins.

Farblose Prismen, viel leichter löslich in Wasser als Kreatin, aber auch löslich in siedendem Alkohol, woraus es beim Erkalten der Lösungen herausfällt. Die Lösungen reagiren stark alkalisch und schmecken wie

verdünntes Ammoniak. Starke Salzbase, welche das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt, und mit Säuren wohlcharakterisirte krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid ein Doppelsalz liefert. In Berührung mit Basen, namentlich mit Kalk geht das Kreatinin, welches sich von Kreatin durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet, in dieses über. Beim Erhitzen mit Barythydrat und mit Quecksilberoxyd liefert es dieselben Producte wie das Kreatin. Ausser mit Säuren verbindet es sich auch mit einigen Salzen. Von diesen Verbindungen ist für die Erkennung des Kreatinins wichtig:

Kreatinin-
Chlorzink.

Kreatinin-Chlorzink: $2(C_4H_7N_3O), Zn''Cl_2$, ein körnig krystallinisches, in Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliches Pulver, welches man durch Fällung einer Kreatinlösung mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink erhält. In Salzsäure löst es sich zu einer krystallisirbaren, leicht löslichen, salzsauren Verbindung auf, aus welcher durch essigsäures Natrium wieder Kreatinin-Chlorzink gefällt wird.

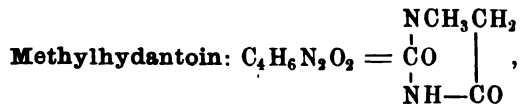
Bei der Behandlung mit Jodäthyl liefert das Kreatinin Aethylkreatinin: $C_4H_6(C_2H_5)N_3O$; durch eine abermalige Behandlung mit Jodäthyl findet eine weitere Substitution nicht mehr statt.

Darstellung. Am Leichtesten erhält man Kreatinin, wenn man Kreatin im Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure abdampft. Schwefelsaures Kreatinin, welches im Rückstande bleibt, wird durch kohlen-saures Baryum zersetzt. Aus dem Harne gewinnt man es, indem man denselben mit Kalkmilch fällt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, und den Rückstand mit Chlorzink fällt. Das gefällte Kreatinin-Chlorzink wird mit Bleihydroxyd gekocht und das Filtrat eingedampft, wobei ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin zurückbleibt, aus welchem man das Kreatinin durch kochenden Alkohol auszieht.

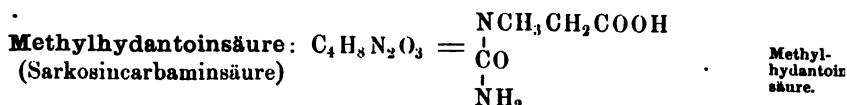
Alakreatin-
nin.

Alakreatinin: $C_4H_7N_3O$, entsteht aus dem Alakreatin auf dieselbe Weise, wie Kreatinin aus Kreatin. Verhält sich dem Kreatinin überhaupt sehr ähnlich. Lange, farblose Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser. Liefert mit Säuren und mit Salzen ähnliche Verbindungen wie das Kreatinin.

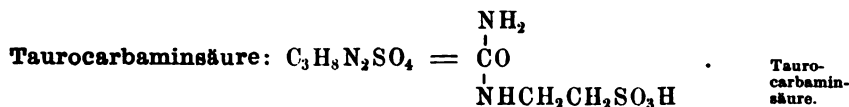
Methyl-
hydantoin.



entsteht beim Zusammenschmelzen von Sarkosin (s. S. 222) mit Harnstoff; ausserdem aber auch beim Kochen von Kreatin oder Kreatinin mit Barythydrat (hier neben Sarkosin). Farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die bei 151 bis 152° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Verbindet sich mit Silber- und Quecksilberoxyd zu salzartigen Verbindungen. Erhitzt man Aethylglycin (vergl. S. 223) mit Harnstoff, so erhält man Aethylhydantoin, $C_5H_8N_2O_2$, dem Methylhydantoin ähnlich, aber schon unter 100° schmelzend.



Bildet sich, wenn die gemischten wässerigen Lösungen von Sarkosin, Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat mehrere Tage auf 40° erwärmt werden; beim Kochen von Sarkosin und Harnstoff mit Barytwasser, und endlich im thierischen Organismus nach der Einverleibung von Sarkosin, wo dann im Harn statt des Harnstoffs Methylhydantoinensäure enthalten ist. Farblose, grosse tafelförmig übereinander gelagerte durchsichtige Krystalle, oder sternförmig gruppirte Nadeln; in kaltem Wasser und Alkohol schwierig, in der Wärme in beiden Lösungsmitteln leicht löslich, auch in Aether löslich; besitzt stark saure Reaction und angenehm sauren Geschmack. Spaltet sich beim Kochen ihrer concentrirten Lösung in Methylhydantoin und Wasser, und zerfällt beim Kochen mit Barythydrat in kohlen saures Ammonium und Sarkosin.



Tritt im Harn nach der Einverleibung von Taurin (s. w. u.) auf, und bildet sich auch beim Eindampfen einer mit Kaliumcyanat vermischten Taurinlösung. Glänzende quadratische Prismen, etwas hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Barytwasser in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin. Einbasische Säure, gut krystallisirende Salze liefernd.

Xanthin: $C_5H_4N_4O_2$.

Gelblichweisses Pulver, durch Reiben Wachsglanz annehmend. In Xanthin. kochendem Wasser, wengleich schwierig löslich, in kaltem kaum. Die wässerigen Lösungen hinterlassen beim Abdampfen das Xanthin in Gestalt einer sich abblätternden Haut. Leicht löslich in Ammoniak, fixen Alkalien und in Mineralsäuren. Ueber 150° erhitzt wird es zersetzt. Dampf man die Lösung des Xanthins in Salpetersäure kochend ein, so bleibt ein citronengelber Rückstand, der sich mit Kalilauge gelbroth färbt, welche Farbe beim Erhitzen in Violettroth übergeht. Es sind Verbindungen des Xanthins mit Schwefelsäure, mit Salzsäure, mit Salpetersäure und mit Silberoxyd dargestellt, welche aber leicht zersetzbar sind. Die Lösung des Xanthins in Salpetersäure giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Xanthinsilberoxyd, $C_5H_4N_4O_2, Ag_2O$, der sich beim Kochen löst, beim Erkalten aber wieder herausfällt. In Berührung mit Wasser und Fermenten verwandelt sich das Xanthin in Harnsäure.

bestand-
theil selte-
rer Harn-
steine.

Vorkommen. Hauptbestandtheil gewisser seltener Harnsteine, ausserdem auch im Harn und mehreren Organen und Geweben des Thierkörpers, namentlich im Fleische der Säugethiere und Fische nachgewiesen; kann künstlich aus Hypoxanthin und Guanin, sowie durch Reduction der Harnsäure mittelst Natriumamalgam erhalten werden. Aus den Harnsteinen, in denen es enthalten ist, gewinnt man es, indem man dieselben mit Kalilauge in der Wärme behandelt, und aus der so erhaltenen Lösung dasselbe durch einen Strom von Kohlensäure niederschlägt.

pseudo-
anthin.

Beim Erhitzen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht neben Amidoessigsäure und Hydurilsäure ein dem Xanthin isomerer Körper: Pseudoxanthin, der mit dem Xanthin auch in den meisten Eigenschaften übereinstimmt, sich aber darin unterscheiden soll, dass er weder mit Salzsäure noch mit Salpetersäure krystallisirbare Verbindungen liefert.

Hypoxanthin. Sarkin: $C_5H_4N_4O$.

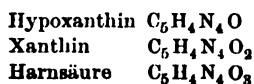
typo-
anthin.

Farblose, mikroskopische Krystallnadeln, sich aus heiss bereiteten Lösungen beim Erkalten in weissen Flocken absetzend. In kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich, so gut wie unlöslich in Alkohol und Aether. In Alkalien und verdünnten Mineralsäuren ohne Zersetzung löslich. Aus den alkalischen Lösungen wird es schon durch Kohlensäure gefällt. Beim Erhitzen über 150° zersetzt es sich unter Bildung von Cyanwasserstoff und Cyansäure. Giebt mit Salpetersäure abgedampft, eine ähnliche Reaction wie das Xanthin, vereinigt sich mit Säuren zu leicht krystallisirbaren Salzen; aber auch mit Basen, Salzen und Platinchlorid. In der ammoniakalischen Lösung entsteht auf Zusatz von salpetersaurem Silber ein Niederschlag von Silberoxyd-Sarkin, $C_5H_4N_4O$, Ag_2O , welcher sich in heisser Salpetersäure löst, aber in Ammoniak unlöslich ist. Aus der heissen salpetersauren Lösung scheidet sich salpetersaures Silberoxyd-Sarkin, $C_5H_4N_4O$, $AgNO_3$, als eine in Wasser völlig unlösliche, in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung aus.

bestand-
theil des
Fleisches u.
mehrerer
Drüsen.

Vorkommen. Bestandtheil des Fleisches des Ochsen, Pferdes und des Hasen, ausserdem in mehreren Drüsen, meist von Xanthin begleitet nachgewiesen, endlich neben Guanin und Protamin, letzteres eine noch problematische organische Base, Bestandtheil des Lachsspermas. Wird aus dem Fleische auf einem sehr umständlichen Wege dargestellt, aber auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Harnsäure oder Xanthin gebildet.

Hypoxanthin und Xanthin sind, wie aus ihrem Verhalten hervorgeht, der Harnsäure sehr nahe verwandt. Sie gehören derselben Oxydationsreihe an, wie ihre Formeln ohne Weiteres ergeben:



Die Möglichkeit, Harnsäure durch reducirende Agentien in Xanthin und Hypoxanthin überzuführen, ist daher ohne Weiteres verständlich.

Guanin: $C_5H_5N_5O$.

Weisse, bis gelblichweisse amorphe Masse, geruch- und geschmacklos, Guanin.
in Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich, leicht löslich aber in Säuren und Alkalien. Erst beim Erhitzen über 200° sich zersetzend. Die salpetersaure Lösung abgedampft, hinterlässt einen citronengelben Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tiefgelbrother Farbe löst; er enthält Xanthin und eine gelbe Nitroverbindung. Auch durch salpetrige Säure wird es leicht in Xanthin verwandelt. Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure liefert es Guanidin (s. unten), Parabansäure und Kohlensäure; als secundäre Producte Xanthin, Oxalursäure, Harnstoff und Oxalsäure. Verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen. Die salzsaure Verbindung liefert mit Platinchlorid orangegelbe Krystalle der Doppelverbindung: $2(C_5H_5N_5O) 2HCl, PtCl_4 + 4H_2O$.

Vorkommen. Bestandtheil des Guano: der Excremente gewisser an den Küsten von Peru und anderen südamerikanischen Ländern auf mehreren Inseln nistender Vögel, welcher als Dünger in den Handel gebracht wird. Ausserdem Hauptbestandtheil der Spinnensexcrete; in der Leber und Bauchspeicheldrüse des Ochsen, in den Schuppen des Weissfisches und im Lachssperma nachgewiesen, und wie es scheint, bei den Schweinen im Fleische derselben pathologische Concretionen bildend.

Aus dem Guano stellt man es dar, indem man selben mit Kalkmilch kocht, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, und den sich ausscheidenden Niederschlag mit Salzsäure kocht. Harnsäure bleibt dabei ungelöst, während sich aus dem Filtrat salzsaures Guanin ausscheidet, welches man in Wasser löst und mit Ammoniak aus der Lösung des Guanin fällt.

Carnin: $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$.

Im amerikanischen Fleischextract aufgefunden. Carnin.
Kreideweisse mikroskopische Kryställchen, schwer löslich in kaltem, völlig löslich in kochendem Wasser, beim Erkalten aus der Lösung herausfallend, unlöslich in Alkohol und Aether. Schmeckt schwach bitter, reagirt vollkommen neutral und wird beim Erhitzen zersetzt. Verbindet sich ähnlich dem Hypoxanthin mit Säuren, Basen und Salzen. Die Verbindung mit salpetersaurem Silber ist nach der Formel $2(C_7H_8N_4O_3), AgNO_3$ zusammengesetzt. Bei der Behandlung mit gesättigtem Bromwasser geht es in bromwasserstoffsaures, bei der Behandlung mit Salpetersäure in salpetersaures Hypoxanthin über.

Carnin wurde aus Fleischextract in folgender Weise dargestellt. Die wässrige Lösung des Extractes wurde mit Barytwasser ausgefällt, das Filtrat mit Bleiessig gefällt, der Bleiniederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht, der

Auszug mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silber versetzt. Der Niederschlag: die Silberverbindung des Carnins, wird zur Trennung von Chlorsilber mit Ammoniak gewaschen, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Theobromin: $C_7H_8N_4O_2$.

Theo-
bromin.

Diese, ihrer Formel nach dem Carnin nahe verwandte schwache Salzbase ist in den Cacaobohnen, den Samen des Cacaobaums (*Theobroma Cacao*) enthalten.

Weisses krystallinisches Pulver, von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, kaum in Alkohol und Aether, zum Theil unzersetzt sublimirbar. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Behandelt man Theobromin-Silber, $C_7H_7AgN_4O_2$, welches man durch Fällung einer ammoniakalischen Auflösung des Theobromins mit salpetersaurem Silber erhält, bei höherer Temperatur mit Jodmethyl, so verwandelt es sich in das unten zu beschreibende Caffeïn. Mit Kali erhitzt, liefert es Methylamin.

Man erhält das Theobromin aus den Cacaobohnen, indem man den wässerigen Auszug derselben mit essigsauerm Blei fällt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, hierauf verdunstet und aus dem Rückstande das Theobromin durch absoluten Alkohol auszieht.

Caffeïn (Thein): $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$.

Caffeïn.

Bestandtheil der Kaffeebohnen und Kaffeeblätter, der Blätter des Thees, des Paraguay-Thees (*Ilex paraguayensis*) und der Guarana: eines Präparates aus den Früchten von *Paullinia sorbilis*. Thee enthält bis zu 6 Proc., der Kaffee nur $\frac{1}{2}$ Proc.

Seideglänzende, sehr dünne Prismen von schwach bitterlichem Geschmack, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem leichter löslich. Verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt bei 225° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Sehr schwache Salzbase, welche sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen vereinigt, die aber schon durch Wasser zersetzt werden. Auch mit einigen Salzen vereinigt es sich. Durch Einwirkung von Chlor oder von Salpetersäure wird es unter gleichzeitiger Bildung von Blausäure und Methylamin in Amalinsäure: $C_{12}H_{12}N_4O_7$, verwandelt; schwer lösliche Krystalle, welche durch Alkalien veilchenblau, durch Ammoniak bei Gegenwart von Luft violett gefärbt werden. Die Ammoniakverbindung löst sich in Wasser mit der Farbe des Murexids auf. Die Auflösungen der Säure färben die Haut roth. Durch längere Einwirkung von Chlor geht sie in Dimethylparabansäure (Cholestrophan S. 464) über.

Beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert das Caffeïn Methylamin; durch Barytwasser geht es bei längerem Kochen unter Aufnahme von Wasser

und Abgabe von Kohlensäure in eine starke leicht lösliche nicht krystallisirbare Base: Caffeïdin, $C_7H_{12}N_4O$; über. Letzteres noch länger mit Barythydrat gekocht, liefert unter anderen Producten Methylamidoessigsäure (Sarkosin). Die Wirkungen des Thees und Kaffees scheinen zum Theil vom Caffeïn bedingt zu sein.

Bildung und Darstellung. Man erhält Caffeïn aus dem Theobromin durch Behandlung der Silberverbindung des letzteren mit Jodmethyl (s. oben); es kann daher als Methyltheobromin, $C_7H_7(CH_3)N_4O_2$, betrachtet werden. Aus dem Thee erhält man es, indem man den wässerigen Auszug desselben mit Bleiessig fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und zur Krystallisation abdampft. Auch durch Sublimation eines Theeextractes aus einem passenden Sublimationsapparate lässt es sich mit Vortheil gewinnen.

Bisher völlig isolirt stehen, aber am Passendsten hier anzureihen kommen:

Cystin: $C_3H_7NSO_2$.

Ein Bestandtheil sehr seltener Harn- und Nierensteine, aber auch Cystin als Harnsediment und Bestandtheil einiger Drüsen nachgewiesen.

Farblose durchsichtige, sechsseitige Tafeln und Blätter, unlöslich in den indifferenten Lösungsmitteln, löslich in Säuren und in Alkalien, nicht in kohlen-saurem Ammoniak. Aus seinen sauren Auflösungen wird es durch kohlen-saures Ammoniak, aus seinen alkalischen durch Essigsäure gefällt. Beim Erhitzen zersetzt es sich; mit einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali gekocht, wird es unter Abscheidung von Schwefelblei zersetzt. Mit Säuren bildet es salzartige leicht zersetzbare Verbindungen. Seine nähere Constitution ist unbekannt.

Aus Cystinblasensteinen stellt man das Cystin dar, indem man dieselben mit kaustischem Kali behandelt, und die kalische Lösung kochendheiss mit Essigsäure übersättigt, wobei beim Erkalten das Cystin allmählich herausfällt.

Kynurensäure: $C_{20}H_{14}N_2O_6 + H_2O$.

Im Hundeharne enthaltene Säure, vierseitige, durchsichtige, glasglänzende Nadeln, oder lockeres, seideglänzendes, aus kleinen Kryställchen bestehendes Pulver, beim Trocknen auf 150° das Krystallwasser verlierend. Schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich hierauf unter Bildung eines wie Benzonnitril riechenden Oeles. Nahezu unlöslich in heissem und kaltem, salpetersäure- und salzsäurehaltigem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, beim Erkalten dieser Lösung sich theilweise ausscheidend. Auch in Aether ist sie etwas löslich. Vorsichtig auf 265° erhitzt, liefert die Kynurensäure eine krystallisir-

urin. bare Base, Kynurin: $C_{15}H_{14}N_2O_2$ (?). Die Säure scheint zweibasisch zu sein und liefert ein schwerlösliches, krystallisirbares Baryumsalz, $C_{20}H_{12}BaN_2O_6 + 3 \text{ aqu.}$

Die aus dem Harn durch Ansäuern mit Salpetersäure oder Salzsäure ausgeschiedene Säure wird durch verdünntes Ammoniak, worin sie sich löst, von Harnsäure und mitgefälltem Schwefel befreit, die Lösung durch Kohle entfärbt, und dann die Säure durch Essigsäure gefällt.

Sechster Abschnitt.

Aromatische Verbindungen.

Unter dieser Bezeichnung fasst man eine grosse Zahl organischer Verbindungen zusammen, die sich von den bis nun abgehandelten vorzugsweise durch das Verhältniss ihres Kohlen- und Wasserstoffgehaltes unterscheiden.

Allgeme
darüber.

Während bei den sogenannten Fettkörpern, worunter man gegenwärtig nicht nur die Fette selbst und die fetten Säuren, sondern auch die ein- und mehrwerthigen Alkohole mit ihren Derivaten, und überhaupt alle bisher abgehandelten Verbindungen begreift, der Wasserstoff gegenüber dem Kohlenstoff sehr hervortritt, diese Verbindungen daher mehr oder weniger wasserstoffreiche sind, haben wir es bei den aromatischen Verbindungen mit sehr kohlenstoffreichen und relativ wasserstoffarmen zu thun. Nachfolgende Zusammenstellung von gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe und der aromatischen Verbindungen erläutert das Gesagte.

Es sind
kohlenst
reiche u
wasserst
arme Ve
bindunge

Methanreihe:	Aromatische Kohlenwasserstoffe:
$C_6 H_{14}$ = Hexan	$C_6 H_6$ = Benzol
$C_7 H_{16}$ = Heptan	$C_7 H_8$ = Toluol
$C_{10} H_{22}$ = Dekatan	$C_{10} H_8$ = Naphtalin

Betrachtet man die sogenannten aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche unzweideutig als gesättigte Molecüle erscheinen, vom Standpunkte der Bindungsweise der Elementaratome, so ergibt sich, dass die Anzahl der Wasserstoffatome, welche sie enthalten, immer viel geringer ist als sie sein müsste, wenn die Kohlenstoffatome sich nur mit je einer Verwandtschaftseinheit binden würden. Es müssen daher in diesen Kohlenwasserstoffen verdichtete Kohlenstoffkerne angenommen werden, bei welchen die gegenseitige Verlöthung der Kohlenstoffatome eine innigere ist, und mit mehr wie einer Verwandtschaftseinheit erfolgt.

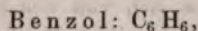
Sie enth
ten verdi
tete Kohl
stoffkern

Isomeren der aromatischen Verbindungen sind ausserordentlich reich.

So wie bei der grossen Classe der Fettkörper sind auch bei den aromatischen Verbindungen Isomerien in grosser Zahl bereits nachgewiesen, aber in noch viel grösserer durch die Theorie angedeutet. Bei keiner anderen Classe organischer Verbindungen ist die Zahl der Isomerien eine nur annähernd gleich grosse, und ist es daher hier gerade unabweisbar, zur Deutung der Constitution auf die Elemente selbst zurückzugehen.

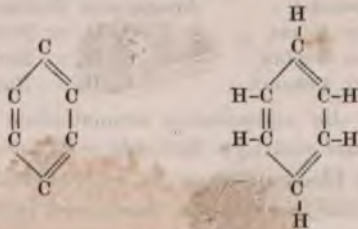
Theorie von Kekulé.

Von den Theorien, welche zur Deutung der Constitution der aromatischen Verbindungen aufgestellt wurden, ist keine zu so allgemeiner Geltung gelangt, wie die von Kekulé entwickelte. So gewagt dieselbe auch an und für sich betrachtet, erscheinen mochte, so ist es doch im hohen Grade bemerkenswerth, dass die beträchtlichen Fortschritte in der Kenntniss der aromatischen Verbindungen seit ihrer Aufstellung sie bis heute nicht wesentlich zu erschüttern vermochten. Wir folgen dieser Theorie daher auch in den nachstehenden Betrachtungen. Alle aromatischen Verbindungen lassen sich sehr übersichtlich darstellen und ungezwungen deuten, wenn man mit Kekulé in ihnen einen gemeinschaftlichen verdichteten Kohlenstoffkern annimmt. Dieser Kern ist im



leitet die aromatischen Verbindungen in Benzol ab.

einem gesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe des leichten Steinkohlentheeröles enthalten. In diesem Kohlenwasserstoffe wären von den 24 Valenzen der 6 Atome Kohlenstoff 18 zur gegenseitigen Bindung verbraucht und die übrigen 6 durch Wasserstoff gesättigt. Am wahrscheinlichsten ist nun die Annahme, dass an jedem Kohlenstoffatome sich ein Wasserstoffatom angelagert findet; unter dieser Voraussetzung kann man annehmen, dass die Bindung der 6 Kohlenstoffatome alternirend durch je eine und durch je zwei Valenzen erfolge, und dadurch ein in sich geschlossener Ring entstehe (Benzolring), wo dann der Kohlenstoffkern des Benzols und das Benzol selbst nachstehende graphische Gestalt gewinnen:



Alle aromatischen Verbindungen können unter diesen Voraussetzungen durch Vertretung der 6 Wasserstoffatome des Benzols durch andere Elementaratome oder durch Atomgruppen, oder endlich durch Vereinigung mehrerer Benzolkerne abgeleitet werden.

Die aromatischen Verbindungen lassen sich zweckmässig in drei Gruppen bringen. Diese Gruppen sind:

- I. Derivate des Benzols und der ihm homologen Kohlenwasserstoffe.
- II. Derivate von Kohlenwasserstoffen, welche ohne dem Benzol homolog zu sein, ebenfalls als substituirte Benzole aufzufassen sind.
- III. Aromatische Verbindungen, in welchen zwei oder mehrere Benzolgruppen so mit einander verkettet sind, dass sie gewisse Kohlenstoffatome gemeinsam besitzen.

Die ziemlich willkürliche Bezeichnung: aromatische Verbindungen rührt davon her, weil viele davon durch aromatische Gerüche ausgezeichnet sind. Einige davon sind Producte des Lebensprocesses von Pflanzen und Thieren. Zahlreiche aromatische Verbindungen werden aber bei der trockenen Destillation organischer Stoffe, namentlich aber auch des Holzes und der fossilen Kohlen gebildet, und sind daher in dem bei der Leuchtgasfabrikation als Nebenproduct abfallenden Steinkohlentheeröle besonders reichlich enthalten.

Erste Gruppe.

Derivate des Benzols und der ihm homologen Kohlenwasserstoffe.

Legt man der Betrachtung des Benzols die Kekulé'sche Ringformel zu Grunde, so ergibt sich nach den uns von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe her geläufigen Prämissen bereits die Möglichkeit zahlreicher Derivate.

Allgemeine Betrachtungen.

1. Die Wasserstoffatome des Benzols können durch Chlor, Brom, Jod und Fluor ersetzt werden: Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorsubstitutionsderivate des Benzols.

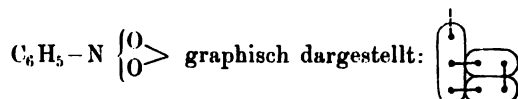
Systematik der Benzolderivate.

2. Die Wasserstoffatome des Benzols sind durch den Wasserrest OH, Hydroxyl, substituierbar. Für jedes austretende Wasserstoffatom kann ein zweiwerthiges Sauerstoffatom in den Benzolkern eintreten, welches dann aber nur mit einer seiner beiden Valenzen an das Kohlenstoffatom gebunden, ein Wasserstoffatom mit in das Molecül einführt: Oxybenzole oder Phenole.

3. In ganz analoger Weise kann der Wasserstoff des Benzols durch den Schwefelwasserstoffrest SH ersetzt werden; oder es können wohl auch zwei Benzolreste durch ein zweiwerthiges Schwefelatom verankert werden: Sulfoderivate des Benzols.

4. Für jedes austretende Wasserstoffatom des Benzols kann sich der Schwefelsäurerest SO_3H , oder der Schwefligsäurerest SO_2H an den Benzolkern anlagern, und so eine Reihe von Derivaten entstehen: Sulfonsäuren des Benzols.

5. Sowie durch Chlor, Brom, Jod etc. müssen die Wasserstoffatome des Benzols auch durch Nitroyl: NO_2 , vertretbar sein und so Nitroderivate des Benzols gebildet werden. Die Art der Anlagerung der Atomgruppe NO_2 an den Benzolkern ist durch die Structur des Benzols bedingt. Da sich an jedem Kohlenstoffatom nur ein Wasserstoffatom befindet, so kann das dreiwerthige Stickstoffatom, sich an den Benzolkern anlagernd nur mit einer seiner Valenzen an den Kohlenstoff gebunden werden, und zwei zweiwerthige Sauerstoffatome derart in das Molecül einführen, dass die zwei noch freien Valenzen des Stickstoffatoms durch zwei von den vier Valenzen der beiden Sauerstoffatome gesättigt werden, die zwei weiteren Valenzen der Sauerstoffatome aber zu ihrer wechselseitigen Verlöthung verbraucht werden. Also:



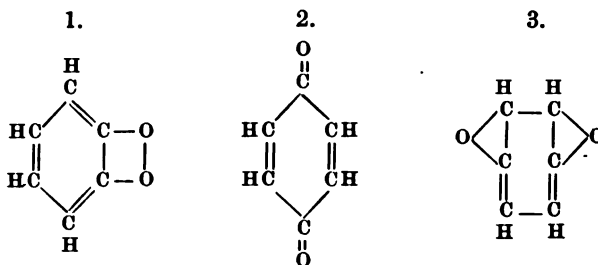
6. Wenn die Wasserstoffatome des Benzols durch den Ammoniakrest NH_2 (Amid) ersetzt werden, entstehen die Amidoderivate des Benzols. In ähnlicher Weise, durch Eintritt des Phosphorwasserstoffrestes PH_2 entstehen die aromatischen Phosphine.

7. Wenn ein vierwerthiges Kohlenstoffatom für ein Wasserstoffatom in das Benzol eintritt, so können die dann noch freien drei Valenzen des ersteren durch Wasserstoff gesättigt sein und so die Methylgruppe eintreten. Die sämmtlichen Wasserstoffatome des Benzols können auf diese Weise allmählich durch CH_3 (Methyl) substituirt werden und so die dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe entstehen. In ganz analoger Weise können aber auch andere einwerthige Alkoholradicale in den Benzolkern eingeführt werden, woraus Kohlenwasserstoffe hervorgehen, die ebenfalls als substituirte Benzole angesehen werden müssen. Durch ein vierwerthiges Kohlenstoffatom kann weiterhin die Atomgruppe CH_2OH , die Atomgruppe COH , die Carboxylgruppe COOH und die Gruppe CN eingeführt werden: Aromatische Alkohole, aromatische Aldehyde, aromatische Säuren, Cyan-derivate des Benzols. Oder es kann ein Carbonyl: CO'' zwei Benzolreste verankern, aromatische Ketone. Durch ein vierwerthiges Siliciumatom können endlich neben dem Silicium andere Elemente oder Atomgruppen in das Benzol eingeführt werden, und so Siliciumderivate des Benzols gebildet werden.

Neben diesen Derivaten sind aber noch zwei Reihen derselben zu erwähnen, nämlich die Chinone, die Azo- und die Diazoverbindungen. Ueber die Constitution dieser Benzolderivate machen sich verschiedene Anschauungen geltend.

8. Die Chinone leiten sich vom Benzol durch Vertretung zweier Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ab. Da aber unter Zu-

grundelegung des Kekulé'schen Benzolrings sich an jedem Kohlenstoffatome nur ein Wasserstoffatom angelagert findet, so bietet die Deutung der Vertretung zweier, dann natürlich zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen angehörender Wasserstoffatome durch zwei zweiwerthige Sauerstoffatome einige Schwierigkeit. Diese Schwierigkeit suchen einige Chemiker durch die Annahme zu umgehen, dass bei der Bildung der Chinone im Benzolringe selbst ein theilweiser Uebergang der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache stattfindet. Nachstehende drei Anschauungen über die relative Constitution der Chinone werden gegenwärtig hauptsächlich discutirt. 1. Die Bindung der Kohlenstoffatome im Benzolkerne ist unverändert. Zwei benachbarte Wasserstoffatome sind durch zwei Sauerstoffatome in der Art ersetzt, dass diese letzteren sich mit je zwei ihrer Valenzen selbst binden, die Gruppe O_2 demnach zweiwerthig erscheint. 2. Unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen geht der Benzolring in eine lockerere Bindung über, indem von den drei doppelten Bindungen desselben sich eine in die einfache verwandelt, und so zwei Kohlenstoffatome sich mit je einem Sauerstoffatome vereinigen können. 3. Eine doppelte Bindung des Benzolrings ist in der Art in die einfache übergegangen, dass an zwei Paaren von Kohlenstoffatomen je ein Atom Sauerstoff angelagert ist. Schematisch lassen sich diese drei Anschauungen am Besten durch untenstehende Figuren erläutern:

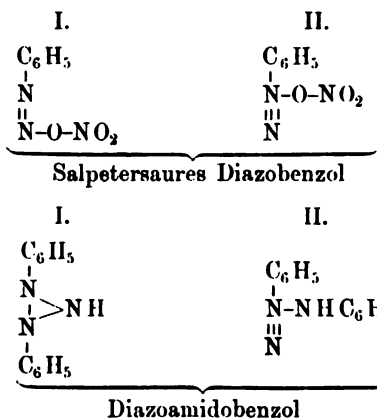


9. Durch gewisse Reactionen erhält man aus dem Benzol Derivate, in welchen zwei Benzolreste durch zwei dreiwerthige Stickstoffatome in der Weise verkettet sind, dass von jedem Stickstoffatome zwei Valenzen zur gegenseitigen Bindung verbraucht sind, während die dritte Valenz jedes Stickstoffatoms mit je einem Benzolreste in directer Bindung steht: Azoverbindungen; z. B. Azobenzol:

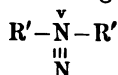


Man erhält diese Verbindungen durch Einwirkung reducirender Agentien, zunächst alkoholischer Kalilauge auf die Nitroderivate des Benzols, wie weiter unten näher erörtert wird.

Schwieriger zu deuten ist die Constitution der Diazoverbindungen, welche entstehen, wenn man die Amidoderivate des Benzols mit salpetriger Säure behandelt, wobei nicht wie bei den Amiden, Amidosäuren und Aminbasen der fetten Körper Stickstoff austritt, sondern der Stickstoff der salpetrigen Säure in die aromatische Verbindung eintritt, und so Diazoverbindungen erzeugt. Derartige Verbindungen sind das salpetersaure Diazobenzol: $C_6H_5N_2NO_3$, und Diazoamidobenzol: $C_{12}H_{11}N_3$. In diesen Verbindungen nehmen einige Chemiker nur dreiwertigen Stickstoff an, während andere die Anschauung vertreten, dass darin der Stickstoff zum Theil dreiwertig, zum Theil fünfwerthig fungirt. Die beiden Anschauungen erläutern nachstehende gegenüber gestellte Formeln:



Nach der unter II. angeführten Anschauung wären die Diazokörper als Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel:



aufzufassen.

10. Führt ein an den Benzolkern sich anlagerndes Kohlenstoffatom ein dreiwertiges Stickstoffatom in das Molecül ein, so resultiren die aromatischen Nitrile oder Phenylcyanide; ist es dagegen ein fünfwerthiges Stickstoffatom, welches ein vierwerthiges Kohlenstoffatom einführt, so erhält man die aromatischen Isonitrile oder Carbylamine (vgl. S. 421). Sowie Methyl, Aethyl u. s. w. lässt sich endlich der als einwerthiges Radical fungirende Benzolrest, C_6H_5' selbst (als Phenyl bezeichnet) in die Molecüle der Cyansäure und Isocyan-säure, der Sulfo-cyansäure und Isosulfo-cyansäure, in die Molecüle des Carbamides und der Carbaminsäure, des Sulfo-carbamides und der Sulfo-carbaminsäure einführen: man erhält so Cyanate und Isocyanate, Sulfo-cyanate und Isosulfo-cyanate des Phenyls (aromatische Senföle), aromatische Harnstoffe (Anilide) u. s. w.

Es bedarf schliesslich kaum noch der Erwähnung, dass in den Oxy-

den Sulfo-, den Amidoderivaten, den Nitroderivaten, den Sulfonsäuren etc. des Benzols die unersetzt gebliebenen Wasserstoffatome durch Chlor, durch andere Atome und Atomgruppen, als die im Molecüle bereits enthaltenen ebenfalls vertreten werden können. Ergiebt sich aus den vorstehenden Betrachtungen schon eine grosse Mannigfaltigkeit der Benzolderivate, so wächst ihre Anzahl geradezu ins Grosse durch die in der Structur des Benzols begründeten, von der Theorie vorauszusehenden Isomerien.

Es sind vorzugsweise zwei Verhältnisse, durch welche zahlreiche in der aromatischen Reihe nachgewiesene Isomerien ihre ungezwungenste Deutung finden: Deutung
der Iso-
merien.

1. Die relative Stellung der die Wasserstoffatome des Benzols substituierenden Atome oder Atomgruppen. Nimmt man an, dass die sechs Wasserstoffatome des Benzols, jedes derselben mit einem Kohlenstoffatome direct verbunden und symmetrisch gestellt, unter sich auch wirklich völlig gleichwerthig sind, und denkt man sich eines derselben durch Atome, oder Atomgruppen als Seitenketten: durch Chlor, Hydroxyl, Methyl, Carboxyl, den Rest der Schwefelsäure etc. ersetzt, so ist natürlich nur je ein derartiges Substitutionsderivat theoretisch möglich; dasselbe gilt für die fünffach substituirten Benzole, in welchen das unersetzte Wasserstoffatom zu den substituirten stets die gleiche Stellung einnimmt. Sind es dagegen zwei Wasserstoffatome, die substituiert werden, so erscheinen bereits drei Isomerien theoretisch möglich: a. Es werden zwei benachbarte Wasserstoffatome substituiert; b. es werden die Wasserstoffatome von zwei Kohlenstoffatomen ersetzt, die durch eine Gruppe CH von einander getrennt sind; c. es werden die Wasserstoffe von zwei Kohlenstoffatomen ersetzt, die durch zwei Gruppen CH von einander getrennt sind, oder was dasselbe ist, zwischen denen sich zwei unersetzte Wasserstoffatome befinden. Diese Verhältnisse werden am Uebersichtlichsten durch das nachfolgende, den Benzolring repräsentirende Sechseck erläutert, in welchem die sechs Ecken die sechs Wasserstoffatome andeuten, und die beistehenden Zahlen in leicht verständlicher Weise die Stellung der substituirten Wasserstoffatome anzuzeigen erlauben:



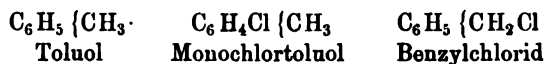
Hat man Grund, anzunehmen, dass in Disubstitutionsderivaten die substituirten Wasserstoffatome die Stellung 1, 2 oder 1, 6 (3, 4, 4, 5 etc.) einnehmen, so bezeichnet man diese Derivate als *Orthoderivate*. Nehmen sie die Stellung 1, 3; 2, 4; 1, 5 ein, so bezeichnet man sie als *Metaderivate*, und glaubt man ihnen die Stellung 1, 4; 2, 5; 3, 6 zuweisen zu sollen, so werden sie als *Paraderivate* bezeichnet.

Eine gleiche Betrachtung ergibt, dass durch die Ersetzung von drei Wasserstoffatomen durch drei gleiche Atome oder Atomgruppen ebenfalls drei isomere Derivate (1, 2, 3; 1, 2, 4; 1, 3, 5) entstehen können, und dass die Zahl der möglichen Isomerien in diesem Falle noch beträchtlich grösser wird, wenn die drei Atome oder Atomgruppen verschiedene sind. Bei vierfacher Substitution findet, wenn alle vier Wasserstoffatome durch dieselben Atome oder Atomgruppen ersetzt sind, dasselbe Verhältniss statt wie bei zweifacher. Sind es aber unter sich verschiedene Atome oder Atomgruppen, so wird die Zahl der möglichen Isomerien noch grösser wie im vorigen Falle.

Stellungs-
frage.

Die „Stellungsfrage“ der aromatischen Verbindungen wird gegenwärtig sehr eifrig discutirt; die Anschauungen der Chemiker gehen aber meist sehr weit auseinander, und wird für eine und dieselbe Verbindung oft ganz verschiedene Stellung der substituierenden Elemente oder Atomgruppen angenommen. Bei dieser unreifen Lage der Sache sehen wir in Nachstehendem von diesen Fragen ab und bemerken ausdrücklich, dass wenn wir einzelne Derivate als Ortho-, Meta- oder Paraderivate bezeichnen, wir nur den einmal gegebenen Bezeichnungen folgen, ohne damit die Stellung als endgültig nachgewiesene anerkennen zu wollen.

2. Bei den Homologen des Benzols: Kohlenwasserstoffen, welche durch Vertretung der Wasserstoffatome des Benzols durch Methyl, CH_3 , entstehen, werden Isomeriefälle auch dadurch bedingt, dass Wasserstoffatome des Benzolrestes selbst, oder Wasserstoff der Methyls, CH_3 , substituiert werden. So sind zwei Chloride der empirischen Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ bekannt: Monochlortoluol und Benzylchlorid. In ersterer Verbindung ist das Chloratom für ein Atom Wasserstoff des Benzolrestes C_6H_5 eingetreten; in letzterer substituiert es ein Wasserstoffatom der Methylgruppe CH_3 . Nachstehende Formel erläutert das Gesagte:



Beide Verbindungen sind vorzugsweise durch das Verhalten des in ihnen enthaltenen Chlors charakterisirt. Während im Monochlortoluol das Chlor ausserordentlich fest gebunden erscheint, sich durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen lässt, und des doppelten Austausches nur wenig fähig erscheint, verhält sich das Chlor im Benzylchlorid wie das Chlor eines Chlormetalls, und lässt sich mit Leichtigkeit aus der Verbindung ausscheiden.

Wir gehen nun zur Betrachtung des Benzols und seiner Derivate im Besonderen über, wobei wir uns aber bei der Ueberfülle derselben auf die wichtigeren beschränken werden.

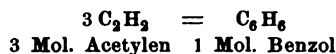
1. Benzolgruppe.

Benzol: C_6H_6 .

(Benzin, Benzon.)

Bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, dünnflüssiges Oel von 0.899 ^{Benzol.} specif. Gew. bei 0°, und angenehm gewürzhaftem Geruch; wird bei 0° C. fest, schmilzt wieder bei + 5° C. und siedet zwischen 81° und 82° C. Brennbar mit hellleuchtender russender Flamme, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Ist ein gutes Auflösungsmittel für flüchtige und fette Oele, Camphor, Kautschuk, Guttapercha. Auch Schwefel, Phosphor, Jod, Brom, sowie einige Alkaloide werden von Benzol in mehr oder minder erheblicher Menge gelöst.

Bildung. Das Benzol entsteht bei der trockenen Destillation zahlreicher Stoffe, — so der Steinkohlen, woher das Vorkommen geringer Mengen dampfförmigen Benzols im Leuchtgase herrührt —, und ist daher auch im leichten Steinkohlentheeröl enthalten. Das aus Steinkohlentheer dargestellte und in den Handel gebrachte Benzol ist aber noch sehr unrein. Benzol erhält man ferner bei der Zersetzung zahlreicher aromatischer Verbindungen, und wenn man Acetylgas durch schwach rothglühende Röhren streichen lässt:



Es ist dies demnach ein Fall von Polymerisirung.

Darstellung. Reines Benzol erhält man, wenn man 1 Thl. Benzoëssäure ^{Darstellung} mit 3 Thln. gelöchtem Kalk destillirt: $C_7H_6O_2 = C_6H_6 + CO_2$. Aus dem leichten Steinkohlentheer erhält man es, indem man das vorher mit Schwefelsäure gereinigte Oel der fractionirten Destillation unterwirft, und den zwischen + 80° bis + 85° übergelassenen Antheil für sich aufammelt. Man kühlt diesen Antheil auf — 5° bis — 10° ab, wobei die grösste Masse desselben erstarrt. Durch Pressen befreit man die Krystallmasse von dem Flüssigbleibenden, wiederholt dieses Verfahren, und rectificirt schliesslich.

Chlor-, Brom-, Jod- und Fluor-Substitutionsderivate
des Benzols.

Behandelt man mit etwas Jod vermishtes Benzol nicht zu lange ^{Chlor-, Brom-, Jod- und Fluor-derivate d. Benzols.} mit Chlorgas und rectificirt über Aetzkali, so erhält man

Monochlorbenzol: C_6H_5Cl , als eine stark lichtbrechende, farblose, bei 136° siedende Flüssigkeit.

Es sind ausserdem zwei **Dichlorbenzole**: $C_6H_4Cl_2$, zwei **Trichlorbenzole**: $C_6H_3Cl_3$, zwei **Tetrachlorbenzole**: $C_6H_2Cl_4$, **Pentachlorbenzol**: C_6HCl_5 , und **Perchlorbenzol**: C_6Cl_6 , dargestellt.

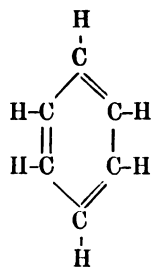
Die Brom- und Jodsubstitutionsprodukte des Benzols verhalten sich den Chlorderivaten durchaus ähnlich. Es sind **Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentabrombenzole** und **Mono-, Di- und Trijodbenzol**, ausserdem noch **Fluorbenzol**, C_6H_5Fl , dargestellt. Von den Dibrombenzolen kennt man alle drei theoretisch möglichen Isomeren: ein festes und zwei flüssige.

Additionsproducte.

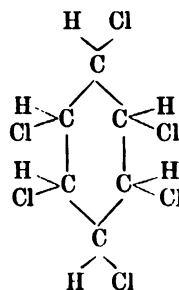
Behandelt man Benzol mit überschüssigem Chlor oder Brom im directen Sonnenlichte, so erhält man sogenannte **Additionsproducte**, in welchen die doppelte Bindung des Benzolringes in die einfache übergegangen ist:

Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, und **Benzolhexabromid**, $C_6H_6Br_6$. Beide Verbindungen sind krystallisirbar und leicht zersetzbar.

Additionsproducte entstehen bei Einwirkung von überschüssigem Chlor etc., im Sonnenlichte oder



Benzol



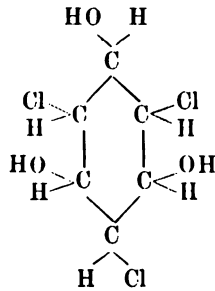
Benzolhexachlorid

von unterchloriger Säure.

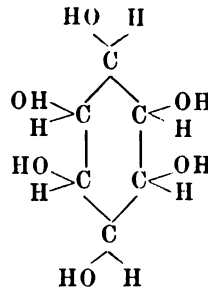
In ähnlicher Weise wie Chlor, wirkt unterchlorige Säure auf Benzol ein. Behandelt man es mit wässriger unterchloriger Säure, so erhält man nach der Gleichung: $C_6H_6 + 3ClHO = C_6H_3Cl_3O_3$:

Benzoltrichlorhydrin.

Unterchlorigsäurebenzol oder **Benzoltrichlorhydrin**, $C_6H_3Cl_3(OH)_3$, bei $+10^\circ$ schon schmelzende Krystallblättchen, die bei der Behandlung mit Alkalien durch Austausch der drei Chloratome gegen eben so viel Hydroxyle in Phenose, $C_6H_3(OH)_6 = C_6H_3O_6$, demnach in einen Körper von der Zusammensetzung des Traubenzuckers übergehen. Auch hier nimmt man den Uebergang der doppelten in die einfache Bindung der Kohlenstoffatome an:



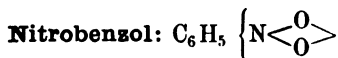
Unterchlorigsäurebenzol



Phenose

Wir werden weiter unten noch andere Thatsachen kennen lernen, welche dazu nöthigen, einen unter gewissen Umständen eintretenden Uebergang der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome des Benzols in die einfache anzunehmen.

Nitroderivate des Benzols.



Nitrobenz

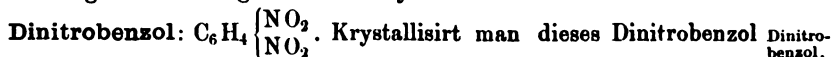
Gelbliche, ölige Flüssigkeit von 1.2 specif. Gewicht, bei $-3^{\circ}C$. krystallinisch erstarrend, und bei $213^{\circ}C$. siedend. Der Geruch dieses Körpers ist sehr ähnlich dem des Bittermandelöls. Es schmeckt süß, ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Wird erhalten, wenn Benzol allmählich in kalt gehaltene concentrirte Salpetersäure eingetragen wird.

Mehr oder weniger reines Nitrobenzol wird gegenwärtig in den Parfümerien vielfach statt des Bittermandelöls angewendet und zu diesem Behufe aus Benzol gewonnen, wie man selbes aus Steinkohlentheer erhält. Dieser Parfüm wird unter dem Namen künstliches Bittermandelöl, oder *Essence de Mirbane* in den Handel gebracht.

kommt als
Parfüm in
den Handt

Kocht man Nitrobenzol mit Salpetersäure, oder behandelt man Benzol mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, so erhält man ein in gelblichen langen Nadeln krystallisirendes

Dinitro-
benzol.

aus Alkohol um, so bleiben in der Mutterlauge die übrigen zwei theoretisch möglichen isomeren Dinitrobenzole; das eine scheidet sich nach längerem Stehen der Mutterlauge in fast farblosen Nadeln ab; das andere muss durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigt und auf einen constanten Schmelzpunkt gebracht werden.

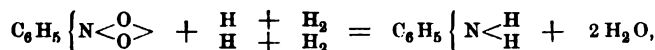
Durch Einwirkung von Salpetersäure oder von Salpetersäureschwefelsäure auf die Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate des Benzols wurden dargestellt:

Nitrochlorbenzol: $C_6H_4Cl \{ \text{NO}_2$, und zwar die drei möglichen iso-

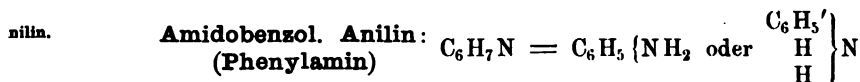
meren Modificationen (*Ortho*-, *Meta*- und *Paranitrochlorbenzol*), Nitrobrombenzol, ebenfalls alle drei nach der Theorie möglichen Modificationen, zwei Modificationen des Nitroiodbenzols, sodann ein Dinitrochlorbenzol: $C_6H_3Cl(NO_2)_2$, und ein Tinitrochlorbenzol: $C_6H_2Cl(NO_2)_3$.

Amidoderivate des Benzols.

Wenn man Nitrobenzol mit Reductionsmitteln, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Zink und Salzsäure, Eisenfeile und Essigsäure, überhaupt mit Wasserstoff *in statu nascendi* behandelt, so wird der Sauerstoff der Gruppe $N\langle\begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}\rangle$ durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt und man erhält nach der Formelgleichung: $C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_7N + 2H_2O$ schematisch:



das Amidoderivat:



Farblose, aber bald nachdunkelnde Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, an der Luft allmählich verharzend. Schmeckt brennend, siedet bei $184.5^\circ C$. und ist etwas schwerer wie Wasser (specif. Gewicht 1.036). In Wasser ist das Anilin wenig löslich, leicht aber in Weingeist und Aether; seine Lösungen reagiren schwach alkalisch. Die kleinste Menge Anilin bewirkt in einer Auflösung von Chlorkalk eine schöne purpurviolette Färbung, die aber bald in ein schmutziges Violett übergeht. Chromsaures Kalium und Schwefelsäure rufen eine erst rothe, dann prachtvoll blaue Färbung hervor.

Das Anilin verhält sich wie eine organische Base und kann seiner Zusammensetzung nach auch als die Amidbase des Radicals: C_6H_5 , Phenyl betrachtet und als Phenylamin bezeichnet werden. Mit Säuren vereinigt es sich zu wohlcharakterisirten, leicht krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen, auch fällt es mehrere Metalloxyde aus ihren Lösungen.

Chlorwasserstoffsäures Anilin in feinen sublimirbaren Nadeln krystallisirend, giebt mit Platinchlorid eine gelbe Doppelverbindung von Anilin-Platinchlorid.

Auch mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das Anilin zu einer leicht krystallisirbaren Doppelverbindung.

des Bildung und Darstellung. Das Anilin bildet sich auf sehr mannigfache Weise. Ausser durch die oben bereits aufgeführte Reduction

des Nitrobenzols erhält man es bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenol im zugeschmolzenen Rohre, bei der trockenen Destillation des Indigos, und bei der Destillation dieses Stoffes und einiger seiner Derivate mit Kalilauge. Auch bei der trockenen Destillation der Steinkohlen bildet sich Anilin, woraus sich sein Vorkommen im Steinkohlentheer erklärt.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Anilins benutzt man Nitrobenzol als Ausgangspunkt. Man stellt dieses aus dem Benzol des Steinkohlentheeröls dar, und erhitzt 1 Thl. desselben mit 1 Thl. concentrirter Essigsäure und 1·2 Thln. Eisenfeile. Darstellung

Kaum hat eine andere organische Verbindung zur Ausbildung der organischen Chemie in annähernd gleichem Grade beigetragen, wie das Anilin. Durch die Leichtigkeit, mit der sich der Wasserstoff im Anilin durch Chlor, Brom und Jod und durch Nitroyl, NO_2 , ersetzen lässt, sowie durch die scharfe Individualität dieser Substitutionsderivate hat die Lehre von der Substitution in dem Anilin ein reichhaltiges Beweismaterial gefunden. Aber auch die Uebertragbarkeit organischer Radicale in das Molecül des Ammoniaks und Ammoniums: der Ausgangspunkt für die neuere Typentheorie, ist durch das Verhalten des Anilins auf das Schlagendste nachgewiesen. Indem man die Jodide der Alkoholradicale $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1$ auf Anilin einwirken lässt, erhält man eine Reihe von Imid- und Nitril-, endlich von Ammoniumbasen (Methylanilin, Aethylanilin, Amylanilin, Methyläthylanilin, Diäthylanilin, Aethylamylianilin, Methyläthylamyliumphenyliumhydroxyd u. s. w.). Lässt man auf Anilin salzsaures Anilin einwirken, so erhält man Diphenylamin: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HN}$; ebenso ist ein Triphenylamin: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, dargestellt. Andererseits lässt sich der Wasserstoff im Anilin auch durch Säureradiale vertreten, und es resultiren so Verbindungen, welche als secundäre Amide der betreffenden Säuren betrachtet werden können; sie werden als Anilide bezeichnet und entstehen zuweilen beim Erhitzen der Anilinsalze, die unter Wasseraustritt in die betreffenden Anilide übergehen. Da die Anzahl aller dieser Anilinderivate eine ausserordentlich grosse ist, so erwähnen wir nur einige derselben. Wichtigkeit des Anilins für die Lehre der Substitution.

Von Monochloranilin: $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\{\text{NH}_2$, sind drei isomere Modificationen dargestellt; weiterhin kennt man Di-, Tri- und Tetrachloranilin, drei Monobromaniline, ein Di- und Tribromanilin, ein Monojodanilin. Durch den Eintritt der Salzbildner werden die basischen Eigenschaften des Anilins abgeschwächt. Trichlor- und Tribromanilin verbinden sich nicht mehr mit Säuren. Substituirte Aniline und Anilide.

Weiterhin sind dargestellt zwei Mononitroaniline: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\{\text{NH}_2$, Di- und Trinitroanilin.

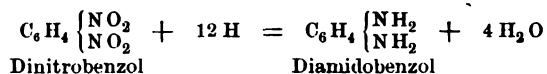
Von Aniliden und analogen Verbindungen zählen wir auf:

Acetanilid: $\text{C}_6\text{H}_5\{\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O}$. Durch Erhitzen von Eisessig und Anilin direct darstellbar. Krystallisirbar und beim Behandeln mit Natronlauge in Essigsäure und Anilin zerfallend. Acetanilid

Oxanilid: $\begin{matrix} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, beim Erhitzen des oxalsauren Anilins auf 160° bis 170° gebildete sublimirbare Krystalle.

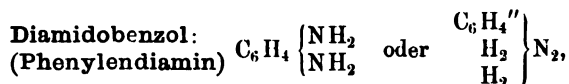
Von den sogenannten Anilinfarbstoffen wird weiter unten die Rede sein.

Behandelt man die drei isomeren Dinitrobenzole mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so bilden sich nach der Formelgleichung:



drei isomere Modificationen von

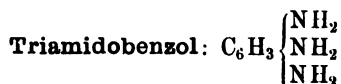
Diamido-
benzol.



welche sämmtlich krystallisiren. Bei der Behandlung mit Schwefelammonium entstehen drei isomere Nitraniline: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{NH}_2$, welche letztere übrigens auch auf anderen Wegen erhalten werden.

Auch ein

Triamido-
benzol.

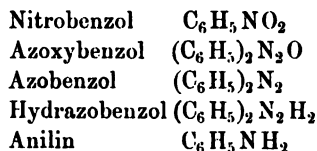


ist dargestellt und zwar durch trockene Destillation von Triamidobenzoësäure und durch Reduction von Dinitroamidobenzol mit Zinn und Salzsäure. Dunkelrothe strahlig krystallinische Masse, leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Liefert mit Säuren krystallisirbare Salze.

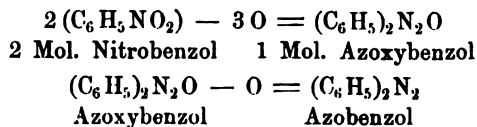
Azo- und Diazoderivate des Benzols.

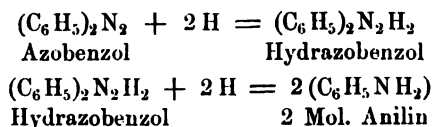
Azoderi-
vate des
Benzols.

Azoderivate. Unter der Einwirkung gewisser reducirender Agentien auf Nitrobenzol zunächst der alkoholischen Kalilauge, entstehen Verbindungen, welche als Zwischenglieder der Reduction des Nitrobenzols zu Anilin zu betrachten sind. Man bezeichnet sie als Azoderivate des Benzols. Ihre Beziehung zum Nitrobenzol einer- und zum Anilin andererseits erläutern nachstehende Formeln:



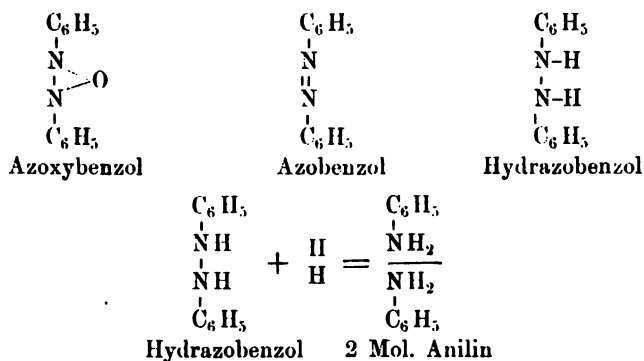
Die Bildungsweisen dieser theoretisch interessanten Verbindungen ergeben sich aus folgenden Formelgleichungen:





Es werden daher zunächst zwei Molecülen Nitrobenzol drei Atome Sauerstoff entzogen und es entsteht dadurch ein Molecül Azoxybenzol. Dieses verliert abermals ein Atom Sauerstoff und geht dadurch in Azobenzol über. Bei fortgesetzter Einwirkung des Reduktionsmittels nimmt dieses zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in Hydrazobenzol, welches sich durch Eintritt von zwei Atomen Wasserstoff in zwei Molecüle Anilin spaltet.

Die Azoderivate des Benzols enthalten daher zwei Benzolreste C_6H_5 durch dreiwertigen Stickstoff verankert und zwar wahrscheinlich in folgender Weise:



Azoxybenzol: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$, lange gelbe, bei $+ 36^\circ$ schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, liefert es Anilin und Azobenzol.

Azobenzol: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$, grosse rothe, bei 66.5° schmelzende Krystalle. Bei 293° unzersetzt destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hydrazobenzol: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$, bei 131° schmelzende, tafelförmige Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin.

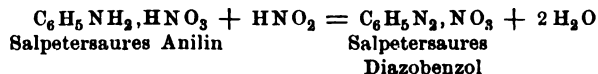
Hierher gehört auch:

Amidoazobenzol (Amidodiphenylimid): $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht durch Reduction von Nitro-Azobenzol mit Schwefelammonium, aber auch durch moleculare Umlagerung aus dem isomeren Diazoamidobenzol, wenn man letzteres mit Alkohol und einer geringen Menge eines Anilinsalzes stehen lässt. Gelbe rhombische Prismen, bei 127.4° schmelzend, nahezu unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen. Ist der Haupt-

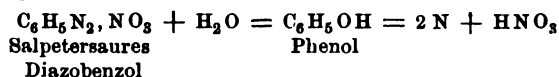
Anilingelb. bestandtheil des Anilingelbs: eines in den Handel kommenden Farbstoffes:

Diazoderivate des Benzols. Wenn man die Amidoderivate des Benzols (z. B. Anilin) mit salpetriger Säure behandelt, so tritt zunächst keine Entwicklung von Stickgas ein wie bei der gleichen Behandlung der Aminbasen, Amide und Amidosäuren der fetten Körper, sondern der Stickstoff der salpetrigen Säure selbst tritt in die aromatische Verbindung ein, und erzeugt so die sogenannten Diazoverbindungen.

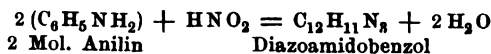
Salpetersaures Diazobenzol: $C_6H_5N_2NO_3$. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Amidobenzol nach der Gleichung:



Lange farblose, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig, in Aether unlösliche Nadeln. Explodirt durch Erhitzen und durch Schlag mit grosser Heftigkeit. Mit Wasser gekocht, zerfällt es in Phenol, Stickstoffgas und Salpetersäure:



Diazoamidobenzol: $C_{12}H_{11}N_3$, bildet sich, wenn in eine alkoholische Lösung von Anilin salpetrigsäures Gas eingeleitet wird, nach der Gleichung:



Goldgelbe glänzende, blättrige Krystalle, bei 91° schmelzend und bei stärkerem Erhitzen verpuffend. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol. Salpetersäure-haltige salpetrige Säure führt es in salpetersaures Diazobenzol über, concentrirte Salzsäure in Anilin, Phenol und Stickgas:



Von weiteren Diazoverbindungen erwähnen wir:

Diazoderivate des Benzols. **Diazobenzol-Kali:** $C_6H_5N_2OK$, **Diazobenzolsilberoxyd:** $C_6H_5N_2OAg$, beide Verbindungen sehr explosiv, **schwefelsaures Diazobenzol:** $C_6H_5N_2HSO_4$, **Diazobenzolimid:** $C_6H_5N_3$, und **Diazobenzolbromid:** $C_6H_5N_2Br$.

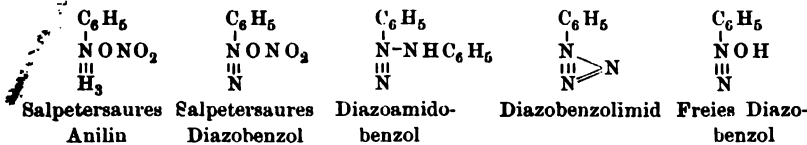
Behandelt man Diazobenzolkali mit Essigsäure, so erhält man das freie

Diazobenzol, wahrscheinlich $C_6H_5N_2OH$, als ein dickes, gelbes, wenig beständiges Oel.

Die Diazoverbindungen sind dadurch besonders wichtig, weil sie

sehr leicht in Phenole übergehen. Man kann daher von den aromatischen Kohlenwasserstoffen zu den Phenolen gelangen. Man verwandelt die Kohlenwasserstoffe in Nitro-, diese durch reducirende Agentien in Amido-, diese in Diazoderivate und kocht die letzteren mit Wasser.

Ueber die immerhin noch nicht endgültig festgestellte Constitution der Diazoverbindungen vergl. S. 482. Ihre wechselseitigen Beziehungen und Umsetzungen finden aber ihre ungezwungenste Erklärung, wenn man sie als Ammoniumderivate eines Ammoniums betrachtet, in welchem drei Atome Wasserstoff durch ein dreiwertiges Stickstoffatom substituirt sind, wie folgende Uebersicht klar macht:



Sulfonsäuren des Benzols.

Ein Schwefelatom, ein Wasserstoffatom des Benzols substituierend, kann zwei Sauerstoffatome und ein Wasserstoffatom: SO_2H (Rest der schwefligen Säure), — drei Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom: SO_3H (Rest der Schwefelsäure), — oder es kann zwei Sauerstoffatome, aber kein Wasserstoffatom: SO_2 (Schwefelsäureradical) in das Molecül einführen, und es entstehen so nachstehende Verbindungen:

Benzolmonosulfonsäure: $\text{C}_6\text{H}_5\{\text{SO}_3\text{H}$, bildet sich bei directer Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzol und krystallisirt in farblosen an der Luft zerfliesslichen Täfelchen. Ihre Salze sind sehr beständig und ebenfalls krystallisirbar. Benzolmonosulfonsäure.

Das Chlorid dieser Säure scheidet sich ab, wenn man benzolmonosulfonsaures Natrium mit Phosphorchlorid erwärmt, und das Gemenge in Wasser schüttet. Farbloses, bei 246° unter partieller Zersetzung siedendes Oel, unter 0° krystallinisch erstarrend. Es sind Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro- und Amidosubstitutionsderivate dieser Säure dargestellt.

Benzoldisulfonsäure: $\text{C}_6\text{H}_4\{\text{SO}_3\text{H}$, entsteht bei der Behandlung von Benzolmonosulfonsäure oder Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure. Krystallinische sehr zerfliessliche Masse. Das Baryumsalz ist leicht löslich und krystallisirbar. Auch das Chlorid dieser Säure ist dargestellt. Benzoldisulfonsäure.

Benzolschweflige Säure (Benzolsulfinsäure): $\text{C}_6\text{H}_5\{\text{SO}_2\text{H}$. Das Natriumsalz dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Benzolsulfonchlorid (s. oben). Benzolschweflige Säure.

säure scheidet daraus die freie Säure ab. Grosse glasglänzende, prismatische Krystalle in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Geht an der Luft in Benzolsulfonsäure über. Liefert wohlcharakterisirte Salze.

Sulfobenzid. **Phenyloxysulfid. sulfobenzid:** $C_6H_5-SO_2-C_6H_5$, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol, und stellt farblose, rhombische, bei 128° schmelzende, in höherer Temperatur sublimirende Krystalle dar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Phenyloxydisulfid. **Phenyloxydisulfid:** $C_6H_5-S_2O_2-C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen der benzolschwefligen Säure mit Wasser auf 130° . Lange, glänzende, bei 36° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

Oxysulfobenzid. **Oxysulfobenzid:** $C_6H_4(OH)-SO_2-OHC_6H_4$, bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenol bei 190° . Verhält sich äusserlich der vorerwähnten Verbindung ähnlich. Farblose Nadeln, löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. Beide Hydroxylwasserstoffe sind durch Alkoholradicale ersetzbar; wie es scheint, nur einer aber durch Metalle.

Hydroxylderivate des Benzols.

Oxybenzole. Phenole.

Allgemeines darüber. Wenn im Benzol ein Atom Wasserstoff durch den Wasserrest OH ersetzt wird, so resultirt eine Verbindung, welche zum Benzol in derselben Beziehung steht, wie die einwerthigen Alkohole der Sumpfgasreihe zu ihren gesättigten Kohlenwasserstoffen; der mit dem Hydroxyl verbundene Rest des Benzols erscheint als einwerthiges Alkoholradical (Phenyl). In der That verhält sich der Wasserstoff in den Hydroxylderivaten des Benzols jenem der eigentlichen Alkohole vielfach ähnlich. Er wird schwierig durch Metalle vertreten, und wenn durch Alkalimetalle ersetzt, sind die resultirenden Verbindungen, ähnlich den analogen der eigentlichen Alkohole (Kaliumäthylat etc.), sehr unbeständig. Leicht aber erfolgt seine Substitution durch Alkohol- und durch Säureradical, und es entstehen so den Aethern und Estern der Alkohole analoge Derivate. Von den eigentlichen Alkoholen unterscheiden sich aber die Phenole vorzugsweise durch ihr Verhalten bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien. An und für sich schon viel schwieriger oxydirbar wie die eigentlichen Alkohole, liefern sie bei der Oxydation weder Aldehyde, noch eigenthümliche Säuren, wie dieses die Structur des Benzolringes voraussehen lässt, welche eine Ver-

Liefern bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien weder Aldehyde noch eigenthümliche Säuren, wie dieses die Structur des Benzolringes voraussehen lässt, welche eine Ver-

tretenung zweier einem Kohlenstoff angehörigen Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom unmöglich erscheinen lässt.

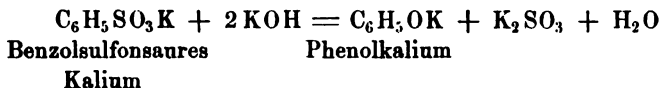
Theoretisch ist die Vertretung sämtlicher Wasserstoffatome des Benzols durch 6 Hydroxyle möglich. Bis jetzt kennt man aber nur solche Phenole, in welchen 1, 2 und 3 Wasserstoffatome des Benzols durch Hydroxyl ersetzt sind. Sowie im Benzol selbst sind endlich auch in den Phenolen die Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Chlor, Brom und Jod, NO_2 , NH_2 etc., vertretbar; es kehren bei ihnen alle Derivate des Benzols als secundäre Derivate wieder.

Die Phenole liefern unter der Einwirkung verschiedener Agentien, dagegen unter der Einwirkung verschiedener Agentien technisch verwertbare Farbstoffe. Bildungsweisen. so namentlich unter jener der Aldehyde, eine grosse Anzahl von Farbstoffen, die technischer Verwerthung fähig sind.

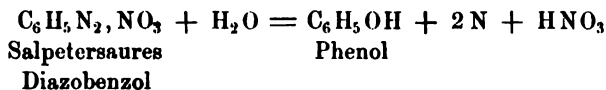
Die wichtigeren allgemeinen Bildungsweisen der Phenole sind nachstehende:

1. Trockene Destillation gewisser Harze, des Holzes, der Steinkohlen (daher ihr Vorkommen im Steinkohlentheeröl) und gewisser aromatischer Säuren.

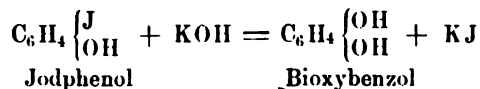
2. Man verwandelt die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Sulfonsäuren, und schmilzt die Salze dieser Säuren mit Aetzkali zusammen, wobei schwefligsaures Salz und die Kaliumverbindung des Phenols entstehen, aus welcher durch eine Säure das Letztere abgeschieden wird:



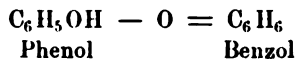
3. Man verwandelt die Amidoderivate des Benzols und anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Diazoderivate, und zersetzt letztere durch Wasser. So liefert Anilin bei der Behandlung mit salpetriger Säure Diazoamidobenzol (vergl. S. 492); dieses geht bei weiterer Einwirkung der salpetrigen Säure in Diazobenzol über, und dieses mit Wasser gekocht, liefert Phenol:



4. Behandlung der Chlor-, Brom- und Jodphenole mit schmelzendem Kali:



Beim Erhitzen mit Zinkstaub verlieren die Phenole ihren sämtlichen Sauerstoff und gehen in Benzol über:



Monoxybenzol: C₆H₅(OH).

Syn. Phenol. Phenylalkohol. Carbonsäure.

Eigenschaften.

Farblose glänzende Nadeln, die bei 37·5° C. schmelzen und bei 182 bis 183° C. sieden; an der Luft zerfließt es, wenn nicht vollkommen rein, zu einer röthlichen Flüssigkeit. Es riecht eigenthümlich durchdringend, schmeckt brennend und wirkt ätzend: die Haut macht es weiss und verändert sie. Es ist schwerer als Wasser, darin nur wenig löslich, in Alkohol, Aether und Essigsäure aber sehr leicht löslich. Für Pflanzen und für Thiere ist es ein heftiges Gift, wirkt aber fäulnisswidrig auf Fleisch und andere thierische Stoffe, indem es sich mit den fäulnissfähigen Substanzen chemisch zu verbinden, oder die Fäulnisskeime zu tödten scheint. Es findet daher als Conservations- und Desinfectionsmittel eine ausgedehnte Anwendung. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspann färbt es dunkelblau, und wird durch Eisenoxydsalze vorübergehend violettblau gefärbt.

Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Diphenyl; bei der Oxydation mit Chromsäure Chinon und Phenochinon.

Vorkommen
u. Bildungs-
weisen.

Das Phenol ist in kleiner Menge im Castoreum, sowie im Kuhharn und dem Harn anderer Thiere (wohl durch Zersetzung desselben entstanden) aufgefunden. In reichlicher Menge bildet es sich bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, und wird gegenwärtig im Grossen aus Steinkohlentheer dargestellt, unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht, welches aber von dem aus Buchenholztheer dargestellten ächten Kreosot wesentlich verschieden ist. Es bildet sich ferner beim Schmelzen von acetylschwefelsaurem Kalium mit Aetzkali; bei der trockenen Destillation der Salicylsäure mit Baryt, des Benzoëharzes, des Harzes von *Xanthorrhoea hastilis*, der Chinasäure, gewisser benzoësauren Salze und mehrerer anderer Stoffe.

Phenol-
derivate.

Der Wasserstoff des Hydroxyls des Phenols kann durch Kalium, durch Natrium, durch Blei, durch das Radical der Essigsäure, Phosphorsäure u. s. w., sowie durch Alkoholradicale, z. B. Methyl, vertreten werden und man erhält auf diese Weise Phenolkalium, Phenolnatrium, Phenolblei, essigsäures Phenol, phosphorsaures Phenol, Phenolphosphorsäuren, Phenolmethyläther u. s. w. Wir erwähnen von diesen Verbindungen näher nachstehende:

Phenol-
kalium.

Phenolkalium: C₆H₅(OK), erhält man durch Eintragen von Kalium in gelinde erwärmtes Phenol. Das Kalium löst sich unter Wasserstoffentwicklung, und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Farblose, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln.

Phenolmethyläther (Anisol): $C_6H_5(OCH_3)$, bildet sich bei der Destillation von Anissäure und Methylsalicylsäure mit Baryt; auf synthetischem Wege aber beim Erhitzen von Phenolkalium mit Methyljodid im zugeschmolzenen Rohre, oder bei der Destillation von Phenolkalium mit methylschwefelsaurem Kalium:

1. $C_6H_5(OK) + CH_3J = KJ + C_6H_5(OCH_3)$,
2. $C_6H_5(OK) + CH_3KSO_4 = K_2SO_4 + C_6H_5(OCH_3)$.

Farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0.991 specif. Gewicht bei 152° C. siedend. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Jodwasserstoff auf 130° erhitzt, liefert es Phenol und Jodmethyl.

Phenol-Aethyläther (Anethol): $C_6H_5(OC_2H_5)$, auf analoge Weise dargestellt, bei 172° siedende Flüssigkeit.

Phenyläther (Phenyloxyd): $C_6H_5 > O$, bildet sich bei der Einwirkung von schwefelsaurem Diazobenzol auf überschüssiges Phenol, besser aber durch trockene Destillation des benzoësauren Kupfers. Weisse Masse von geraniumähnlichem Geruch, bei + 28° schmelzend, bei 246° siedend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Ausserordentlich beständig, und sich gegen Zinkstaub wie gegen Chromsäure indifferent verhaltend.

Substitutionsderivate des Phenols sind in grosser Anzahl dargestellt, so Chlor-, Brom- und Jodphenole, Nitrophenole, Amidophenole, Phenolsulfonsäuren etc., wobei zu bemerken ist, dass beim Phenol wegen der vorhandenen Hydroxylseitenkette bereits für die Monosubstitutionsderivate nach der Theorie drei isomere Modificationen möglich und meist auch dargestellt sind.

Von diesen Phenolsubstitutionsderivaten heben wir als von allgemeinerem Interesse heraus:

Trinitrophenol (Pikrinsäure): $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$.

Diese Verbindung bildet sich bei längerer Behandlung des Phenols mit Salpetersäure, wobei dasselbe zuerst in Nitro- und Dinitro- und schliesslich in Trinitrophenol übergeführt wird. Sie entsteht aber auch als ein sehr gewöhnliches Oxydationsproduct vieler anderer organischer Stoffe, durch Behandlung derselben mit Salpetersäure: so des Salicins, der Salicylsäure, des Indigos, der Seide, vieler Harze, z. B.: Aloë, Benzöharz, Perubalsam, Harz von *Xanthorrhoea hastilis* u. a. m.

Hellgelbe, glänzende Blättchen, die beim Erwärmen schmelzen, und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in kochendem; in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf, ebenso auch in Benzol, mit welchem es sich zu einer

wenig beständigen Verbindung vereinigt. Die Lösungen sind gelb, schmecken intensiv bitter, herbe und röthen Lackmus. Vorsichtig erhitzt, schmelzen die Krystalle bei 122.5° , bei raschem Erhitzen verpuffen sie. Verbindet sich mit vielen flüssigen und auch festen Kohlenwasserstoffen zu gut krystallisirenden Verbindungen, die zu ihrer Abcheidung aus Gemischen, und theilweise auch zu ihrer Erkennung dienen können.

färbt thierische Gewebe, wie Seide und Wolle, gelb, pflanzliche Fasern aber nicht, ist sehr giftig.

Pikrinsäure färbt thierische Stoffe, wie Seide und Wolle, gelb, und man hat sie aus diesem Grunde in der Färberei zum Färben von Seide und Thierwolle angewendet. Baumwolle und Leinenfaser nehmen die Farbe nicht an. Dieses Verhalten kann zur Unterscheidung von thierischen und pflanzlichen Geweben Anwendung finden. Eine Lösung von pikrinsauren löslichen Salzen mit Indigo versetzt, giebt eine schön grüne Farbe, die ebenfalls in der Technik angewandt wird (hauptsächlich zum Färben künstlicher Blumen). Für Thiere ist sie ein heftiges Gift und tödtet in kleinen Gaben Kaninchen schnell unter Convulsionen. In kleinen Gaben wurde sie auch als Heilmittel gegen Wechselfieber angewendet. Da sie übrigens giftig ist, so ist der Vorschlag, sie ihres bitteren Geschmacks wegen, dem Biere statt des Hopfens zuzusetzen, in sanitätpolizeilicher Hinsicht unzulässig.

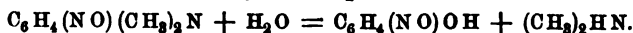
Pikrinsaure Salze.

Pikrinsaure Salze. Der Hydroxylwasserstoff des Trinitrophenols lässt sich sehr leicht durch Metalle ersetzen und liefert so salzähnliche Verbindungen. Die pikrinsauren Salze sind alle schön gefärbt, roth oder gelb, meistens krystallisirbar, stark glänzende Krystalle bildend. In Wasser sind sie grossentheils löslich, die Lösungen sind gelb, oder röthlich, und werden durch Zusatz von Indigo schön grün. Beim Erhitzen verpuffen sie zum Theil sehr heftig, einige auch schon durch Stoss oder Schlag. Das pikrinsaure Ammonium krystallisirt in glänzenden Säulen oder Schuppen von gelbröthlicher Farbe, die im Sonnenlichte schön irisiren, das pikrinsaure Kalium in glänzenden, gelben, vierseitigen Nadeln, die beim Erwärmen eine morgenrothe Farbe annehmen und beim Erhitzen, oder unter dem Schlage des Hammers verpuffen.

Nitrosophenol.

Nitrosophenol: $C_6H_4(NO)OH$.

Diese Verbindung: Phenol, in welchem ein Atom Wasserstoff durch NO ersetzt ist, erhält man, indem man salzsaures Dimethylanilin durch Behandlung mit salpetrigsaurem Amyl in salzsaures Nitrosodimethylanilin verwandelt, und dieses mit Natronlauge kocht, wobei es sich glatt in Nitrosophenol und Dimethylanilin spaltet:



Grosse bräunliche Krystalle, bei 120 bis 130° sich unter schwacher Verpuffung zersetzend, löslich in Wasser. Verwandelt sich durch oxydirende Agentien in Nitrophenol, durch Reduction in Amidophenol.

ro-
o-
ol.

Dinitroamidophenol (Pikraminsäure): $C_6H_3(NO_2)_2(NH_2)OH$.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von pikrinsaurem Ammonium, und durch Zersetzung des so erhaltenen

Ammoniumsalzes der Pikraminsäure erhält man die letztere in rothen, bei 165° schmelzenden, in Alkohol löslichen Nadeln. Giebt mit Basen rothe, meist gut krystallisirende Salze.

Pikrocyaminsäure (Phenylpurpursäure): $C_8H_5N_5O_6$.

Pikro-
cyamin-
säure.

Das Kaliumsalz dieser im freien Zustande nicht bekannten Säure: $C_8H_4KN_5O_6$, entsteht bei der Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure bei gelinder Wärme. Es bildet braunrothe Schuppen mit grünem Metallglanz und löst sich in Wasser und Alkohol mit intensiv rother Farbe. Verpufft beim Erhitzen mit starkem Knall. Das Ammoniumsalz hat die grösste Aehnlichkeit mit Murexid.

Salpetersaures Diazophenol: $C_6H_5N_2O, NO_3$, entsteht neben zwei Nitrophenolen (Ortho- und Metanitrophenol), wenn man die Dämpfe von salpetriger Säure auf eine kalt gehaltene ätherische Lösung von Phenol einwirken lässt. Bräunliche Krystallnadeln, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, sehr explosiv und beim Erhitzen wie Schiesspulver abbrennend.

Salpeter-
saurer Di-
zophenol.

Zweiwerthige Phenole. Bioxybenzole: $C_6H_6O_2 = C_6H_4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$.

Die Theorie lässt drei isomere Modificationen von Bioxybenzolen voraussehen: je nachdem die beiden Hydroxyle sich an benachbarten Kohlenstoffatomen (*Orthobioxybenzol*) angelagert finden, oder durch eine Gruppe CH (*Metabioxybenzol*), oder endlich durch zwei CH von einander getrennt sind (*Parabioxybenzol*). Drei isomere Modificationen sind in der That bekannt. Nämlich:

Hydrochinon,
Brenzkatechin,
Resorcin.

1. **Hydrochinon**. Entsteht bei der trockenen Destillation der Chinasäure und bei der Oxydation derselben durch Bleisuperoxyd; bei der Behandlung von Orthojodphenol mit schmelzendem Kalihydrat, sowie auch bei der Bildung von Phenoquinon (s. u.) aus Chinon und Phenol, und bei der Oxydation des Phenols durch Chromsäure; am Leichtesten aber bei der Einwirkung von schwefliger Säure oder von Jodwasserstoff auf Chinon (s. weiter unten).

Hydro-
chinon.

Farblose, glänzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirend. Verwandelt sich durch Oxyationsmittel leicht in Chinon. Der Wasserstoff des Hydrochinons lässt sich durch Kalium, durch Alkohol- und durch Säureradicale mehr oder weniger leicht ersetzen, und sind zahlreiche derartige Verbindungen dargestellt. Ausserdem sind Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlorhydrochinon, sämmtlich krystallisirbar, Dinitrohydrochinon, goldgelbe glänzende Blättchen, deren wässrige Lösung sich auf

Zusatz von Alkalien intensiv blau färbt, Hydrochinondisulfonsäure, $C_6H_2(SO_3H)_2 \begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix}$, und Dichlorhydrochinondisulfonsäure, $C_6Cl_2(SO_3H)_2 \begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix}$, bekannt. Die wässrige Lösung beider Sulfonsäuren wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Zu den Substitutionsderivaten des Hydrochinons zählt endlich

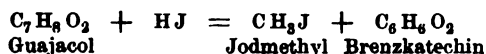
Thiochronsäure, $C_6(SO_3H)_4 \begin{Bmatrix} OH \\ OSO_3H \end{Bmatrix}$, deren Kaliumsalz, $C_6(SO_3K)_4 \begin{Bmatrix} OH \\ OSO_3K \end{Bmatrix}$, sich beim Eintragen von Tetrachlorchinon in eine wässrige Lösung von schwefligsaurem Kalium bildet.

2. Brenzkatechin (Oxyphensäure). Entsteht bei der trockenen Destillation mehrerer organischer Stoffe, so des Holzes (daher sein Vorkommen im Holzessig), mehrerer Gerbsäuren und Harze, bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Guajacol (s. unten), beim Erhitzen von Kohlehydraten mit Wasser unter starkem Drucke und bei ihrer Behandlung mit kaustischen Alkalien; beim Schmelzen von Metajodphenol oder Protocatechusäure mit Aetzkali und auf andere Weise mehr. Ist in geringer Menge im malabrischen Kino und im Saft der canadischen Rebe (*Ampelopsis hederacea*) enthalten.

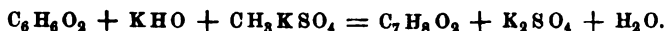
Farblose, rhombische Krystalle, die bei 102° C. schmelzen und bei 240° bis 245° sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; seine Lösungen reduciren Gold- und Silbersalze und scheiden aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul ab. Alkalische Lösungen derselben färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption dunkel. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung dunkelgrün, nach Zusatz sehr verdünnter Lösungen von Natriumbicarbonat geht die grüne Färbung in eine schön violette über. Mit Bleizucker liefert es einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von Brenzkatechinblei: $C_6H_4(O_2Pb)$.

Von den Derivaten des Brenzkatechins erwähnen wir den sauren Methylester desselben:

Guajacol: $C_7H_8O_2 = C_6H_4 \begin{Bmatrix} OCH_3 \\ OH \end{Bmatrix}$. Dieser Körper ist ein Bestandteil des Buchenholztheerkreosots und ein Product der trockenen Destillation des Guajakharzes. Stark lichtbrechendes, farbloses, aber an der Luft nachdunkelndes Liquidum von sehr mild aromatischem Geruch (an Perubalsam erinnernd). Sein specif. Gewicht ist 1.12; es siedet bei etwa 200°, ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Kalium liefert es zwei schön krystallisirende Verbindungen: $C_7H_7KO_2 + 2H_2O$ und $C_7H_7KO_2, C_7H_8O_2 + H_2O$. Die alkoholische Lösung des Guajacols wird durch Eisenchlorid grasgrün gefärbt. Silbersalze werden durch Guajacol rasch reducirt. Behandelt man es mit Jodwasserstoff, so zerfällt es in Brenzkatechin und Jodmethyl:



Man erhält es auf synthetischem Wege durch Erhitzen von Brenzkatechin, Kali und methylschwefelsaurem Kalium im zugeschmolzenen Rohre auf 160 bis 170°:



Diese Bildungsweise, sowie seine Spaltung in Brenzkatechin und Jodmethyl, lassen über die Structur des Guajacols keinen Zweifel.

Von weiteren Derivaten des Brenzkatechins führen wir an:

Brenzkatechindimethylester, durch Erhitzen von Guajacolum mit Methyljodid erhalten, Diacetylbrenzkatechin und Tetrabrombrenzkatechin.

3. Resorcin. Ist ein Zersetzungsproduct verschiedener Harze durch kaustisches Kali (*Galbanum, Gummi ammoniacum, Sagapenum, Acaroidharz, Asa foetida*); bildet sich ausserdem beim Schmelzen von Parachlor- oder Parabrombenzölsulfonsäure, von Parajodphenol und von Bromphenol mit Aetzkali; bei der trockenen Destillation von Brasilienholzextract und auf andere Weise mehr. Krystallisirt in Tafeln oder Säulen des triklinen Systems, die bei 102 bis 104° schmelzen und bei 265 bis 271° sieden; sublimirt aber schon in niedrigerer Temperatur. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und von süßem Geschmacke. Die Lösungen färben sich mit Eisenchlorid schwärzlichviolett, mit Chlorkalk ebenfalls violett, eine Spur davon mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure übergossen, löst sich darin mit orangegeborer Farbe auf, welche allmählich in Grünblau, Grün und endlich in ein prachtvolles Blau übergeht; erhitzt man auf 90 bis 100°, so geht die Farbe in Purpurroth über; beim Uebersättigen mit verdünnter Natronlauge wird diese Lösung schön carminroth und zeigt ausgezeichnete Fluorescenz.

Von Derivaten sind Diäthylresorcin, Diacetylresorcin, Tribromresorcin, Mononitroresorcin, Monoamidoresorcin, Triamidoresorcin, mehrere Diazoverbindungen und

Trinitroresorcin (Styphninsäure), $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$, dargestellt. Styphninsäure.

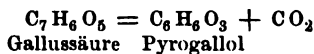
Blassgelbe, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbare, in Wasser schwer lösliche Krystallblättchen. Liefert krystallisirbare Salze, die mit grosser Heftigkeit verpuffen. Durch Behandlung des Kaliumsalzes mit Cyankalium bildet sich eine als Resorcinindophan bezeichnete in bronzeartig glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung von der Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$. Kann direct aus Resorcin erhalten werden, bildet sich aber auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf alle jene Harze und Farbstoffextracte, welche Resorcin liefern.

Mehrere der Resorcinderivate: Azoderivate und auch andere sind technisch verwerthbare prächtige Farbstoffe, auf welche wir unter „Phenolfarbstoffe“ näher eingehen werden.

Dreiwertthige Phenole. Trioxybenzole: $C_6H_6O_3 = C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$

Es sind zwei aromatische Verbindungen bekannt, welche als Trioxybenzole angesprochen werden können: Pyrogallol und Phloroglucin. Nur ersteres aber ist genauer gekannt.

Pyrogallol. **1. Pyrogallol (Pyrogallussäure).** Diese Verbindung ist ein Product der trockenen Destillation der Gallussäure, welche dabei unter Abspaltung von Kohlensäure in Pyrogallol übergeht:



Sie entsteht ausserdem bei der trockenen Destillation von Galläpfelgerbsäure und beim Schmelzen von Hämatoxylin mit Kalihydrat.

Pyrogallol sublimirt in perlmutterglänzenden Krystallblättchen, schmeckt bitter und röthet Lackmus nicht. Bei 115°C. schmilzt es und sublimirt bei ungefähr 210°C. Ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Alkalien zusammengebracht, absorbirt es Sauerstoff aus der Luft mit grösster Begierde, wobei die Lösung allmählich eine braune, beinahe schwarze Färbung annimmt. Wegen dieses beträchtlichen Absorptionsvermögens alkalischer Lösungen von Pyrogallol für freies Sauerstoffgas bedient man sich solcher Lösungen zur Absorption des Sauerstoffs bei Gasanalysen, namentlich bei der Analyse der atmosphärischen Luft. So wie die Gallussäure, reducirt auch Pyrogallol Gold- und Silbersalze, und findet daher in der Photographie Anwendung. Mit Eisenoxydsalzen giebt es eine schwarzbraune Färbung.

ndet in
r Audio-
strie und
otogra-
ie An-
ndung.

Wenn man seinen Dampf über erhitzten Zinkstaub leitet, so wird es zu Benzol reducirt: $C_6H_6O_3 - 3O = C_6H_6$.

Dies, sowie seine Bildung aus Bijodsalicylsäure (die selbst aus Phenol erhalten werden kann) lassen über seine Stellung unter den aromatischen Verbindungen keinen Zweifel.

Ueber daraus zu gewinnende Farbstoffe werden wir weiter unten handeln.

Von näheren Derivaten sind ein Triacetylpyrogallol und ein Tribrompyrogallol dargestellt.

loro-
ucin.

2. Phloroglucin. Diese Verbindung erhält man als häufig auftretendes Spaltungsproduct mehrerer Glykoside (Phloretin, Quercetin, Gentsin u. a.) und Harze (Drachenblut, Gummigutt, Kino etc.) bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali.

Grosse farblose Prismen, bei 100° 2 Mol. Krystallwasser verlierend, bei etwa 220° schmelzend und dann sublimirend. In Wasser, Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt; alkalische Kupferoxydlösungen werden zu Kupferoxydul reducirt. Mit Acetylchlorid behandelt, liefert es Triacetyl-

phloroglucin: $C_6H_3\{(OC_2H_3O)_3\}$; bei der Behandlung mit Ammoniak in höherer Temperatur Phloramin (Amidophloroglucin), $C_6H_3\{NH_2(OH)_2\}$. Verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren salzartigen Verbindungen. Durch Jodwasserstoff entsteht unter Austritt von 1 Mol. Wasser Phloroglucinanhydrid, $C_{12}H_{10}O_5 \cdot (2C_6H_6O_3 - H_2O = C_{12}H_{10}O_5)$, krystallinisches, aus mikroskopischen Schuppen bestehendes, nahezu geschmackloses Pulver, schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Eine in der Wurzel von *Aspidium Filix mas* enthaltene, als Filix-^{Filixsäure} säure bezeichnete Verbindung von der empirischen Formel $C_{14}H_{18}O_3$, in ^{(Dibutyrylphloroglucin.} Aether lösliche Krystalle, spaltet sich mit Aetzkali geschmolzen in Phloroglucin und Buttersäure; ist daher als Dibutyrylphloro-

glucin, $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OC_4H_7O \\ OC_4H_7O \end{cases}$ anzusehen.

Vierwerthige Phenole. Tetra-, Penta- und Hexaoxybenzole ^{Tetraoxybenzol-} sind bislang nicht bekannt, doch kennt man Verbindungen, welche als ^{derivate.} substituirte Tetroxybenzole anzusehen sind, nämlich:

Bichlortetroxybenzol: $C_6Cl_2 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{cases}$, auch als Hydrochloranil-

säure bezeichnet und durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Chloranilsäure dargestellt. Und

Tetroxybenzoldisulfonsäure: $C_6(SO_3H)_2\{(OH)_4\}$.

Chinone des Benzols.

Bezüglich ihrer noch controversen Constitution verweisen wir auf ^{Chinone.} S. 481. Unter dieser Bezeichnung begreift man eine eigenthümliche Classe aromatischer Verbindungen, welche zu den zweiwerthigen Phenolen in nächster Beziehung stehen. Sie lassen sich von dem Benzol durch Vertretung zweier Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ableiten. Derartige Verbindungen sind bei allen dem Benzol homologen, und den Benzolkern enthaltenden Kohlenwasserstoffen theoretisch möglich, und es können in ihnen die noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolkerns durch alle jene Elemente und Atomgruppen vertreten werden, welchen wir bei den Substitutionsderivaten anderer aromatischer Verbindungen begegnen. Zu gewissen zweiwerthigen Phenolen stehen die Chinone insoferne in nächster Beziehung, als sie durch Wasserstoff *in statu nascendi* und durch reducirende Substanzen, wie schweflige Säure, mit ^{Vereinigen sich mit Phenolen zu Phenochinonen.} Leichtigkeit in diese zweiwerthigen Phenole übergehen, während die letzteren durch Oxydationsmittel in Chinone verwandelt werden. Mit Phenolen vereinigen sich endlich die Chinone unter Abspaltung von Hydro-

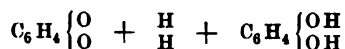
chinon zu sogenannten Phenochinonen. Die Chinone sind sämmtlich sehr lebhaft gefärbte krystallisirbare Körper von eigenthümlichem, unangenehmem Geruche.

Benzo-
chinon.

Benzoquinon (Chinon): $C_6H_4O_2 = C_6H_4 \{O_2$.

Diese Verbindung entsteht mit Leichtigkeit bei der Behandlung von Hydrochinon (S. 499) mit oxydirenden Agentien, aber auch bei der Oxydation anderer aromatischer Verbindungen, namentlich des Monoxybenzols (Phenols). Am Reichlichsten bildet sie sich beim Erwärmen von Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure. Auch viele Pflanzenextracte geben bei der trockenen Destillation Chinon.

Goldgelbe glänzende, durchdringend riechende Nadeln, bei 116° schmelzend, sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht verflüchtigt. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Geht durch reducirende Substanzen sehr leicht in Hydrochinon über:



Gechlorte
Chinone.

Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure liefert das Chinon Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlorchinon (letzteres auch Chloranil genannt). Alle diese gechlorten Substitutionsderivate stellen gelbe leicht unzersetzt sublimirbare Krystalle dar, und liefern bei der Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* gechlorte Hydrochinone, farblose krystallisirte Verbindungen.

Tetrachlorchinon mit Phosphorchlorid behandelt, geht in Perchlorbenzol, C_6Cl_6 , über. Durch Behandlung mit Kali verwandelt es sich in das in purpurrothen Krystallen sich ausscheidende Kaliumsalz der Chloranilsäure, $C_6Cl_2(OK)_2 \{O_2$. Die freie Säure, auch als Bichlorbioxychinon bezeichnet, krystallisirt in röthlich weissen glimmerartigen Schuppen. Auch ein Tetrabromchinon ist dargestellt.

Wenn bei der Oxydation des Hydrochinons nur die Hälfte desselben in Chinon übergeführt wird, oder wenn Chinon- und Hydrochinonlösungen, so vereinigen sich Chinon und Hydrochinon zu

Chinhydron.

Chinhydron (grünes Hydrochinon), $C_{12}H_{14}O_6$, dessen Structur vielleicht durch die Formel $C_6H_4 \begin{Bmatrix} O-O-C_6H_4OH \\ O-O-C_6H_4OH \end{Bmatrix}$ ausgedrückt wird. Grüne glänzende Krystalle mit metallischem Reflex, in Alkohol mit gelber Farbe löslich, durch Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon zerfallend; durch Oxydation leicht in Chinon, durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Hydrochinon verwandelt.

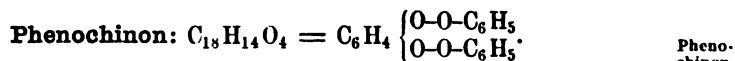
Im Chinon, Hydrochinon, den gechlorten Chinonen und Hydrochinonen lässt sich der Wasserstoff des Benzolkerns durch OH , NH_2 und SO_3H mit grosser Leichtigkeit vertreten. Von derartigen Derivaten erwähnen wir:

thio-
onsäure.

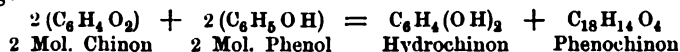
Euthiochronsäure (Bioxychinondisulfonsäure): $C_6(OH)_2(SO_3H)_2 \{O_2$, und Monochlorbioxychinonsulfonsäure: $C_6Cl(OH)_2SO_3HO_2$.

Phenochinone.

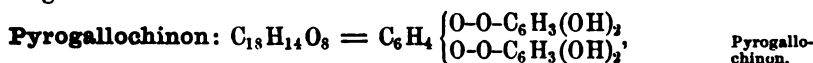
Diese Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Chinonen auf Phenole unter Abspaltung von Hydrochinonen.



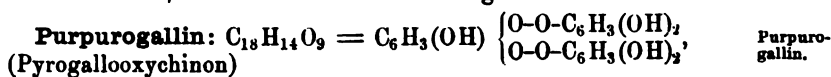
Diese Verbindung entsteht bei vorsichtig geleiteter Oxydation des Phenols durch Chromsäure, und unter Abspaltung von Hydrochinon (auch wohl Chinhydron) beim Vermischen wässriger Lösungen von Chinon und Phenol. Der Vorgang erfolgt sehr wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Prächtige rothe Nadeln mit grünem Reflex von schwachem aber stechendem Geruch, bei + 71° schmelzend, sehr flüchtig, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Färbt sich mit Kalilauge blau, mit Baryt und mit Ammoniak grün.



entsteht in ganz analoger Weise wie Phenochinon unter Abspaltung von Hydrochinon beim Vermischen der Lösungen von Chinon und Pyrogallol. Rothe, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln, bei 200° ohne vorher zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung sublimirend.



bildet sich bei vorsichtiger Oxydation von Pyrogallol mit Chromsäure, Superoxyden, oder auch wohl activem Sauerstoff (Ozon). Granatrothe, in Wasser kaum, in Alkohol, Chloroform und Benzol schwer lösliche Nadeln, über 220° schmelzend und dann sublimirend.

Sulfoderivate des Benzols.

Wenn sich ein zweiwerthiges Schwefelatom an die Stelle eines Wasserstoffatoms an den Benzolkern anlagert, so kann es noch ein Wasserstoffatom, und mithin den Schwefelwasserstoffrest SH in das Benzol einführen, wodurch den Mercaptanen analoge Verbindungen entstehen müssen; den Hydroxyderivaten müssen daher Hydrosulfoderivate entsprechen. Es kann ferner ein zweiwerthiges Schwefelatom zwei Benzolreste C_6H_5 verankern, und werden dadurch dem Phenyläther und überhaupt den Sulfäthern der Fettkörperreihe analoge Verbindungen entstehen. (Mercaptane und Sulfäther des Benzols.) Von derartigen Verbindungen kennt man bis nun folgende:

Sulfoderivate des Benzols.

Phenylmercaptan. **Benzolhydrosulfid (Phenylmercaptan):** C_6H_5SH ,
 bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Monoxybenzol (Phenol). Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von widerlichem Geruch, 1.078 specif. Gew. bei $+ 14^{\circ}$, bei 166 bis 168° siedend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Setzt sich mit Metallen und Metalloxyden, ähnlich den eigentlichen Mercaptanen, in Mercaptide und Wasser um.

Phenylsulfid. **Phenylsulfid:** $C_6H_5 > S$,
 (Thiobenzol) $C_6H_5 > S$,

entsteht neben Monothiobenzol bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Phenol, und ebenso neben diesem bei der trockenen Destillation des benzolsulfonsauren Natriums. Farblose, bei 292° siedende, lauchartig riechende Flüssigkeit von 1.12 specif. Gew. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Geht bei der Behandlung mit Salpetersäure in Sulfobenzid (vergl. S. 494) über.

Phenylsulfid. **Phenyldisulfid:** $(C_6H_5)_2S_2$, entsteht auf mehrfache Weise, unter anderen durch vorsichtig geleitete Oxydation des Phenylmercaptans mit verdünnter Salpetersäure, und wenn man eine Lösung des letzteren in alkoholischem Ammoniak an der Luft freiwillig verdunsten lässt. Farblose glänzende Nadeln, bei $- 60^{\circ}$ schmelzend, bei höherer Temperatur unzersetzt destillirend. Geht durch Wasserstoff in Phenylmercaptan über. Durch Oxydation liefert es Benzolsulfonsäure.

Thioanilin. **Thioanilin (Thioamidobenzol):** $C_{12}H_{12}N_2S = \left. \begin{array}{l} H_2NC_6H_4 \\ H_2NC_6H_4 \end{array} \right\} S$.

Bildet sich direct beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel, aber auch durch Eintragen von Bleioxyd in ein auf 150 bis 160° erhitztes Gemenge von Anilin und Schwefel. Farblose lange Nadeln, bei 105° schmelzend, darüber hinaus erhitzt, sich zersetzend, leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser; giebt mit Säuren krystallisirbare Salze. Lässt sich durch Ueberführung in eine Diazoverbindung und Zersetzung dieser in Phenylsulfid verwandeln, und dieses lässt sich hinwiederum durch Nitriren und Reduciren in Thioanilin überführen.

Thioresorcin. **Thioresorcin (Phenylmercaptan):** $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} SH \\ SH \end{array} \right.$

entsteht beim gelinden Erwärmen von Benzoldisulfonchlorid (dem Chloride der Benzoldisulfonsäure) mit Zinn und Salzsäure. Krystallinische, mit den Wasserdämpfen leicht flüchtige Masse, bei $+ 27^{\circ}$ schmelzend, bei 243° siedend.

Phosphorderivate des Benzols.

Unter der Annahme, dass der Phosphor bald drei- und bald fünfwerthig fungirt, sind aromatische Verbindungen denkbar, welche drei-

und fünfwerthigen Phosphor enthalten; in beiden Fällen aber muss der Phosphor, nur mit einer seiner Valenzen sich an den Benzolkern lagernd, weitere Elemente als Seitenketten in das Benzolmolecül einführen. Solche Verbindungen sind in der That bekannt.

Phosphenylchlorid: $C_6H_5 \{ PCl_2,$

Phosphenylchlorid.

bildet sich beim Durchleiten von Benzol und Phosphorchlorür durch glühende Röhren, als eine farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, von 1.319 specif. Gew. bei $+ 20^{\circ}$, bei 222° siedend. Verbindet sich leicht mit Chlor, Brom und Sauerstoff. Mit Chlor zu Phosphenyltetrachlorid, $C_6H_5 \{ PCl_4,$ mit Brom zu Phosphenylchlorobromid, $C_6H_5 \{ PCl_2Br_2,$ mit Sauerstoff zu Phosphenyloxchlorid, $C_6H_5 \{ PCl_2O.$

Phosphenylsäure: $C_6H_5 \{ PO(OH)_2,$
(Phenylphosphinsäure)

Phosphenylsäure.

entsteht bei der Behandlung des Phosphenylchlorides und Oxchlorides mit Wasser. Perlmutterglänzende schneeweisse Blättchen, bei 158° schmelzend, bei höherer Temperatur sich unter Schwärzung zersetzend, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim raschen Erhitzen auf etwa 250° zerfällt sie in Benzol und Metaphosphorsäure. Starke zweibasische Säure, krystallisirbare Salze bildend.

Phosphenylige Säure: $OPH(OH)C_6H_5,$

Phosphenylige Säure.

entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Phosphenylchlorid. Farblose krystallinische Masse, bei 70° schmelzend, stärker erhitzt, sich in Benzol, Phenylphosphin und Metaphosphorsäure zersetzend. Schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. Verhält sich gegen Reagentien wie phosphorige Säure und ist einbasisch. Ihre Salze krystallisiren meist gut.

Phenylphosphin: $C_6H_5 \left\{ PH_2 = \begin{array}{c} C_6H_5' \\ H \\ H \end{array} \right\} P.$
(Phosphanilin)

Phenylphosphin.

Wird erhalten beim Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in Phosphenylchlorid und Behandlung der dabei entstehenden festen Masse mit Alkohol. Widerwärtig riechendes Liquidum, schwerer wie Wasser, bei 160° siedend, unlöslich in Säuren. Oxydirt sich an der Luft zu krystallinischem, in Wasser leicht löslichem Phenylphosphinoxyd. Vereinigt sich mit Jodwasserstoff zu Phenylphosphoniumjodid: $C_6H_5PH_3J,$ welches durch Wasser unter Abscheidung von Phenylphosphin zersetzt wird.

Siliciumderivate des Benzols.

Silicium-
phenyl-
chlorid.**Siliciumphenylchlorid:** $C_6H_5SiCl_3$,

entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Quecksilberphenyl (1 Thl.) und Siliciumchlorid ($\frac{1}{2}$ Thl.) auf 300° . Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit bei 197° siedend. Wird durch Wasser und durch Alkohol zersetzt. Bei der Zersetzung durch Alkohol bildet es Phenylsiliciumtriäthyläther, $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$, eine farblose, bei 237° siedende Flüssigkeit von 1.0133 specif. Gew. bei 0° .

Silicium-
phenyl-
triäthyl.**Siliciumphenyltriäthyl:** $Si(C_2H_5)_3(C_6H_5)$,

bildet sich als Hauptproduct der Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumphenylchlorid im zugeschmolzenen Rohre bei 175° . Bei 230° siedende farblose, erwärmt dem Nelkenöl ähnlich riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Brennt mit leuchtender stark russender Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure. Specif. Gew. 0.9042 bei 0° .

Cyan-, Carbonyl- und Sulfocarbonylderivate,
Ureide des Benzols.Cyan-
derivate.1. *Cyanderivate.*

Sowie es zwei isomere Reihen von Cyaniden der Alkoholradicale giebt, welche als Nitrile und Carbylamine (Isonitrile) bezeichnet werden, und deren Isomerie darin begründet ist, dass bei den ersteren $C^{\text{IV}}N^{\text{III}}$, bei den letzteren dagegen $N^{\text{V}}C^{\text{IV}}$ als einwerthiges Radical fungirt, so müssen auch an den Benzolrest C_6H_5 diese beiden Atomgruppen sich anlagern können, und aromatische Nitrile und Carbylamine möglich sein. Die Thatsachen entsprechen auch hier den theoretischen Prämissen.

Phenyl-
cyanid.**Phenylcyanid, Benzonnitril:** C_6H_5CN ,

bildet sich bei der Destillation eines Gemisches von benzolsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium, bei der trockenen Destillation von benzoësaurem Ammonium und auf mehrfache andere Weise. Farbloses, bei 191° siedendes Oel von bittermandelölartigem Geruch, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Ammoniak. Durch Wasserstoff *in statu nascenti* geht es in Benzylamin (s. w. u.) über: $C_7H_5N + 4H = C_7H_9N$.

nyl-
radid.**Phenyldicyanid (Dicyanbenzol):** $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CN \\ CN \end{Bmatrix}$

wird bei der Destillation eines Gemenges von Cyankalium und bromben-

zolsulfonsaurem oder dibenzolsulfonsaurem Kalium erhalten. Farblose, ohne Zersetzung sublimierbare Prismen. Liefert beim Erhitzen mit Alkalien Terephtalsäure und Ammoniak.

Phenylcarbylamin: C_6H_5NC ,

Phenyl-
carbyl-
amin.

entsteht bei der Destillation eines Gemenges von Anilin, Chloroform und alkoholischer Kalilösung. Im durchfallenden Lichte blaue, im reflectirten grüne Flüssigkeit von blausäureähnlichem Geruch, nicht ohne Zersetzung destillirbar. Verbindet sich mit Quecksilbercyanid und anderen Cyanmetallen zu krystallisirenden Verbindungen. Wird von Alkalien kaum angegriffen, spaltet sich aber beim Kochen mit Säuren in Ameisensäure und Anilin: $C_6H_5NC + 2H_2O = CH_2O_2 + C_6H_7N$.

Cyananilin: $C_{14}H_{14}N_4 = (C_6H_7N)_2(CN)_2$,

Cyananilin.

entsteht durch directe Vereinigung von Anilin und Cyan, wenn man die alkoholische Anilinlösung mit Cyangas sättigt. Glänzende Krystallblätter, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Schmilzt bei 210° . Liefert mit 2 Mol. Säure krystallisirbare Salze.

Phenylcyanamid (Cyananilid): $C_7H_5N_2 = C \begin{matrix} \text{N} \\ | \\ \text{NH} \end{matrix} C_6H_5$,

Phenyleyan-
amid.

bildet sich beim Einleiten von trockenem Chlorcyan in eine ätherische Auflösung von Anilin, sowie auch bei der Behandlung von Phenylsulfonharnstoff mit Bleioxyd. Lange farblose Nadeln, bei 36 bis 37° schmelzend, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Verwandelt sich von selbst und bei gewöhnlicher Temperatur in das polymere Triphenylmelamin: $C_3N_6H_3(C_6H_5)_3$, bei 162 bis 163° schmelzende Prismen.

2. Carbonyl- und Sulfo-carbonylderivate.

Phenylharnstoff (Phenylcarbamid): $C_7H_5N_2O = \begin{matrix} \text{NH}(C_6H_5) \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$

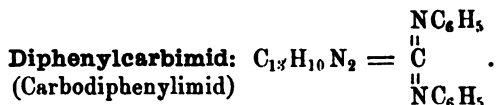
Phenyl-
harnstoff.

Ähnlich wie der Aethylharnstoff, nämlich beim Vermischen von Kaliumcyanat mit schwefelsaurem Anilin, und durch Zersetzung von Phenolcyanat mit Ammoniak sich bildend. Farblose, nadelförmige, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen in Ammoniak, Cyanursäure und

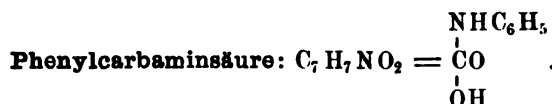
Diphenylharnstoff (Carbanilid): $C_{13}H_{11}N_2O = \begin{matrix} \text{NH}(C_6H_5) \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{NH}(C_6H_5) \end{matrix}$

Diphenyl-
harnstoff.

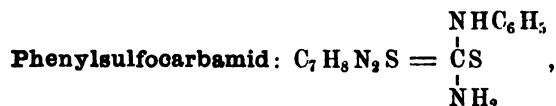
ideglänzende Nadeln, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, bei 155° schmelzend, stärker erhitzt, unzersetzt sublimirend. Entsteht auch beim Erhitzen eines Gemenges von Harnstoff und Anilin auf 150 bis 170° .

Diphenyl-
carbimid.

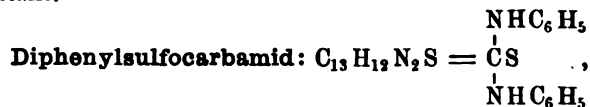
Glasige, destillierbare, in Benzol äusserst leicht lösliche Masse, welche Schwefelsäure wahrscheinlich durch Polymerisirung in eine zunächst cellanartige, dann krystallinische, in Benzol und den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig lösliche Masse verwandelt wird. Das Diphenylcarbimid verbreitet beim Erhitzen einen stechenden Geruch, den man bei Erhitzen mit Wasser verwandelt es sich unter Aufnahme von 1 Mol. H₂O in Diphenylharnstoff. Bildet sich durch Schwefelung von Sulfocarbanilid (s. u.) mit Quecksilberoxyd.

Phenyl-
carbaminsäure.

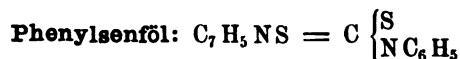
Ist im isolirten Zustande nicht bekannt. Ihr Aethylester entsteht durch die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Anilin. Farblose Nadeln bei + 52° schmelzend und bei 237 bis 238° siedend. Geht beim Erhitzen mit Kalilauge, und beim Erhitzen mit Anilin in Diphenylharnstoff über.

Phenyl-
sulfocarb-
amid.

bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylsenföl unter längerem Erhitzen von Rhodanammonium mit Anilin. Nadelartige Krystalle.

Diphenyl-
sulfocarb-
amid.

entsteht bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin, in der Kälte, rascher beim Erwärmen unter Mitwirkung von Alkoholen. Farblose Blättchen, bei 144° schmelzend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenyl-
senföl.

bildet sich bei der Behandlung von Sulfocarbanilid mit Phosphorsäureanhydrid, und bei der Einwirkung von Sulfocarbonylchlorür, CSCl₂, auf Anilin. Farblose, dem Senföl ähnlich riechende, bei 222° siedende Flüssigkeit. Liefert mit Ammoniak direct Phenylsulfocarbamid und wird durch metallisches Kupfer beim Erwärmen damit in Benzimidazol verwandelt. Vereinigt sich mit Anilin zu Diphenylsulfocarbamid, und liefert, wenn man seine Auflösung in Chloroform mit Chlorgas sättigt, Isocyanat.

zolsulfonsaurem oder dibenzolsulfonsaurem Kalium erhalten. Farblose, ohne Zersetzung sublimierbare Prismen. Liefert beim Erhitzen mit Alkalien Terephthalsäure und Ammoniak.

Phenylcarbylamin: C_6H_5NC ,

Phenyl-
carbyl-
amin.

entsteht bei der Destillation eines Gemenges von Anilin, Chloroform und alkoholischer Kalilösung. Im durchfallenden Lichte blaue, im reflectirten grüne Flüssigkeit von blausäureähnlichem Geruch, nicht ohne Zersetzung destillierbar. Verbindet sich mit Quecksilbercyanid und anderen Cyanmetallen zu krystallisirenden Verbindungen. Wird von Alkalien kaum angegriffen, spaltet sich aber beim Kochen mit Säuren in Ameisensäure und Anilin: $C_6H_5NC + 2H_2O = CH_2O_2 + C_6H_7N$.

Cyananilin: $C_{14}H_{14}N_4 = (C_6H_7N)_2(CN)_2$,

Cyananilin.

entsteht durch directe Vereinigung von Anilin und Cyan, wenn man die alkoholische Anilinlösung mit Cyangas sättigt. Glänzende Krystallblätter, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Schmilzt bei 210° . Liefert mit 2 Mol. Säure krystallisirbare Salze.

Phenylcyanamid (Cyananilid): $C_7H_6N_2 = C \begin{Bmatrix} N \\ | \\ NH C_6H_5 \end{Bmatrix}$,

Phenylcyan-
amid.

bildet sich beim Einleiten von trockenem Chlorcyan in eine ätherische Auflösung von Anilin, sowie auch bei der Behandlung von Phenylsulfonharnstoff mit Bleioxyd. Lange farblose Nadeln, bei 36 bis 37° schmelzend, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Verwandelt sich von selbst und bei gewöhnlicher Temperatur in das polymere Triphenylmelamin: $C_3N_6H_3(C_6H_5)_3$, bei 162 bis 163° schmelzende Prismen.

2. Carbonyl- und Sulfo-carbonylderivate.

Phenylharnstoff (Phenylcarbamid): $C_7H_8N_2O = \begin{matrix} NH(C_6H_5) \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$. Phenyl-
harnstoff.

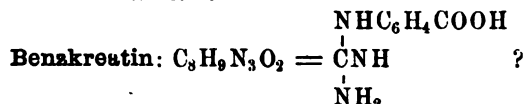
Aehnlich wie der Aethylharnstoff, nämlich beim Vermischen von Kaliumcyanat mit schwefelsaurem Anilin, und durch Zersetzung von Phenolcyanat mit Ammoniak sich bildend. Farblose, nadelförmige, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen in Ammoniak, Cyanursäure und

Diphenylharnstoff (Carbanilid): $C_{13}H_{12}N_2O = \begin{matrix} NH(C_6H_5) \\ | \\ CO \\ | \\ NH(C_6H_5) \end{matrix}$. Diphenyl-
harnstoff.

Seideglänzende Nadeln, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, bei 205° schmelzend, stärker erhitzt, unzersetzt sublimirend. Entsteht auch beim Erhitzen eines Gemenges von Harnstoff und Anilin auf 150 bis 170° .

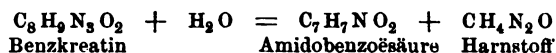
scheinlich dem eigentlichen Diphenylcyanamid isomeres, vielleicht trimoleculares $C_{39}H_{30}N_6$.

Benz-
kreatin.



Diese basische in ihrem Verhalten dem Kreatin ähnliche Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Kalilauge auf Amidbenzoësäurécyanid, aber ebenso bei der Behandlung von Amidbenzoësäure mit Cyanamid (analog der Synthese des Kreatins aus Methylamidoessigsäure und Cyanamid).

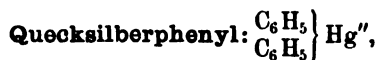
Dünne, weisse, vierseitige Täfelchen, bei höherer Temperatur unter Verlust von Krystallwasser schmelzend und dann sich zersetzend. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit 2 Mol. Säure zu Salzen. Durch kochendes Barytwasser zerfällt es unter Aufnahme von Wasser in Amidbenzoësäure und Harnstoff:



Metallderivate des Benzols.

Von solchen ist ein Einziges bekannt, nämlich:

Queck-
silberphe-
nyl.



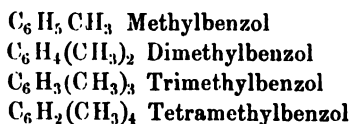
welches entsteht, wenn man Natriumamalgam auf Brombenzol einwirken lässt. Krystallisirt aus Benzol in langen farblosen Prismen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 120° und ist in kleinen Mengen sublimirbar. Rasch über 300° erhitzt, zerfällt es in Diphenyl, Benzol und Quecksilber. Erhitzt man es mit Jod, so bildet sich unter Umständen Phenylquecksilberjodid, C_6H_5JHg , eine ebenfalls krystallisirbare Verbindung. Das analoge Phenylquecksilberchlorid verwandelt sich beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd in Quecksilbermonophenylhydroxyd, C_6H_5HgOH , eine sehr starke krystallisirbare Base.

2. Homologe des Benzols.

Methylirte Benzole und ihre Derivate.

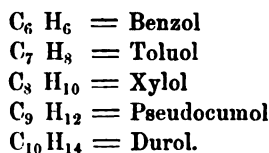
Wenn sich an eine Verwandtschaftseinheit des Benzolkerns ein vierwerthiges Kohlenstoffatom anlagert, so wird dies natürlich nur aus einer Verwandtschaftseinheit gebunden, und führt noch drei Verwandt-

schaftseinheiten in das Benzol ein; werden sie durch Wasserstoff gesättigt, so wird H durch CH_3 , d. h. durch Methyl substituiert, und wir erhalten so die wahren Homologen des Benzols: methylirte Benzole. Möglich sind demnach:

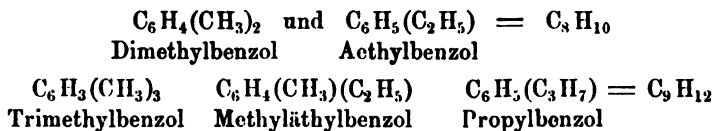


u. s. w.

In der That ist eine Reihe von Kohlenwasserstoffen bekannt, die nach Abstammung, Zusammensetzung, physikalischen Eigenschaften, und nach ihrem chemischen Verhalten als Homologe des Benzols anzusehen sind. In diese Reihe gehören:



Diesen dem Benzol wirklich homologen Kohlenwasserstoffen laufen aber Zahlreich hier mögliche Isomeren. andere aromatische Kohlenwasserstoffe parallel, welche mit ihnen nur isomer sind. Z. B.:



u. s. w.

Aber auch bei den wirklichen Homologen des Benzols sind schon beim Dimethylbenzol, und bei den Substitutionsderivaten des Monomethylbenzols, welche Cl, Br, J, NO_2 , NH_2 etc. im Benzolkern enthalten, sodann aber auch bei dem Trimethylbenzol und den höheren Homologen des Benzols überhaupt, zahlreiche Isomeren durch die relative Stellung der substituierenden Atome oder Atomgruppen genau ebenso bedingt, wie bei dem Benzol und seinen Derivaten selbst.

Da nun *a priori* die Möglichkeit vorliegt, dass nicht nur der Wasserstoff des Benzolrestes, so wie er Atom für Atom durch Salzbildner ersetzt werden kann, auch durch Alkoholradicale substituierbar sei, sondern auch der Wasserstoff der Seitenketten austreten, und durch andere Elemente oder Radicale ersetzt werden könne, so wächst die Anzahl möglicher Verbindungen und Isomeren ins Grosse, und erscheint es gerathen, sich, um sich nicht in das Detail zu verlieren, an das Allgemeine zu halten.

Bei den Derivaten der Homologen des Benzols sind daher theoretisch auseinanderzuhalten:

Die Derivate der Homologen des Benzols können aus Veränderungen des Benzolrestes oder der Seitenketten hervorgehen.

1. Derivate, welche aus Veränderungen des Benzolrestes selbst hervorgehen.

2. Derivate, welche aus den Veränderungen der Seitenketten, d. h. der Alkoholradicale resultieren.

Die Derivate der ersten Art sind denen des Benzols in allen Stücken vollkommen analog.

Wir haben daher hier: Chlor-, Brom und Jodsubstitutionsderivate, in welchen der Wasserstoff des Benzolrestes Atom für Atom durch Cl, Br und J substituiert erscheint.

Oxyderivate, und zwar Oxy-, Bioxy-, Trioxyderivate, in welchen der Wasserstoff des Benzolrestes durch OH (Hydroxyl) ein- oder mehrere Male substituiert ist. Sie gleichen vollkommen den primären Phenolen und sind natürlich mit diesen homolog.

Sulfoderivate, Sulfonsäuren, Nitroderivate und Amido-derivate u. s. w., welche alle den bezüglichen Benzolderivaten homolog sind.

Die Derivate der zweiten Art dagegen, welche aus den Veränderungen der Seitenketten hervorgehen, zeigen vollkommen den Charakter der Derivate der wahren Alkohole der Sumpfgasreihe, was ohne Weiteres verständlich ist, wenn man berücksichtigt, dass diese Seitenketten aus Alkoholradicalen bestehen (Methyl, Aethyl, Propyl, Amyl u. s. w.). So giebt es zwei isomere Verbindungen von der Formel C_7H_7Cl , nämlich Monochlortoluol und Benzylchlorid. Beide Verbindungen unterscheiden sich dadurch, dass im Monochlortoluol ein Wasserstoffatom des Benzolrestes durch Chlor substituiert ist; im Benzylchlorid dagegen ein Wasserstoffatom des Methyls, d. h. der Seitenkette des Toluols.

In Formeln ausgedrückt:



Das Monochlortoluol verhält sich dem Toluol selbst vollkommen analog; das Chlor ist innig an den Kohlenstoffkern gebunden und schwierig zu eliminieren. Das Benzylchlorid dagegen verhält sich den Chloriden der Alkoholradicale völlig analog, das Chlor ist darin sehr lose gebunden und leicht zu eliminieren (es befindet sich, wie der Ausdruck der Theorie lautet: an besonders angreifbarer Stelle).

ma-
e Alko-
und
an.

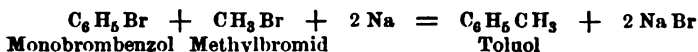
Die durch Veränderungen der Seitenketten der Homologen des Benzols hervorgehenden Derivate sind die Derivate der Alkohole, es sind die aromatischen Alkohole und die aromatischen Säuren. Wir werden sie erst weiter unten abhandeln.

Homologe des Benzols und Derivate derselben, welche aus Veränderungen des Benzolrestes hervorgehen.

Methylbenzol (Toluol), $C_7H_8 = C_6H_5\{CH_3$.

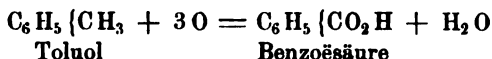
Wasserhelles, angenehm aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Toluol. Liquidum von 0·881 specif. Gewicht, bei 111° C. siedend. Wird auch bei — 20° nicht fest. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Mit leuchtender Flamme brennbar. Ist im leichtesten Steinkohlentheer enthalten, und kann daraus durch fractionirte Destillation erhalten werden. Auch bei der trockenen Destillation des Camphers und mehrerer Harze, so des Tolubalsams (daher der Name Toluol), tritt es auf. Rein erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von Toluylsäure und Kalk und auf synthetischem Wege, indem man gleiche Molecüle Monobrombenzol: C_6H_5Br , und Methylbromid oder Jodid mit Natrium behandelt:

Vorkommen und Bildung.



Diese Reaction ist zur synthetischen Darstellung von, den Benzolrest enthaltenden Kohlenwasserstoffen mehrfach angewendet, und von allgemeinem Interesse. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure liefert das Toluol Benzoësäure:

Allgemein Reaction zur Synthe aromatischer Kohlenwasserstoffe.



Chlor-, Brom- und Substitutionsproducte des Toluols.

Dieselben sind in grosser Anzahl dargestellt. Man erhält sie, wenn man auf stark abgekühltes, oder mit etwas Jod versetztes Toluol Chlor oder Brom einwirken lässt, während bei Siedhitze und Abwesenheit von Jod Derivate entstehen, in welchen Wasserstoffatome des Methyls, also nicht des Benzolrestes substituiert sind. Die Jodsubstitutionsderivate werden nicht durch directe Substitution, sondern durch indirecte, vornehmlich durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Diazoverbindungen des Toluols erhalten. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Monosubstitutionsproducte bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure. Die Substitutionsderivate, bei welchen die Substitution im Methyl stattgefunden hat, gehen dabei wie das Toluol selbst, in Benzoësäure über, diejenigen aber, welche den Salzbildner im Benzolkern enthalten, liefern bei der Oxydation substituirte (Chlor, Brom, Jod enthaltende) Benzoësäuren, oder durch tiefer greifende Zersetzung gar keine aromatischen Säuren.

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate des Toluols.

centrirter Schwefelsäure, fügt einen Tropfen Salpetersäure hinzu und schüttelt, so färbt sich die Lösung zuerst tiefblau, dann violett. Seine Salze krystallisiren meist leicht und schön. Das oxalsäure Salz ist in Wasser und Weingeist ziemlich schwer löslich. Im Uebrigen gleicht es dem Anilin. Mit Acetylchlorid behandelt, liefert es Paracettoluid, $C_6H_4(NHC_2H_3O)\{CH_3$, bei 145° schmelzende in 0.89 Thln. Wasser lösliche Krystalle.

Paratoluidin ist neben Orthotoluidin im rohen Toluidin des Handels enthalten, und wird durch Reduction des Paranitrotoluols rein dargestellt.

Metamidotoluol. Pseudotoluidin, durch Reduction des Meta- Metamido-
toluol.
Pseudo-
toluidin.
nitrotoluols erhalten, ist flüssig, erstarrt noch nicht bei -13° , hat das specif. Gew. 0.998 und siedet bei 197° . Färbt sich nicht mit Schwefelsäure und Salpetersäure, färbt sich aber, wenn rein, mit Chlorkalk roth. Giebt mit Chloracetyl ein in Büscheln krystallisirendes, bei 65.5 schmelzendes Acettoluid, von dem sich bei $+19^\circ$ in 1000 Wasser 8.6 Thle. lösen.

Orthoamidotoluol (Orthotoluidin) aus Orthonitrotoluol ist eben- Ortho-
amidotoluol
(Orthotolui-
din).
falls flüssig, kommt im Siedepunkt und specifischen Gewicht mit dem Metamidotoluol nahezu überein, giebt aber mit Chloracetyl ein bei 107° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Acettoluid, von dem sich bei $+14^\circ$ in 1000 Thln. Wasser 4.4 Thle. lösen.

Auch Nitro- und gechlorte Toluidine sind dargestellt. Weiterhin Diamidotoluol (Toluyldiamin), $C_6H_3(NH_2)_2\{CH_3$, durch Einwirkung reducirender Agentien auf Dinitrotoluol. Isomere Diamidotoluole erhält man, wenn man die verschiedenen Acettoluide in Nitroverbindungen verwandelt, diese mit Kalilauge zersetzt, und die so entstehenden Nitrotoluidine mit Zinn und Salzsäure reducirt. Auch Azo- und Diazoverbindungen des Toluols sind endlich dargestellt.

Sulfonsäuren des Toluols.

Toluolsulfonsäure: $C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ SO_3H \end{array}\right.$, erhält man in zwei isomeren Mo- Toluolsul-
fonsäure u.
Toluol-
schweflige
Säure.
dificationen beim Auflösen von Toluol in schwach rauchender Schwefelsäure. Starke Säure, gut krystallisirbare Salze und gechlorte Substitutionsderivate liefernd. Auch eine

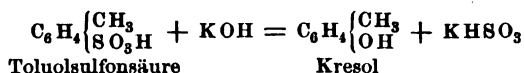
Toluolschweflige Säure: $C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ SO_2H \end{array}\right.$, ist dargestellt. Beim Er- Toluol-
schweflige
Säure.
hitzen mit Aetzkali zerfällt sie in schwefligsaures Kalium und Toluol.

Hydroxylderivate des Toluols (Toluphenole).

Monoxytoluole. **Monoxytoluole (Kresole):** $C_7H_8O = C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ OH \end{Bmatrix}$.

Je nach der relativen Stellung der beiden Seitenketten (OH und CH_3) sieht die Theorie die Existenz dreier isomerer Monoxytoluole voraus, und in der That sind auch drei Kresole bekannt. In ihrem allgemeinen Charakter gleichen sie dem Benzophenol.

Orthokresol. 1. **Orthokresol**, aus einer der beiden isomeren Toluolsulfonsäuren dargestellt:



ist eine bei + 31 bis 31·5° schmelzende Krystallmasse, welche bei 190° siedet. Geht bei längerem Erhitzen mit Kalihydrat in Salicylsäure über. Bildet sich wie es scheint, auch durch Behandlung von Carvacrol mit Phosphorsäureanhydrid, und kann auch aus Orthotoluidin durch Ueberführung in schwefelsaures Diazotoluol und Kochen mit Wasser erhalten werden.

Metakresol. 2. **Metakresol** beim Erwärmen von Thymol (vergl. weiter unten) mit Phosphorsäureanhydrid neben Propylengas entstehend, ist eine farblose wie Phenol riechende Flüssigkeit, bei 195 bis 200° siedend, in stärkster Kälte nicht erstarrend. Liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Oxybenzoësäure. Von dieser Modification ist auch der Methylester dargestellt.

Parakresol. 3. **Parakresol**, wird aus der zweiten Modification der Toluolsulfonsäure erhalten; bildet sich aber auch beim Kochen des aus Paratoluidin bereiteten schwefelsauren Diazotoluols mit Wasser. Farblose, bei + 35·5° schmelzende Prismen von phenolartigem Geruch, bei 198° siedend. In Wasser schwer löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine vorübergehende blaue Färbung. Liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxybenzoësäure. Auch von dieser Modification sind Ester, nämlich Methylester, Aethylester und essigsäures Kresol dargestellt.

Das im Steinkohlentheer neben Phenol enthaltene Kresol ist auch in der Kälte flüssig, und wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Kresole.

Von den Substitutionsderivaten der Kresole erwähnen wir besonders:

Nitrokresole. **Mononitrokresol:** $C_6H_3(NO_2) \begin{Bmatrix} CH_3 \\ OH \end{Bmatrix}$, hellgelbe, bei + 33·5° schmelzende Krystalle, und

Dinitrokresol: $C_6H_2(NO_2)_2 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ OH \end{Bmatrix}$, ebenfalls gelbe, bei 84° schmel-

zende Krystalle; ein Salz dieses Nitroderivates ist das im Handel vorkommende Victoriagelb oder Anilinorange; endlich:

Trinitrokresol, $C_6H(NO_2)_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases}$, welches mit Cyankalium und Wasser behandelt Kresylpurpursäure, $C_9H_7N_5O_6$, liefert. Sie ist der Phenylpurpursäure sehr ähnlich.

Victoria-
gelb, ein
Salz des Di-
nitrokre-
sols.
Kresylpur-
pursäure.

Auch ein Amidokresol, $C_6H_3(NH_2) \begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases}$, ist durch Reduction von Mononitrokresol mittelst Zinn und Salzsäure dargestellt. Perlmutterglänzende, in Wasser schwer lösliche Schuppen.

Bioxytoluole: $C_7H_8O_2 = C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH \\ OH \end{cases}$

Als solche sind zwei organische Verbindungen anzusprechen:

1. Homobrenzkatechin. Dickliche, ölige, bei gelindem Erwärmen schon sich partiell verflüchtigende Flüssigkeit, welche bis nun nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es verhält sich im Uebrigen dem Brenzkatechin sehr ähnlich, seine Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag.

Homobrenz-
katechin.

Man erhält Homobrenzkatechin durch Behandlung des Kreosols: seines sauren Methylesters, mit Jodwasserstoffsäure, oder mit Jod und Phosphor bei Gegenwart von Wasser. Kreosol spaltet sich vollkommen analog dem sauren Methylester des Brenzkatechins (Guajacol) in Homobrenzkatechin und Methyljodid.

Kreosol. Homobrenzkatechinmonomethylester: $C_8H_{10}O_2 =$ Kreosol. $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH.OCH_3 \end{cases}$. Dem Guajacol sehr ähnlich, nur etwas weniger milde riechende, stark lichtbrechende ölige Flüssigkeit von 1.0894 specif. Gewicht, bei 219° unzersetzt siedend. In Wasser wenig löslich, in Alkohol, Aether und Eisessig in allen Verhältnissen; reducirt beim Erwärmen Silberlösung spiegelnd. Seine weingeistige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schön grasgrün. Mit Jodwasserstoff behandelt, spaltet es sich in Homobrenzkatechin und Methyljodid. Mit Kali verbindet es sich zu den schön krystallisirenden Verbindungen: $C_8H_9KO_2 + 2H_2O$ und $C_8H_9KO_2, C_8H_{10}O_2 + H_2O$.

Das Kreosol ist ein Bestandtheil des Buchenholztheerkreosots, ausserdem aber auch neben Guajacol unter den Producten der Destillation des Guajakharzes nachgewiesen.

Unter der Bezeichnung Kreosot kommen zwei verschiedene Producte in Kreosot. den Handel, Steinkohlentheer- und Buchenholztheerkreosot. Ersteres aus dem Steinkohlentheeröl gewonnen, ist im Wesentlichen ein Gemenge von Phenol, Kresol und Kohlenwasserstoffen. Letzteres, aus Buchenholztheer gewonnen, enthält vorwiegend Guajacol und Kreosol, jedoch in wechselnden Verhältnissen, ausserdem, wie es scheint, unter Umständen auch Phenol und Kresol.

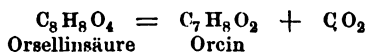
rein

2. Orcin. Dieses Bioxytoluol tritt als Zersetzungsproduct der sogenannten Flechtensäuren, die wir weiter unten kennen lernen werden, sehr häufig neben anderen Spaltungsproducten auf; bildet sich aber ausserdem auch noch bei der Behandlung von Aloë mit schmelzendem Aetzkali. Das Orcin ist das für die Anwendung der Flechten als Färbematerial wichtigste Zersetzungsproduct derselben, da es ein sogenanntes Chromogen ist, welches an der Luft unter Mitwirkung von Ammoniak in sehr schöne Farbstoffe übergeht.

ist ein für die Färberei wichtiges Chromogen.

Bildung und Darstellung.

Seine Bildungsweisen sind sehr mannigfache. Am Leichtesten aber erhält man es rein, indem man die Farbflechten *Roccella*- und *Variolaria*-arten mit Kalkmilch digerirt, die colirte Lösung einige Stunden unter Zusatz von Kalkmilch kocht, sodann den Kalk durch Einleiten von Kohlensäure ausfällt, zur Trockne eindampft, und den Rückstand mit Weingeist behandelt, welcher das Orcin aufnimmt. Aus der weingeistigen, oder ätherischen Lösung wird es durch Abdampfen wieder krystallisirt erhalten. Beim Kochen der Farbflechten mit Kalk geht die Orsellinsäure, $C_8H_8O_4$, unter Abspaltung von Kohlensäure in Orcin über:



Auf synthetischem Wege und zwar aus Toluol erhält man Orcin, indem man Toluol in Monochlortoluol, und dieses in Monochlortoluolsulfonsäure verwandelt. Diese mit Kali verschmolzen liefert, indem Chlor und der Schwefelsäurerest durch Hydroxyl ersetzt werden, ein mit dem natürlichen Orcin identisches Bioxytoluol.

Das Orcin krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in grossen sechseckigen Prismen, welche bei 58° schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und bei etwa 290° unzersetzt sublimiren. Auch schon bei niedrigerer Temperatur verflüchtigt es sich theilweise. Es schmeckt süss und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässerigen Lösungen werden durch basisch-essigsaures Blei gefällt, durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Auch Chlorkalk erzeugt eine tief violette, bald jedoch verschwindende Färbung. Am Lichte und an der Luft färbt es sich bald röthlich. Mit trockenem Ammoniak giebt es eine krystallisirte Verbindung $C_7H_8O_2 + NH_3$. Mit den Chloriden der Säureradicale liefert es esterartige Verbindungen, die denen des Phenols analog sind. So giebt

Essigsaures Orcin.

es mit Acetylchlorid essigsaures Orcin: $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OC_2H_3O, \\ OC_2H_3O \end{cases}$ unzersetzt sublimirbare Nadeln.

Ausserdem sind Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate, Nitroderivate und Amidoderivate dargestellt.

Nitroorcine.

Alphamononitroorcine: $C_6H_2(NO_2) \begin{cases} CH_3 \\ OH \\ OH \end{cases}$, stellt goldglänzende, prächtige Nadeln dar.

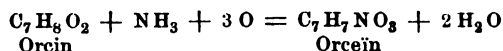
Betamononitroorcin dunkelcitronengelbe Krystalle.

Trinitroorcin: $C_6(NO_2)_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH \\ OH \end{cases}$, durch Auflösen von Orcin in

stark abgekühlter Salpetersäure und Eingiessen der Lösung in auf -10° abgekühlte Schwefelsäure dargestellt, stellt ebenfalls gelbe in heissem Wasser leicht lösliche, bei 162° schmelzende Nadeln dar; stärker erhitzt explodirt es. Starke zweibasische Säure, gut krystallisirende Salze liefernd. Mit Reductionsmitteln behandelt liefert es verschiedene Amido-derivate: Triamidoorcin und Amidodiimidoorcin.

Die wichtigste Veränderung aber, die das Orcin erleidet, ist die bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff erfolgende, wobei es in Orcein oder Flechtenroth übergeht.

Orcein: $C_7H_7NO_3$. Dasselbe macht einen Hauptbestandtheil der Orcein-Orseille des Handels aus, und entsteht aus dem Orcin wahrscheinlich nach der Formelgleichung:



Amorphes rothes Pulver, schwer löslich in Wasser, in Alkohol mit scharlachrother Farbe sich lösend. Aus seinen Lösungen in Alkalien, die Purpurfarbe besitzen, wird es durch Essigsäure in rothen Flocken gefällt. Durch Behandlung mit Reductionsmitteln wird es entfärbt. Seine alkalischen Lösungen bilden mit Metallsalzen schön rothe Lacke. Mit Chlorkalk färbt es sich blutroth. Seine Bedeutung ist die Färberei.

Auf der Bildung des Orceins beruht die Anwendung vieler Flechten zur Bereitung rother Handelsfarbstoffe (*Orseille, Cudbear, Persio*). Die fein gemahlene Flechten werden mit faulem Harn und Kalk, oder mit Ammoniakwasser vermischt, längere Zeit der Luft ausgesetzt. In ähnlicher Weise wird der Lackmusfarbstoff aus *Lecanora tartarea* bereitet, der übrigens auch direct aus Orcin erhalten werden kann, indem man letzteres mit 1 Thl. Ammoniak, 25 Thln. krystallisirter Soda und 5 Thln. Wasser 4 bis 5 Tage unter öfterem Umschütteln in einem lose verschlossenen Gefässe auf 60 bis 80° erwärmt, und hierauf durch Salzsäure den Lackmusfarbstoff fällt. So dargestellt, zeigt er metallischen Reflex, löst sich in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Säuren roth, durch Alkalien wieder blau gefärbt, woher die bekannte Anwendung in der analytischen Chemie. Lackmusfarbstoff.

Isoorcin. Ein mit dem Orcin isomeres, aber noch sehr wenig studirtes Bioxytoluol soll beim Schmelzen von toluoldisulfonsaurem Kalium mit Kalihydrat entstehen. Farblose, in Wasser leicht lösliche, an der Luft unveränderliche Nadeln, bei 87° schmelzend, bei 260° destillirend. Isoorcin.

Chinone des Toluols.

Das Chinon der Toluolreihe: $C_7H_6O_2 = C_6H_3 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ O \\ O \end{Bmatrix}$, ist nicht be-

kannt; wohl aber sind Di-, Tri- und Tetrachlortoluchinone, zwei

Dichlortoluhydrochinone: $C_6HCl_2 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ OH \\ OH \end{Bmatrix}$, und Trichlortoluhydro-

chinon, $C_6Cl_3 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ OH \\ OH \end{Bmatrix}$, dargestellt. Alle diese substituirten Chinone wurden

durch Behandlung von Kresolen (Ortho-, Meta- und Parakresol) aus Steinkohlentheer, und von Holztheerkreosot mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure und soferne es sich um Hydrochinone handelt, Reduction mit schwefliger Säure dargestellt.

Von Sulfoderivaten des Toluols kennt man zwei Toluolhydro-sulfide oder Tolylmercaptane (aus Ortho- und Metatoluolsulfonsäure) und zwei Toluoldisulfide: $C_7H_7S_2$.

Auch ein Cyantoluol und ein Tolylsenföhl sind dargestellt.

Dimethylbenzole (Xylole): $C_8H_{10} = C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{Bmatrix}$.

Die Theorie lässt drei isomere Dimethylbenzole möglich erscheinen, (1, 2; 1, 3; 1, 4) und in der That sind auch drei aromatische Kohlenwasserstoffe, welche als zweifach methylyrte Benzole anzusprechen sind, bekannt.

Alle drei sind farblose, aromatisch riechende, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, wenig löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zwei davon (*Meta-* und *Paraxylole*) sind in dem bei 136 bis 139° siedenden Antheile des leichten Steinkohlentheeröls, aber auch im Erdöle von Burmah enthalten, lassen sich aber nicht von einander trennen.

1. Orthoxylole. Wird durch Destillation von Paraxylylsäure mit überschüssigem Kalk, und durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Orthobromtoluol und Methyljodid erhalten. Farbloses, bei 140 bis 141° siedendes Liquidum. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Orthotoluylsäure, und wird von Chromsäure völlig verbrannt.

2. Metaxylole (Isoxylole). Wird rein durch Destillation von Xylylsäure oder von Mesitylensäure mit überschüssigem Kalk erhalten. Siedet

bei 137° und wird von verdünnter Salpetersäure kaum angegriffen; mit Chromsäure oxydirt, liefert es Terephtalsäure.

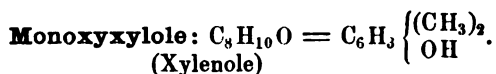
3. Paraxylo. Erhält man durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Jodmethyl und Parabromtoluol. Farblose, bei 136° siedende Flüssigkeit. In der Kälte zu bei + 15° schmelzenden Krystallen erstarrend. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Paratoluylsäure, von Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt.

Derivate sind namentlich von Meta- und Paraxylo dargestellt. So von Metaxylo:

Mono-, Di- und Tetrabromxylo, Nitro-, Dinitro- und Trinitroxylo, Amidoxylo (Xylidin), $C_6H_3(NH_2) \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{Bmatrix}$, Diamidoxylo, $C_6H_2(NH_2)_2 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{Bmatrix}$, und mehrere nitrirte Amidoxylole.

Von Paraxylo kennt man das Bibrom-, Dinitro- und Trinitrosubstitutionsderivat.

Hydroxylderivate der Xylole (Xylophenole).

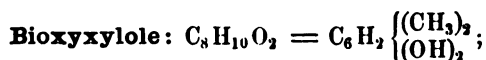


Von den theoretisch möglichen Modificationen der Xylenole sind bis nun drei bekannt:

1. Festes Xylenol. Entsteht beim Erhitzen von Oxymesitylsäure mit Kalihydrat; neben der untenstehenden Verbindung auch, wenn das aus Steinkohlentheeröl gewonnene Gemenge von Meta- und Paraxylo durch Behandlung mit Schwefelsäure in Sulfonsäuren verwandelt wird, und die Kaliumsalze dieser Säuren mit Kalihydrat verschmolzen werden. Farblose, bei 75° schmelzende Krystalle, bei 213·5 siedend. Specif. Gew. bei + 8° 0·97, löslich in Alkohol und Aether.

2. Flüssiges Xylenol. Entsteht neben der vorigen Verbindung. Farblose, bei 211·5° siedende Flüssigkeit von 1·036 specif. Gew. bei 0°. Etwas löslich in Wasser.

3. Phlorol, Product der trockenen Destillation der Phloretinsäure mit Kalk, und vielleicht in den Theerölen enthalten. Farbloses, öliges, das Licht stark brechendes Liquidum von 1·037 specif. Gew.; bei 220° siedend. Färbt einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan wie Phenol. Der Methylester des Phlorols und isobuttersaures Phloryl sind Bestandtheile des Arnicaöles.



als solche können betrachtet werden:

- hydro- 1. **Hydrophloron**, durch Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Phloron (s. unten) erhalten. Farblose, perlmutterglänzende Blättchen, leicht schmelzbar und sublimirbar, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; geht durch oxydirende Substanzen leicht in Phloron über.
- metaorcin. 2. **Betaorcin**, aus einigen Flechtensäuren in ähnlicher Weise wie das Orcin gebildet. Prismatische Krystalle bildender, sublimirbarer, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Körper. Färbt sich an ammoniakhaltiger Luft roth.
- veratrol. 3. **Veratrol**, durch trockene Destillation der Veratrumsäure mit Aetzbaryt erhalten, farbloses, bei 202 bis 205° siedendes Oel, bei + 15° krystallinisch erstarrend.

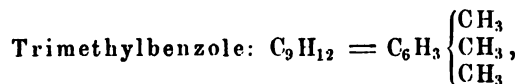
Chinone der Xylole.

Das Chinon der Xylole:

phloron. **Xylochinon, Phloron**: $C_6H_2 \begin{Bmatrix} (CH_3)_2 \\ O_2 \end{Bmatrix}$, aus Steinkohlen- und Buchenholzkreosot durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten, stellt gelbe, nadelförmige Krystalle dar, die einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch besitzen, ohne Zersetzung sublimirbar und in heissem Wasser ziemlich löslich sind. Durch reducirende Agentien geht es sehr leicht in Hydrophloron über, und liefert überhaupt die den Chinonen eigenthümlichen Derivate. Ein

xy-xylochinon. **Oxy-xylochinon**: $C_6H(OH) \begin{Bmatrix} (CH_3)_2 \\ O_2 \end{Bmatrix}$,

entsteht bei der Oxydation von Diamidomesitylen mit Chromsäure oder Eisenchlorid. Rothgelbe nadelförmige Krystalle, bei 100 bis 102° schmelzend, leicht sublimirbar. Ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Seine wässerige Lösung wird durch die verdünntesten Alkalien, auch schon durch Brunnenwasser tief violett gefärbt. Geht durch schweflige Säure sehr leicht in die farblose Hydroverbindung: $C_6H(OH)(CH_3)_2(OH)_2$ über.



sind bis nun zwei bekannt:

- ten. 1. **Mesitylen**, entsteht neben anderen Verbindungen bei der Destillation eines Gemisches von Aceton (s. d. S. 209) und Schwefelsäure,

und wird aus dem öligen Destillate durch fractionirte Destillation abgetrennt. Seine Bildung kann man sich durch Abspaltung von 3 Mol. Wasser aus 3 Mol. Aceton erfolgend denken:



Entsteht auch durch Polymerisirung des aus Propylenbromid dargestellten Allylens: C_3H_4 , durch Sättigen von concentrirter Schwefelsäure mit Allylen und nachherige Destillation der mit etwas Wasser verdünnten Flüssigkeit.

Wasserhelle, stark lichtbrechende, bei 163° siedende Flüssigkeit, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Mesitylensäure und Uvitinsäure liefernd; durch Chromsäure wird es in Trimesinsäure verwandelt. Durch Erhitzen mit Jodphosphonium auf 300° geht es in einen bei 136° siedenden Kohlenwasserstoff: C_9H_{12} über, der bei der Oxydation dieselben Producte liefert, wie das Mesitylen.

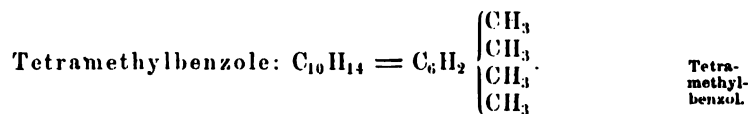
Von Derivaten des Mesitylens sind dargestellt: Mono-, Di- und Trichlormesitylen; Mono-, Di- und Tribrommesitylen; Nitro-, Dinitro- und Trinitromesitylen; Amido- und Diamidomesitylen, nitrirte Amidoderivate und eine Mesitylensäure.

Ein Oxyderivat:

Mesitol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{CH}_3)_3$, wurde durch Verschmelzen von mesitylensäurem Kalium mit Kalihydrat, und aus einer Diazoverbindung des Mesitylens erhalten. Lange weisse Nadeln von phenolartigem Geruch, bei 68 bis 69° schmelzend, und bei 215 bis 220° siedend. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

2. Pseudocumol, ist in gewissen Steinkohlentheersorten neben Mesitylen enthalten, wird aber rein erhalten, indem man ein Gemisch von Monobromxylyl (Para- oder Meta-Reihe) und Jodmethyl mit Natrium behandelt. Farblose, bei 166° siedende Flüssigkeit. Geht bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Xylylsäure und Xylidinsäure über.

Von Pseudocumol sind Brom-, Nitro- und Amidosubstitutionsderivate dargestellt.



1. Alphetramethylbenzol. Durol. Man erhält diesen Kohlenwasserstoff auf synthetischem Wege aus dem vorigen, indem man Monobrompseudocumol, oder besser noch Dibromdimethylbenzol mit Methyljodid und Natrium behandelt. Farblose, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Krystalle, bei $+79$ bis 80° schmelzend. Siedepunkt 189 bis 191° . Leichter wie Wasser, sich mit Wasserdämpfen verflüchtigend, mit leuchtender

Flamme brennbar. Geht bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Cuminsäure und Cumidinsäure über.

Betatetra-
methyl-
benzol.

2. **Betatetramethylbenzol.** In Kältemischungen nicht erstarrendes, bei 192 bis 194° siedendes Liquidum von angenehm aromatischem Geruch. Wird durch Behandlung von Monobrommesitylen mit Jodmethyl und Natrium erhalten.

Zweite Gruppe.

Dem Benzol nicht homologe substituirte Benzolkohlenwasserstoffe und ihre Derivate.

Aethyl-
benzol.

Aethylbenzol: $C_8H_{10} = C_6H_5 \left\{ C_2H_5 \right.$

Dem Dimethylbenzol (Xylol) isomer. Auf synthetischem Wege durch Behandlung eines mit Aether verdünnten Gemisches von Brombenzol und Aethylbromid mit Natrium dargestellt. Farblose, bei 134° siedende Flüssigkeit von 0.866 specif. Gewicht. Liefert bei der Oxydation, sowohl mit Salpetersäure, wie mit Chromsäure: Beuzoësäure.

Es sind verschiedene Derivate dieses Kohlenwasserstoffs dargestellt; ausser Brom- und Nitroderivaten auch zwei Aethylbenzolsulfonsäuren, deren Kaliumsalze mit Aetzkali verschmolzen

Aethyl-
phenol.

Aethylphenol: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ O H \end{array} \right.$

liefern. Ein starres stellt grosse farblose, prismatische Krystalle von phenolartigem Geruch dar; bei + 47 bis 48° schmelzend, bei 211° siedend. In Berührung mit Wasser wird es flüssig, ohne sich darin zu lösen. Löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Brom Tetrabromäthylphenol, $C_6Br_4 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ OH \end{array} \right.$. Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt Aethylen und einen Rückstand, der mit Kalihydrat Monoxybenzol (gewöhnliches Phenol) liefert.

Eine der beiden Aethylbenzolsulfonsäuren liefert starres Aethylphenol, die andere aber ein flüssiges nicht näher studirtes isomeres.

Aethylme-
thylbenzol.

Aethylmethylbenzol (Aethyltoluol): $C_9H_{12} = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C H_3 \end{array} \right.$

Dem Trimethylbenzol isomer. Ist in zwei isomeren Modificationen bekannt.

thyl-

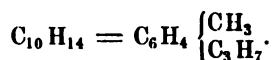
1. Paraäthyltoluol erhält man durch Behandlung von Parabromtoluol mit Jodäthyl und Natrium. Farbloses, bei 161 bis 162° siedendes Liquidum, auch in einer Kältemischung nicht erstarrend. Liefert mit verdünnter Salpetersäure oxydirt Paratoluylsäure, und giebt durch rauchende Salpetersäure nitirt zwei isomere Dinitroäthyltoluole.

2. **Metaäthyltoluol** wird aus Metabromtoluol, Jodäthyl und Natrium erhalten, siedet bei 158 bis 159°, specif. Gew. 0·869 bei 20° und giebt mit Chromsäure oxydirt Isophthalsäure. Metaäthyl-
toluol.

Propylbenzol (Cumol): $C_9H_{12} = C_6H_5 \{C_3H_7.$ Cumol.

Dem Trimethylbenzol und Aethylmethylbenzol isomer. Entsteht beim Erhitzen von Cuminsäure mit Aetzbaryt, oder Kalk. Farblose, bei 151° siedende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Monobrombenzol und normalem Propylbromid wird ein isomerer dem Cumol ausserordentlich ähnlicher, aber bei 157° siedender Kohlenwasserstoff erhalten. Vielleicht ist das Cumol Isopropylbenzol, der letzterwähnte Kohlenwasserstoff aber normales Propylbenzol.

Propylmethylbenzol (Propyltoluol, Cymol): Cymol.



Isomer dem Tetramethylbenzol. Ist im Römisch-Kümmelöl (dem flüchtigen Oele der Samen von *Cuminum Cyminum*) neben dem Aldehyde der Cuminsäure und anderen Stoffen enthalten. Es findet sich ferner neben anderen Bestandtheilen in den ätherischen Oelen von *Ptychotis ajowan*, von *Cicuta virosa*, im Eucalyptusöl; entsteht aus Terpentinöl, Citronenöl, auch anderen isomeren Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen mit Jod, beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und bei der Zersetzung der Dibromide dieser Kohlenwasserstoffe mit Natrium, alkoholischem Kali oder Anilin; bei der Behandlung des Absinthols und Wermuthöls mit Schwefelphosphor, des Wurmsamenöls mit Phosphorsäureanhydrid, bei der Einwirkung von Schwefelphosphor auf Carvacrol und Cymol, endlich neben Toluol, Xylol, Mesitylen und anderen Kohlenwasserstoffen bei der Destillation des Camphers mit wasserentziehenden Agentien (Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid); am Leichtesten beim Erwärmen von Campher mit Phosphorpentasulfid. Bei 175° siedende Flüssigkeit von 0·873 specif. Gew. bei 0°, bei der Oxydation Toluylsäure und Terephthalsäure liefernd. Mit Salpetersäure giebt es zwei isomere Mononitrocymole, und mit Schwefelsäure zwei isomere Cymolsulfonsäuren.

Hydroxylderivate des Cymols. Es sind zwei Oxycymole von Hydroxylderivate.
der Formel $C_6H_3 \begin{cases} C H_3 \\ C_3H_7 \\ O H \end{cases}$, bekannt; nämlich:

1. **Thymol:** $C_{10}H_{13}OH$. Bestandtheil des Thymianöles (von *Thymus serpyllum*, des Monardaöls (von *Monarda punctata*) und von *Ptychotis ajowan*, zugleich mit Cymol und Thymen. Man erhält es aus den Oelen, Thymol.

indem man solche mit Natronlauge ausschüttelt, mit Wasser verdünnt, und die so erhaltene wässrige Lösung der Natriumverbindung mit Salzsäure zersetzt. Grosse farblose, bei + 44° schmelzende Krystalle von thymianähnlichem Geruch, bei 230° siedend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Natrium liefert es Natriumthymolat: $C_{10}H_{13}ONa$. Zerfällt beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid in Propylen und den Phosphorsäureester des Metakresols (S. 518).

Von weiteren Derivaten des Thymols kennt man:

Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Pseudocumol- und Benzoylthymol, Thymolsulfonsäure, sodann die Chinone:

Thymo-
hydro-
chinon.

Thymohydrochinon: $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_2 \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \\ (OH)_2 \end{cases}$, aus dem Thymo-

chinon durch Behandlung mit schwefliger Säure dargestellt, wasserhelle, glasglänzende, vierseitige Prismen, bei 139·5° schmelzend, in höherer Temperatur unzersetzt sublimierend; leicht löslich in siedendem Wasser. Der Methyl ester des Thymohydrochinons ist als einer der Bestandtheile des ätherischen Oeles von *Arnica montana* nachgewiesen. Wird durch oxydirende Agentien leicht in

Thymo-
chinon.

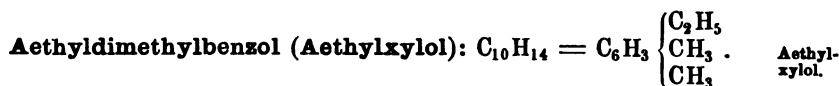
Thymochinon: $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_2 \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \\ O_2 \end{cases}$, verwandelt. Wird bei der

Destillation von Thymol mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten. Gelbe Tafeln, bei 45·5° schmelzend, bei 200° siedend, von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch, mit den Wasserdämpfen flüchtig. Liefert Bromsubstitutionsderivate. Monobromthymochinon giebt mit Kalilauge erwärmt, lange gelbe Nadeln von Oxythymochinon: $C_{10}H_{11}(OH)O_2$.

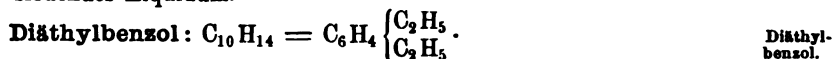
Carvacrol.

2. Carvacrol (Cymophenol): $C_{10}H_{13}OH$. Entsteht durch gelindes Erwärmen von Kümmelöl (*Ol Carvi*) mit wenig krystallisirter Orthophosphorsäure; durch längeres Erhitzen von Campher mit Jod, und durch Schmelzen von thymolsulfonsaurem Kalium mit Aetzkali. Gelbes dickliches, bei 232 bis 232·5° siedendes Oel. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid sowie das Thymol Propylen; bei der Oxydation zunächst Toluylsäure, dann Terephtalsäure, mit Natrium und Kohlensäure eine Säure $C_{11}H_{14}O_3$: Carvacrotinsäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat zwei Säuren, die nicht näher studirt sind; mit Schwefelsäure Carvacrolsulfonsäuren, welche beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure ein mit dem aus Thymol erhaltenes identisches Thymochinon geben.

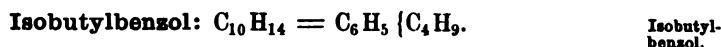
Von Cymolderivaten kennt man weiterhin zwei isomere Cymolmercaptane, $C_{10}H_{13}SH$ (Thiothymol und Thiocymol) und ein Cymoldisulfid $(C_{10}H_{13})_2S_2$.



Isomer mit Tetramethylbenzol und Propylmethylbenzol. Auf synthetischem Wege aus Bromxylol, Jodäthyl und Natrium erhalten, bei 184° siedendes Liquidum.



Isomer dem Tetramethylbenzol, Propylmethylbenzol und dem Aethyldimethylbenzol. Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Bromäthylbenzol und Jodäthyl erhalten, bei 178 bis 179° siedende Flüssigkeit. Giebt bei der Oxydation Aethylbenzoësäure und Terephthalsäure.

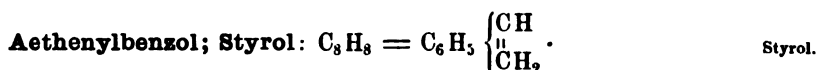


Isomer dem Tetramethylbenzol, Propylmethylbenzol, Aethyldimethylbenzol und Diäthylbenzol. Durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol und Isobutyljodid erhalten, bei 159 bis 161° siedende Flüssigkeit; giebt bei der Oxydation Benzoësäure.

Es giebt demnach nicht weniger wie fünf aromatische Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{14}$.

Noch sehr wenig studirt sind nachstehende Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalte:

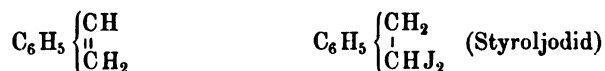
Amylbenzol: $C_{11}H_{16} = C_6H_5 \{C_5H_{11}\}$, Siedep. 193°; bei der Oxydation Benzoësäure liefernd. **Amylmethylbenzol:** $C_{12}H_{18} = C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ C_5H_{11} \end{Bmatrix}$; Siedep. 213°; und **Amyldimethylbenzol:** $C_{13}H_{20} = C_6H_3 \begin{Bmatrix} (CH_3)_2 \\ C_5H_{11} \end{Bmatrix}$; Siedep. 232°. Sie werden alle auf synthetischem Wege nach der allgemeinen Methode dargestellt. Kohlensto-
reichere
Kohlen-
wasser-
stoffe.



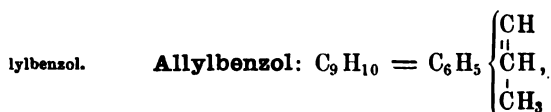
Wie die Formel andeutet, ist dieser aromatische Kohlenwasserstoff als phenylirtes Aethylen zu betrachten, d. h. als Aethylen, C_2H_4 , in welchem 1 At. Wasserstoff durch den Benzolrest C_6H_5 (Phenyl) substituirt ist.

Ist im Storax, dem dickflüssigen Saft der Rinde von *Liquidambar orientale* enthalten, und wird daraus durch Destillation mit Wasser und kohlensaurem Natrium dargestellt. Auch im Steinkohlentheer scheint es vorzukommen, und kann aus Aethylen und Acetylen gewonnen werden,

wenn man diese Kohlenwasserstoffe durch glühende Röhren leitet. Man gewinnt es endlich durch trockene Destillation der Zimmtsäure mit Baryt, und wenn man Benzoläthylbromid: $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_4Br \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \right.$, d. h. Aethylbenzol, in welchem 1 At. H des Aethyls durch Brom ersetzt ist, mit alkoholischem Kali erhitzt. Farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Liquidum von 0.924 specif. Gew. bei 146° siedend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Jod zu der Verbindung $C_8H_8J_2$, Krystalle, welche sich rasch zersetzen, und wie man annehmen kann, durch Uebergang der doppelten Bindung des Kohlenstoffs in der Gruppe C_2H_3 in die einfache gebildet werden:

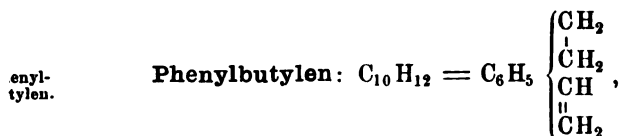


Styrol. Beim Aufbewahren, sehr rasch aber beim Erwärmen auf 200° verwandelt sich das Styrol in das polymere Metastyrol, eine feste, amorphe, durchsichtige Masse, die bei der Destillation wieder in Styrol übergeht. Oxydirende Agentien verwandeln Styrol in Benzoësäure. In seinen Substitutionsderivaten ist nicht Wasserstoff des Benzolrestes, sondern des Aethylenrestes (Alkoholradicals) ersetzt, und werden dieselben daher weiter unten betrachtet.



entsteht neben Phenylpropylalkohol beim Erwärmen von Zimmtalkohol mit Wasser und Natriumamalgam. Farbloses, bei 165 bis 170° siedendes aromatisch riechendes Liquidum. Verbindet sich durch Addition zu dem krystallisirenden Bromid $C_9H_{10}Br_2$.

Ein damit isomerer Kohlenwasserstoff bildet sich in kleiner Menge beim Erhitzen von Benzol mit Bromallyl und Zink. Siedet bei 185° .



ist durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Allyljodid dargestellt. Farbloses, bei 176 bis 178° siedendes Liquidum von 0.9015 specif. Gew. bei $+15.5^\circ$. Liefert mit Brom das Bromid $C_{10}H_{12}Br_2$.



Dieser Kohlenwasserstoff: Acetylen, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Phenyl, C_6H_5 , ersetzt ist, bildet sich auf mehrfache Weise, so bei der trockenen Destillation gewisser aromatischer Säuren: der Phenyl-

propionsäure (s. w. unten), sowie aus Styrol, durch Behandlung der gebromten Derivate desselben mit alkoholischem Kali: $C_8H_8Br_2 - 2HBr = C_8H_6$. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit bei 139 bis 140° siedend. Verbindet sich ähnlich dem Acetylen selbst mit Metallen, so mit Natrium, Kupfer und Silber. Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind denen der entsprechenden Acetylenverbindungen analog.

A n h a n g.

Anilin- und Phenolfarbstoffe.

1. **Anilinfarbstoffe.** Das in den Handel kommende Anilin: ein Anilinfarbstoffe. Gemenge von Anilin und Toluidin, liefert unter geeigneter Behandlung eine Reihe prachtvoller Farbstoffe aller Farbennüancen, die zum Färben von Seide und Wolle, sowie zum Kattundruck ausgedehnte Verwendung finden. Diese Farbstoffe entstehen auch aus käuflichem Toluidin, und zwar Pseudotoluidin enthaltendem, bei der Behandlung mit oxydirenden und mit wasserentziehenden Agentien, namentlich mit Arsensäure, salpetersaurem Quecksilberoxydul- und Oxyd, Quecksilber- und Zinnchlorid, sowie mit chromsaurem Kalium. Sie sind Salze oder Substitutionsderivate gewisser durch die Reactionen gebildeten Basen ziemlich complicirter Zusammensetzung, von welchen die wichtigsten nachstehende sind:

Rosanilin: $C_{20}H_{19}N_3$. Die Salze dieser Base bilden sich bei der Rosanilin. Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, Arsensäure und Salzsäure, Quecksilberchlorid und Zinnchlorid auf käufliches Anilin. Die freie Base erhält man aus den Salzen durch Uebersättigung der kochenden Lösungen derselben mit Ammoniak. Beim Erkalten scheidet sie sich in farblosen, nadelförmigen Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser ab. In Wasser und Alkohol ist das Rosanilin wenig löslich, leicht aber in Alkohol. An der Luft färbt es sich bald roth, und wird beim Erhitzen zersetzt. Es ist eine dreisäurige Base, die mit 1, 2 und 3 Mol. Säure drei Reihen von Salzen bildet, von welchen die mit 1 und 3 Mol. Säure am Leichtesten darstellbar sind. Die einfach-sauren Salze (mit 1 Mol. Säure) sind sehr beständig und haben eine grüne Farbe mit metallischem Schimmer; ihre Lösungen aber sind prachtvoll purpurroth. Die mit 3 Mol. Säure sind gelblich braun und werden schon durch Wasser in einfach saure Salze und freie Säure zerlegt.

Einfach salzsaures Rosanilin: $C_{20}H_{19}N_3, HCl$, rhombische Tafeln von der Farbe und dem Glanze der Cantharidenflügeldecken (grün mit metallischem Reflex), ist der wesentliche Bestandtheil des unter dem Namen Fuchsin bekanntesten Anilinrothes, welches sich in Wasser Fuchsin. wenig, in Weingeist dagegen reichlich mit prachtvoll rother Farbe auf-

löst. Leichter löslich in Wasser ist das essigsäure Rosanilin, welches ebenfalls unter dem Namen Fuchsin in den Handel kommt.

Azalein.

Salpetersaures Rosanilin: $C_{20}H_{19}N_3, HNO_3$, durch Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxydul auf Anilin erhalten, gleicht dem einfach-salzsäuren Salze, und liefert die unter dem Namen Azalein bekannte Modification des Anilinrothes.

Im Rosanilin lassen sich drei Atome Wasserstoff leicht durch Alkoholradicale: Methyl, Aethyl, auch Phenyl ersetzen. Man erhält diese Substitutionsderivate bei der Behandlung des Rosanilins oder seiner Salze mit den Jodiden der Alkoholradicale und Alkohol in höherer Temperatur. Wichtig als Farbstoffe sind von diesen Derivaten:

Anilinviolett.

Triäthylrosanilin: $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$. Die Salze dieser Base lösen sich mit prachtvoll blauvioletter Farbe, und werden zum Färben von Seide und Wolle benutzt. Sie kommen unter dem Namen Anilinviolett oder Hofmann's Violett in den Handel. Ganz ähnlich verhält sich und wird angewendet Trimethylrosanilin. Ein anderes Anilinviolett, entsteht durch die Einwirkung einer Mischung von Benzylchlorid und Methyljodid auf eine Lösung von Rosanilin in Methylalkohol und ist als Jodmethylat des tribenzylirten Rosanilins: $C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3, CH_3J$, zu betrachten. Metallisch grüne Nadeln.

Anilinblau.

Triphenylrosanilin: $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$. Die Salze dieser Base entstehen beim Erhitzen von Rosanilinsalzen mit überschüssigem Anilin auf 180° . Das salzsäure Salz bildet das als Farbe verwendete Anilinblau. Die alkoholische Lösung dieses Salzes ist intensiv und rein blau. Auch durch Einwirkung von Aldehyd auf Rosanilin sind blaue Anilinfarben dargestellt (Aldehydblau).

Aldehydblau.

Wenn bei der Bereitung von Anilinblau weniger Anilin angewendet, oder das Erhitzen nicht lange genug fortgesetzt wurde, so entstehen röthlich-violette, oder blauviolette Farbstoffe, die aus den Salzen des Mono- und Diphenylrosanilins bestehen.

Als Nebenproduct bei der Bereitung des Rosanilins entsteht

Chrysanilin.

Chrysanilin: $C_{20}H_{17}N_3$, eine amorphe, in Alkohol mit gelber Farbe lösliche Base von der Farbe des frisch gefällten chromsauren Bleies, welche zwei Reihen von Salzen bildet, und Seide und Wolle prachtvoll goldgelb färbt.

Durch reducirende Agentien wird das Rosanilin in Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$, eine dreisäurige farblose Base, verwandelt, welche auch ungefarbte Salze liefert, aber durch Oxydationsmittel sehr rasch in Rosanilin zurückverwandelt wird.

Anilingrün.

Anilingrün, Jodgrün, ist ein Nebenproduct bei der Fabrikation der durch Methylierung und Aethylirung aus dem Rosanilin gebildeten violetten Farbstoffe, und wird am Schönsten durch Erhitzen von 1 Thl. essigsäurem Rosanilin; 2 Thln. Methyljodid und 2 Thln. Methylalkohol

erhalten. Im reinen Zustande cantharidengrüne Prismen von der Formel $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3(CH_3J)_2$. Es lässt sich aus dieser jodhaltigen Verbindung eine jodfreie Base darstellen. Das in den Handel kommende Anilingrün ist meist das pikrinsaure Salz dieser Base. Ein anderes Grün (Aldehydgrün) wird durch Erhitzen von schwefelsaurem Rosanilin mit Schwefelsäure und Aethylaldehyd, und Behandlung des gebildeten blauen Farbstoffs mit unterschwefligsaurem Natrium erhalten. Aldehydgrün.

Anilinbraun wird durch Erhitzen von Anilinviolett, oder Anilinblau mit salzsaurem Anilin auf 240° dargestellt. Anilinbraun.

Mauvanilin: $C_{19}H_{17}N_3$. Diese Base bildet sich immer neben Rosanilin, wenn auf ein Gemenge von Anilin und Toluidin, worin ersteres stark vorherrscht, wasserentziehende und oxydirende Agentien einwirken. Die freie Base ist krystallisirbar und braun gefärbt. Die Salze derselben sind bronzefarbig, und in heissem, namentlich aber in ausgesäuertem Wasser gut löslich. Sie färben Wolle und Seide malvenblauviolett (daher der Name). Triphenylmauvanilin liefert Salze, die schön blaue Farbstoffe sind. Neben Mauvanilin bilden sich bei der Fuchsinbereitung noch zwei weitere Basen:

Chrysotoluidin: $C_{21}H_{21}N_3$, und Violanilin: $C_{18}H_{15}N_3$. Die alkoholischen Lösungen der Salze der letztgenannten Base färben Seide und Wolle blauschwarz mit einem Reflex ins Violette. Chrysotoluidin und Violanilin.

Mauvein: $C_{27}H_{24}N_4$. Das schwefelsaure Salz dieser Base: $(C_{27}H_{24}N_4)_2H_2SO_4$ (Anilinpurpur, Violin), entsteht beim Vermischen kalter verdünnter Lösungen von schwefelsaurem (toluidinhaltigem) Anilin und saurem chromsaurem Kalium. Die daraus durch Kali abgetrennte Base ist ein schwarzes, krystallinisches Pulver, in Alkohol mit violetter Farbe löslich, die auf Säurezusatz sofort purpurroth wird. Starke einsäurige Base; die Salze haben grünen Metallglanz und kommen als violette Farbstoffe in den Handel. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd und Essigsäure liefert das Mauvein einen schön rothen Farbstoff, der unter dem Namen

Saffranin in den Handel kommt. Derselbe wird auch durch successive Behandlung von Anilin mit salpetriger Säure und Arsensäure, oder noch besser mit Chromsäure erhalten. Er krystallisirt in grünmetallisch glänzenden Krystallen, und löst sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser durch Blaugrün, Blau, Violett und Purpur wieder in Roth übergeht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{20}N_4$. Einsäurige Base. Saffranin.

Azodiphenylblau, $C_{18}H_{15}N_3$, erhält man durch Behandlung von Azodiphenylamin mit salzsaurem Anilin und Alkohol bei 160° . Die freie Base ist ein dunkelbraunes, in Alkohol und Aether mit rothbrauner Farbe lösliches Pulver. Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes besitzt eine tief violettblaue Farbe, und färbt Seide und Wolle. Azodiphenylblau.

Aehnliche Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von salzsaurem Toluidin und Naphtylamin auf Azodiphenyldiamin, und bei der Einwirkung von Diazoamidotoluol auf salzsaures Anilin, Toluidin und Naphtalin in alkoholischer Lösung.

Anilin-
schwarz.

Anilinschwarz ist keine eigenthümliche Farbe, sondern wird erst auf den zu färbenden Zeugen vermittelt eines Anilinsalzes und gewisser oxydirender Agentien, wie chromsaurem Kalium unter weiterem Zusatze von Kupferchlorid und Ammoniaksalzen allmählich hervorgerufen.

Xylidin liefert für sich und auch mit Toluidin keine Farbstoffe. Gemische aber von Xylidin und Anilin geben mit Arsensäure etc. ganz ähnliche Farbstoffe, wie toluidinhaltiges Anilin.

Phenolfarb-
stoffe.

2. **Phenolfarbstoffe.** Nicht nur allein Phenol im engeren Sinne (Carbolsäure), sondern die Hydroxyderivate des Benzols und seiner Homologen, Kresole etc. überhaupt liefern unter Umständen Farbstoffe, die technischer Verwerthung fähig sind. Namentlich sind es die Aldehyde, gewisse mehrbasische organische Säuren und ihre Anhydride (Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid), welche für sich oder unter Zusatz von Schwefelsäure oder Glycerin mit Phenolen erhitzt, eine grosse Reihe von Farbstoffen liefern. Die Bildung dieser Farbstoffe beruht auf Wasserentziehung und Condensation, durch welche Verkettung mehrerer Phenole mit den entsprechenden Säureresten erfolgt. Die so entstehenden Verbindungen sind entweder selbst Farbstoffe, oder gehen unter der Einwirkung von Schwefelsäure oder anderer chemischer Agentien leicht in solche über. Sie stehen wahrscheinlich zu den Farbstoffen der sogenannten Farbstoffhölzer in sehr naher Beziehung. Die bekanntesten sind nachstehende:

Aurin
(Corallin).

Rosolsäure. Aurin. Corallin: $C_{20}H_{16}O_3$. Wird durch Erhitzen von Phenol (Monoxybenzol) mit Oxalsäure und Schwefelsäure im Grossen dargestellt, und unter obigen Namen als ein Färbematerial in den Handel gebracht, welches Wolle und Seide schön gelbroth färbt. Entsteht übrigens auch, wenn in die Lösung eines Anilinsalzes salpetrige Säure eingeleitet und die gebildete Azoverbindung durch Salzsäure zersetzt wird. Das Handelsproduct bildet eine harzartige Masse mit grünem Metallglanz, die zerrieben ein hellrothes Pulver liefert. Der reine Farbstoff krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in stark glänzenden scharlachrothen triklinen Nadeln; aus Eisessig in roth durchscheinenden dunkelgrün reflectirenden Prismen, die über 220° schmelzen. Die Krystalle lösen sich wenig in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirbaren Atomcomplexen, aus welchen durch Kochen mit Wasser, durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien die Rosolsäure wieder abgeschieden wird. Durch reducirende Agentien (Essigsäure und Eisenfeile, Zinkstaub) verwandelt sich die Rosolsäure in Leukorosolsäure (Leukaurin),

$C_{20}H_{13}O_3$, eine farblose krystallisirbare Verbindung. Die Rosolsäure ist ein sehr geschätzter Farbstoff.

Phenol-Phtaleïn: $C_{20}H_{14}O_4$, bildet sich, wenn Phenol mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf 120° erhitzt wird. Es ist ein beinahe farbloser Körper, der sich in Kalilauge mit prachtvoll rother Farbe löst, die beim Erhitzen mit Zinkstaub wieder verschwindet. Setzt man Salzsäure zur farblos gewordenen Lösung, so scheidet sich Phenol-Phtalin, $C_{20}H_{16}O_4$, in weissen Körnern ab.

Fluoresceïn. Resorcin-Phtaleïn: $C_{20}H_{12}O_5$, entsteht durch Erhitzen von Resorcin mit Phtalsäureanhydrid. Scharlachrothes krystallinisches Pulver, oder aus der Lösung in Methylalkohol krystallisirt, hellgelbe sternförmig gruppirte kleine Prismen. Nichtflüchtig und schon über 290° erhitzt sich zersetzend. Schwerlöslich in den meisten Lösungsmitteln, am Besten noch in Alkohol, Holzgeist und Aceton. Mit Alkalien und mit Ammoniak bildet es Verbindungen, die in Wasser und Alkohol sich sehr leicht mit dunkelrother Farbe lösen; mit Ammoniak liefert es eine rothe Lösung, welche selbst bei starker Verdünnung prachtvoll grün fluorescirt. Durch reducirende Agentien wird es in das farblose Fluoresceïn verwandelt. Von seinen zahlreichen Substitutionsderivaten ist von besonderem Interesse:

Tetrabromfluoresceïn, $C_{20}H_8Br_4O_5$. Die Kaliumverbindung des Tetrabromfluoresceïns, unter dem Namen Eosin als sehr schöner Farbstoff in den Handel gebracht, ist ein braunrothes Pulver mit metallischgrünen Reflexfarben. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen fluoresciren, und färben roth mit einem Stich ins Granatrothe. Säuren fällen daraus ziegelrothes amorphes Tetrabromfluoresceïn, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Aus letzterer Lösung krystallisirt es in schwach gelb gefärbten Prismen. Eine Baryumverbindung: $C_{20}H_6BaBr_4O_5$, krystallisirt in prachtvoll goldgrün schimmernden Prismen.

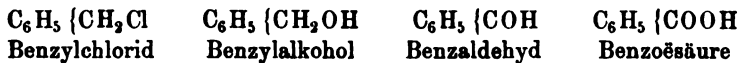
Hydrochinon-Phtaleïn, $C_{20}H_{12}O_5$, wird durch Erhitzen von Hydrochinon mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhalten. Farblos, amorpher Körper, bei 232 bis 234° schmelzend, stärker erhitzt, sich zersetzend, leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure; aus heisser Lösung in Alkohol krystallisirt es mit einem Molecül Alkohol: $C_{20}H_{12}O_5, C_2H_6O$; nach starkem Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen mit 1 Mol. Wasser. Kali und Ammoniak lösen es mit violetter Farbe. Neben dem Hydrochinon-Phtaleïn wird bei der Behandlung von Hydrochinon, Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure ein zweiter Körper erhalten:

Derivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche aus Veränderungen der Seitenketten hervorgehen.

Aromatische Alkohole und aromatische Säuren.

1. Aromatische Alkohole.

Wenn in den Homologen des Benzols, und überhaupt in Benzol-Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten (Alkoholradicalen) ein Atom Wasserstoff gegen Chlor oder Brom ausgetauscht wird, so kann dieses entweder im Benzolreste selbst, oder aber in den Seitenketten, d. h. den Alkoholradicalen geschehen. Im ersteren Falle ist das Chlor inniger gebunden, des doppelten Austausches nicht fähig, und wir haben die Chloride der Benzol-Kohlenwasserstoffe im eigentlichen Sinne. Im letzteren Falle dagegen ist der Charakter des Substitutionsderivates ein anderer. Das Chlor lässt sich ohne Schwierigkeit gegen OH (Hydroxyl) u. s. w. austauschen, durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen, und die Verbindung verhält sich wie das Chlorid eines einwerthigen Alkoholradicals, welches den Benzolrest C_6H_5 mit sich und in die Derivate einführt. Wird das Chlor darin durch OH ersetzt, so haben wir einen wahren einwerthigen Alkohol; der Wasserstoff seiner Hydroxylgruppe verhält sich genau so wie jener der Alkohole der Fettkörper, und werden 2 At. Wasserstoff seiner Seitenkette, an welcher sich das Hydroxyl befindet, unter oxydirender Einwirkung herausgenommen, so entsteht ein Aldehyd, und tritt für die 2 At. Wasserstoff 1 At. Sauerstoff ein, so hat man die dem Alkohol zugehörige Säure, z. B.:



Derartige Alkohole werden als aromatische bezeichnet, und es sind ihre Derivate genau dieselben, wie jene der Alkohole der Sumpfgasreihe. Wir haben demnach hier Aether, zusammengesetzte Aether oder Ester und Aethersäuren, Haloidäther, Mercaptane und Sulfide, Aminbasen, Aldehyde, Ketone und Säuren mit zahlreichen Substitutionsderivaten u. s. w. Ist wie beim Benzol selbst, eine Seitenkette überhaupt nicht vorhanden, so ist durch die Theorie die Möglichkeit der Bildung eines aromatischen Alkohols, oder einer aromatischen Säure ausgeschlossen. Ist in der Seitenkette nur ein Alkoholradical enthalten, so ist auch nur ein Alkohol und eine aromatische Säure möglich, denn die Carboxylgruppe COOH kann sich nur einmal bilden. Sind dagegen zwei Alkoholradicale in der Seitenkette enthalten, so kann sich die Hydroxyl- und die Carboxylgruppe zweimal, bei drei Alkoholradicalen dreimal bilden u. s. w. Z. B.:

Kohlenwasserstoffe.	Monocarbonsäuren.	Dicarbonsäuren.	Tricarbonsäuren.
C_6H_6 Benzol	—	—	—
$C_6H_5(CH_3)$ Toluol	$C_6H_5(COOH)$ Benzoëssäure	—	—
$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right.$ Dimethylbenzol	$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ COOH \end{array}\right.$ Toluylsäuren	$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array}\right.$ Phtalsäuren	
$C_6H_3\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right.$ Trimethylbenzol	$C_6H_3\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ COOH \end{array}\right.$ Mesitylsäure	$C_6H_3\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ COOH \\ COOH \end{array}\right.$ Uvitinsäure	$C_6H_3\left\{\begin{array}{l} COOH \\ COOH \\ COOH \end{array}\right.$ Trimesinsäure

Auch bei den aromatischen Alkoholen, sowie bei den aromatischen Säuren macht sich natürlich der Einfluss der Stellung der Seitenketten geltend und veranlasst zahlreiche Isomerien. Wo nur ein Alkoholradical vorhanden ist, sind Isomerien nicht denkbar. Wo dagegen mehrere vorhanden sind, stellen sich auch Isomerien ein. So kennt man nicht weniger wie drei Toluylsäuren etc. etc.

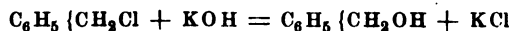
a. *Einwerthige Alkohole.*

Benzylalkohol: $C_7H_8O = C_6H_5\{CH_2OH$.

Benzyl-
alkohol.

Isomer den Kresolen. Oelige, farblose Flüssigkeit, bei $206^\circ C$. siedend, von schwachem, angenehmem Geruch und 1.063 specif. Gew. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Oxydationsmittel in Bittermandelöl (sein Aldehyd), und in Benzoëssäure (seine eigenthümliche Säure) übergeführt.

Bildung. Ausgangspunkt für die Darstellung des Benzylalkohols ist das Benzylchlorid, welches man erhält, wenn man Chlorgas in siedendes Toluol einleitet. Das so erhaltene bei 175° siedende Chlorid geht mit Alkalien, oder mit Bleihydroxyd behandelt, unter Austausch von Chlor gegen OH in Benzylalkohol über:



Man erhält den Benzylalkohol ausserdem durch Behandlung von Benzaldehyd mit alkoholischer Kalilösung, und mit Wasserstoff *in statu nascenti* (s. w. unten). Er ist in Form von Estern in geringer Menge auch im Peru- und Tolubalsam und im Storax enthalten.

Von Derivaten des Benzylalkohols sind Benzyläther, $(C_7H_7)_2O$, Essigsäures Benzyl, $C_6H_5\{CH_2OC_2H_3O$, Benzylchlorid,

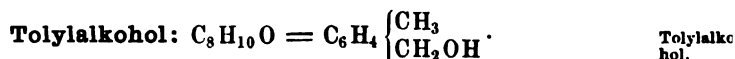
Benzylbromid, Benzylcyanid, Benzylmercaptan, Benzyl-
 dimethylsulfinjodid, $C_7H_7(CH_3)_2SJ$, und Benzylamin, $\left. \begin{matrix} C_7H_7 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$,
 dargestellt. Auch Di- und Tribenzylamin sind bekannt.

Die Aminbasen entstehen alle bei der Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Chlorbenzyl unter starkem Drucke bei 100°.

Benzylamin, auch durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nas-* Benzylar
cendi auf Benzonitril sich bildend, ist isomer mit Toluidin, so wie Benzyl-
 alkohol isomer mit Kresol ist. Es ist ein wasserhelles, schwach und
 eigenthümlich riechendes Liquidum bei 185° siedend, von 0.99 specif.
 Gew. und in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.
 An der Luft zieht es rasch Kohlensäure an und verwandelt sich in kry-
 stallinisches, kohlensaures Benzylamin. Die verschiedene Structur
 des Toluidins und Benzylamins erläutern nachstehende
 Formeln:



Zwei Ester des Benzylalkohols mit aromatischen Säuren: Benzoë-
 saures- und zimmtsäures Benzyl sind im Peru- und Tolubalsam
 enthalten.



Isomer mit den Xylenolen. Weisse bei 58° bis 59° schmelzende
 und bei 217° siedende nadelförmige Krystalle, wenig löslich in kaltem,
 leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verdünnte
 Salpetersäure verwandelt ihn in Tolylaldehyd, welcher unter der
 weiteren Einwirkung oxydirender Agentien in Toluylsäure übergeht.
 Der Tolyllalkohol wurde bisher nur durch Behandlung seines Aldehydes
 mit alkoholischer Kalilösung dargestellt; wahrscheinlich wird er sich
 aber auch auf analoge Weise wie der Benzylalkohol aus Chlortolyl
 gewinnen lassen.

Tolyllchlorid: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_2Cl \end{Bmatrix}$ erhält man, wenn man Chlorgas in Tolyll-
 bis zum Sieden erhitztes Xylol einleitet. Bei 193° siedendes öliges Li-
 quidum. chlorid.

Ausserdem sind der essigsäure Ester und das Mercaptan dieses
 aromatischen Alkohols dargestellt.

Dem Tolyllalkohol isomer sind nachstehende, noch wenig unter-
 suchte aromatische Alkohole:

Phenyl-
äthyl-
alkohol.

1. **Phenyläthylalkohol (Styrylalkohol):** $C_6H_5\{CH_2CH_2OH$. Wird aus dem Benzoläthylbromid, $C_6H_5\{C_2H_4Br$, in ähnlicher Weise, wie der Benzylalkohol aus Benzylchlorid dargestellt. Bei 225° siedende, aromatisch riechende Flüssigkeit.

Secundärer
Phenyl-
äthyl-
alkohol.

2. **Secundärer Phenyläthylalkohol:** $C_6H_5\{CHOHCH_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine weingeistige Lösung von Acetophenon. Lange farblose, spiessige Krystalle, bei 120° schmelzend. Wie es scheint unzersetzt destillirbar. Liefert bei der Behandlung mit Phosphorchlorid Chloräthylbenzol, $C_6H_5\{CHCl.CH_3$, mit Chlorzink behandelt, Styrol.

Phenyl-
propyl-
alkohol.

Phenylpropylalkohol: $C_9H_{12}O = C_6H_5\{CH_2CH_2CH_2OH$. Farblose, dickliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, 1.008 specif. Gew. bei $+18^\circ$, bei 235° siedend, und auch bei -18° noch nicht erstarrend. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Liefert bei der Oxydation Phenylpropionsäure (s. w. u.).

Bildet sich bei der Behandlung von Zimmtalkohol (s. u.) mit Wasserstoff *in statu nascendi*; ist aber auch als Ester, wahrscheinlich als Zimmtsäure-Phenylpropylester im Storax enthalten.

Secundärer
Phenyl-
propyl-
alkohol.

Secundärer Phenylpropylalkohol: $C_6H_5\{CH_2CHOHCH_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Aethylphenylketon. Bei 210 bis 211° siedende, nicht näher studirte Flüssigkeit.

Cymyl-
alkohol.

Cymylalkohol: $C_{10}H_{14}O = C_6H_4\left\{\begin{array}{l} C_3H_7 \\ CH_2OH \end{array}\right.$
(Cuminalkohol)

Wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwachem aromatischem Geruch, brennendem Geschmack, bei $243^\circ C$. siedend, löslich in Weingeist, wenig löslich in Wasser. Geht beim Schmelzen mit Kalihydrat in Cuminsäure und Cymol über, und wird auch durch Salpetersäure in Cuminsäure übergeführt.

Der Cuminalkohol wird durch Behandlung seines Aldehyds: des Cuminols, mit weingeistiger Kalilösung, ganz ähnlich dem Benzylalkohol erhalten. Man erhält ihn ferner bei der Behandlung von Cuminol mit Wasserstoff *in statu nascendi*. Seine Derivate sind noch wenig studirt.

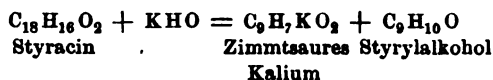
Zu den einwerthigen, aromatischen Alkoholen zählt ferner der nicht in obige Reihe gehörende, wasserstoffärmere

Zimmtalkohol: $C_9H_{10}O = C_6H_5(CH - CH - CH_2OH)$.
(Phenylallylalkohol)

Farblose, seidenglänzende, angenehm aromatisch nach Hyacinthen riechende Nadeln, bei $+ 33^{\circ}C$. schmelzend, bei $250^{\circ}C$. sich unzersetzt verflüchtigend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zimmtalkohol.

Durch Wasserstoff in *statu nascendi* verwandelt er sich in Phenylpropylalkohol (s. o.), durch Oxydationsmittel geht er anfänglich in Zimmtöl, sein Aldehyd, hierauf in Zimmtsäure, seine eigenthümliche Säure, über. Salpetersäure verwandelt ihn in Zimmtsäure und Bittermandelöl, Schwefelsäure giebt, wie es scheint, Zimmtäther.

Man erhält den Zimmtalkohol durch Behandlung des Styracins (zimmtsäuren Styryls) mit Kalilauge:



ferner der wenig studirte

Sycocerylalkohol: $C_{18}H_{29}(OH)$.

Sycocerylalkohol.

Feine, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 90° schmelzende Krystalle, nicht ohne Zersetzung sublimirbar. Ist als essigsaures Sycoceryl im Harze von *Ficus rubiginosa* enthalten. Seine Constitution ist unbekannt.

b. *Zweiwerthige Alkohole.*

Die bis nun aufgeführten aromatischen Alkohole sind einwerthige; allein die Theorie muss auch die Existenzfähigkeit zweiwerthiger, den Glycolen entsprechender aromatischer Alkohole voraussetzen. Vorläufig ist ein derartiger Alkohol dargestellt, nämlich:

Tolylenalkohol: $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{Bmatrix}$.

Tolylenalkohol.

Man erhält diesen Alkohol, indem man das durch Einwirkung von Brom auf siedendes Paroxylol (S. 523) entstehende Tolylenbromid:

$C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{Bmatrix}$, mit Wasser auf 170 bis 180° erhitzt. Farblose, bei 112 bis 113° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Wasser. Geht durch oxydirende Agentien in Terephthalsäure über. Von Derivaten ist der Essigsäure-Tolylenester: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2OC_2H_3O \\ CH_2OC_2H_3O \end{Bmatrix}$, dargestellt.

Zu den zweiwerthigen aromatischen Alkoholen zählen auch zwei Körper, welche als Oxyalkohole zu bezeichnen sind, und in Aromatische Oxyalkohole.

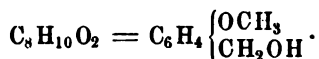
der Reihe der Fettkörper keine Analoga haben, da ihre Existenzfähigkeit durch die eigenthümliche Structur des Benzols bedingt ist. Sie sind nämlich halb Phenole und halb aromatische Alkohole, indem eines ihrer beiden Hydroxyle direct an den Kohlenstoff des Benzolkerns angelagert ist, während das andere der Seitenkette, d. h. der die Alkohole charakterisirenden Atomgruppe CH_2OH angehört.

Saligenin. **Saligenin. Ortho-Oxybenzylalkohol:** $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$

Perlmutterglänzende, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Tafeln, bei 82° schmelzend und bei 100° sublimirend. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Verdünnte Säuren verwandeln es in Saliretin, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Durch Oxydation geht es in salicylige und Salicylsäure, d. h. in sein Aldehyd und seine eigenthümliche Säure über.

Saligenin ist ein Zersetzungsproduct des Salicins, eines in den Weiden und verschiedenen Populusarten enthaltenen Glykosides (s. w. unten) und entsteht daraus durch Einwirkung gewisser Fermente. Aus seinem Aldehyde: der salicyligen Säure, erhält man es durch Wasserstoff *in statu nascendi*. Ist isomer mit Orcin (S. 520), Homobrenzkatechin (S. 519) und Guajacol (S. 500).

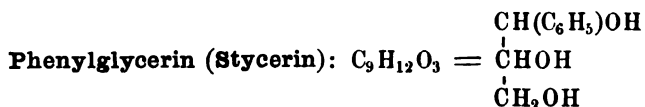
Anisalkohol. **Anisalkohol. Methylparaoxybenzylalkohol:**



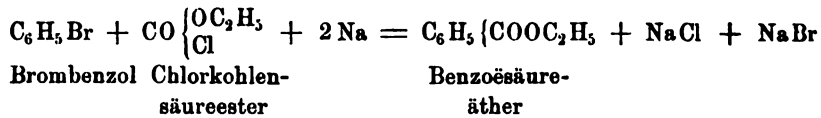
Farblose, glänzende Prismen, die bei $+20^\circ$ schmelzen und bei 250° unzersetzt destilliren. Von schwach aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Oxydirende Agentien verwandeln ihn in anisylige Säure (sein Aldehyd) und Anissäure (seine eigenthümliche Säure. Vgl. w. unten). Wird durch Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf Anisaldehyd erhalten.

Dreiwertige aromatische Alkohole. Aromatische Glycerine.

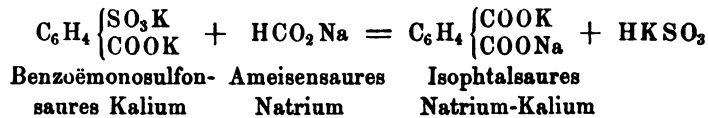
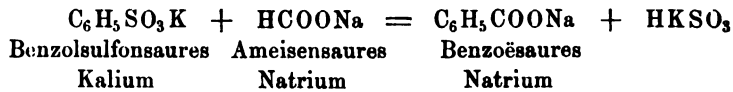
Vorläufig ist eine einzige derartige Verbindung bekannt:



Man gelangt zu diesem Glycerin, indem man Zimmtalkohol (Phenylallylalkohol) mit Brom behandelt, wobei das Dibromhydrin des Phenylglycerins: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCHBrCH}_2\text{OH}$ durch directe Addition entsteht, welches farblose, glänzende, bei 74° schmelzende Tafeln darstellt. Durch



7. Behandlung der Kaliumsalze der aromatischen Sulfonsäuren mit Ameisensäurem Natrium, wobei sich saures schwefligsaures Kalium und das Natriumsalz einer aromatischen Dicarbonsäure bilden; z. B.:



Auch aus einigen Glykosiden und gewissen Flechten können auf mehrfache Weise aromatische Säuren erhalten werden.

Vorkom-
men.

Viele finden sich fertig gebildet in der Natur, namentlich in Harzen und Balsamen, einzelne, wie Hippursäure, Tyrosin: im Thierorganismus, theils in der Form von Salzen, zusammengesetzten Aetherarten, Amido-derivaten etc.

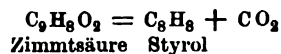
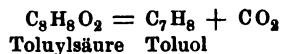
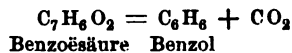
Werthig-
keit und
Basicität
derselben.

So wie bei den Säuren der Fettreihe, so ist auch bei den aromatischen Säuren, die Werthigkeit und Basicität eine verschiedene. Sie wird hier wie dort gemessen durch die Anzahl der Hydroxyle (Werthigkeit) und durch jene der Carboxyle, CO_2H (Basicität). In diesem Sinne unterscheidet man auch bei den aromatischen Säuren Mono-, Di-, Tricarbonsäuren etc., sowie ein-, zwei-, dreiwertige Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren u. s. w. Während es bisher nicht gelungen ist, mehr wie vier Atome Wasserstoff des Benzols durch Methyl zu ersetzen, ist eine Säure bekannt, in welcher alle sechs Wasserstoffatome des Benzols durch ebenso viele Carboxyle ersetzt sind.

Von den Umsetzungen der aromatischen Säuren sind nachstehende von allgemeinem Interesse:

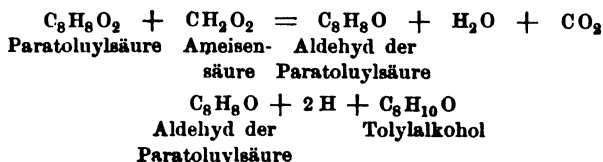
Umsetzun-
gen.

1. Unterwirft man die aromatischen Säuren mit überschüssigem gebranntem Kalk der trockenen Destillation, so zerfallen sie in einen aromatischen Kohlenwasserstoff und Kohlensäure:



2. Von einigen aromatischen Säuren gelangt man in die correspondirenden Alkohole, indem man ihre Calciumsalze mit Ameisensäurem

Calcium der trockenen Destillation unterwirft, wobei zunächst ihre Aldehyde gebildet werden. Diese aber gehen durch Wasserstoff *in statu nascendi*, oder durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge sehr leicht in die betreffenden Alkohole über:



3. Mit Chlor, Brom und Jod, mit Fluor, sowie mit Nitroyl geben sie ausserordentlich zahlreiche Substitutionsderivate mit kaum übersehbaren Isomeriefällen. Ihre Nitrosäuren gehen durch reducirende Agentien in Amidosäuren über, und diese zerfallen beim Erhitzen in Kohlensäure und in ein Amidoderivat eines aromatischen Kohlenwasserstoffs: (Anilin, etc.).

Ausserdem sind zahlreiche Aldehyde, Ketone, Amide und Aminsäuren, Chloride, überhaupt alle jene Derivate bekannt, die wir bei den fetten Säuren (im allgemeinsten Sinne) kennen. Den aromatischen Säuren aber wieder eigenthümlich sind die Azo- und Diazoverbindungen. Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind denen der übrigen Azoverbindungen analog, und ihr Ausgangspunkt die aromatischen Nitrosäuren. Auch ihre Constitution wird ähnlich gedeutet, wie jene der übrigen Azoverbindungen. Zwei Stickstoffatome verankern zwei Säurereste.

Eine eigenthümliche Beziehung haben gewisse aromatische Säuren zum thierischen Organismus. Benzoësäure, Toluylsäure und Cuminsäure, dem Organismus einverleibt, nehmen darin eine stickstoffhaltige Atomgruppe auf, und verwandeln sich in stickstoffhaltige Säuren von dem Charakter der Amidosäuren, oder der Aminsäuren.

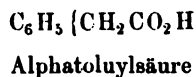
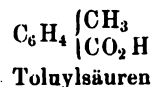
Eigenthümliche Beziehungen aromatischer Säuren zum Thierorganismus.

Die Theorie der chemischen Structur, bei allen aromatischen Substanzen vom Benzol ausgehend, deutet die Constitution der aromatischen Säuren in sehr befriedigender Weise, und giebt Rechenschaft über die hier so zahlreichen Isomerien. In allen Säuren ist ein Benzolrest und sind eine oder mehrere Carboxylgruppen, CO_2H , enthalten. Daneben aber noch Seitenketten oder keine. Die Carboxylgruppen sind entweder an den Benzolrest selbst angelagert, oder aber sie befinden sich an einer Seitenkette. Daraus, sowie aus der verschiedenen relativen Stellung der Seitenketten zum Benzolkern, und zu den Carboxylgruppen folgt die Möglichkeit mannigfaltiger Isomerien.

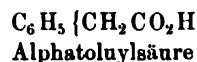
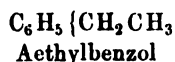
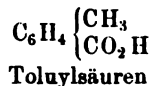
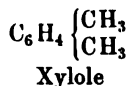
Zahlreiche Isomerien der aromatischen Säuren und ihre Deutung.

So kennt man vier Säuren von der Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, nämlich Orthotoluylsäure, Metatoluylsäure, Paratoluylsäure und Alpha-toluylsäure. Die Verschiedenheit dieser Säuren ist, wie ihre Bildungs- und Umsetzungsweisen lehren, in der Verschiedenheit ihrer Structur begründet. In den Toluylsäuren ist die Carboxylgruppe direct an den

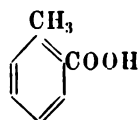
Benzolkern gelagert, in der Alphatoluylsäure dagegen befindet sie sich an einer verlängerten Seitenkette, wie nachstehende Strukturformeln erläutern:



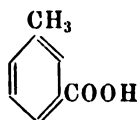
Die Toluylsäuren entsprechen den Xylole, die Alphatoluylsäure dem Aethylbenzol:



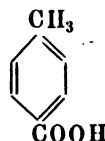
Die Toluylsäuren sind aber unter sich wieder verschieden, und zwar, wie die Theorie annimmt, durch die relative Stellung der Methyl- und der Carboxylgruppe (1, 2; 1, 3; 1, 4), was wir graphisch in folgender Weise ausdrücken können:



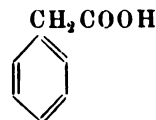
Orthotoluylsäure



Metatoluylsäure



Paratoluylsäure



Alphatoluylsäure

Die drei Toluylsäuren entsprechen den drei Xylole (Ortho-, Meta- und Paraxylole).

Da die aromatischen Säuren aus der Veränderung der aus Alkoholradicalen bestehenden Seitenketten der Benzolkohlenwasserstoffe hervorgehen, so ist es klar, dass sie gewissermaassen ein Doppelgesicht zeigen. Sie erscheinen gewissermaassen als fette Säuren, als Säuren der Oelsäurereihe, der Glycolsäurereihe etc., welche einen Benzolrest mit sich führen. Sie enthalten Benzolreste (Phenyl: C_6H_5) und Reste der obengenannten Säuren. So sind die Bezeichnungen: Phenylameisensäure, Phenyllessigsäure, Phenylpropionsäure, Phenylacrylsäure, Phenylangelicasäure, Phenylglycolsäure, Phenylmilchsäure in der That zutreffende.

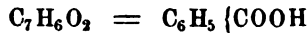
Von allen aromatischen Säuren ist die Benzoësäure die am Genauesten studirt, und hat das Studium ihrer ausserordentlich zahlreichen Derivate die theoretischen Anschauungen über die Constitution organischer Verbindungen wesentlich geläutert. Aus den Derivaten der Benzoësäure wurde die Radicaltheorie, und namentlich die Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale zuerst consequent entwickelt.

a. Aromatische Monocarbonsäuren.

1) Einwerthige Monocarbonsäuren.

Benzoësäure.

Phenylameisensäure.



Farblose, dünne, perlmutterglänzende Blättchen und Nadeln, von schwach aromatischem Geruch und schwach saurem stechendem Geschmack. Schmilzt bei 121° und siedet bei 249°, wobei sie in sehr schönen irisirenden Nadeln sublimirt. In offenen Gefäßen verflüchtigt sie sich schon bei 100° in nicht unerheblicher Menge. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in heissem, in Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf. Ihre Lösungen reagiren sauer. Auch in Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich, und wird aus der Lösung durch Wasser gefällt. Ihre Dämpfe greifen die Schleimhaut an und reizen zu Husten und Thränen. An der Luft erhitzt, brennt sie mit leuchtender Flamme. Leitet man ihren Dampf durch ein glühendes Rohr, so zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure (vergl. S. 544).

Eigen-
schaften

Vorkommen. Die Benzoësäure ist in vielen Harzen und mehreren ätherischen Oelen enthalten, so im Benzoëharz (daher der Name), Drachenblut u. a. m. und endlich im faulenden Harne pflanzenfressender Thiere. Auch im normalen Menschenharn scheint unter gewissen Umständen Benzoësäure vorzukommen.

Vorkom-
men.

Ihre wichtigeren Bildungsweisen sind folgende: Sie entsteht durch Oxydation ihres Aldehydes: des Bittermandelöls, ihres Alkohols: des Benzylalkohols, durch Oxydation des Toluols und zahlreicher anderer, nur eine Seitenkette enthaltender Kohlenwasserstoffe. Ferner tritt sie als Zersetzungsproduct gewisser aromatischer Säuren, als Spaltungsproduct der Hippursäure, endlich auch als Zersetzungsproduct der Eiweisskörper auf. Auch synthetisch lässt sie sich auf mehrfache Weise darstellen (vergl. S. 544).

Bildung-
weisen.

Man stellt die Benzoësiure hauptsächlich aus Benzoëharz und aus gefaultem Pferdeharn dar. Aus Ersterem durch Sublimation, indem man das gepulverte Harz in einem passenden Apparate der Sublimation unterwirft. Auf nassem Wege aus dem Benzoëharz, indem man selbes mit Kalkmilch auskocht, und aus der filtrirten und abgedampften Lösung des benzoësauren Calciums die Benzoësiure durch Salzsäure ausscheidet, sodann durch Sublimation reinigt. In ganz ähnlicher Weise erhält man sie aus gefaultem Pferdeharn. In der Pharmacie

Darstell-

findet sie unter der Bezeichnung *Acidum benzoicum, Flores Benzoës* als Heilmittel, in der Industrie bei der Seidenfärberei als Beizmittel ausgedehnte Anwendung.

Derivate der Benzoësäure.

Benzoë-
säure Salze.

Benzoësaure Salze. Dieselben sind meist in Wasser und Alkohol löslich. Aus ihren Lösungen wird die Benzoësäure durch Mineralsäuren gefällt. Die Lösungen geben mit Eisenchlorid einen röthlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd. Bei der trockenen Destillation liefern sie Benzol und Benzophenon.

Benzoësaures Calcium: $(C_7H_5O_2)_2Ca'' + 3H_2O$. In Wasser leicht lösliche, glänzende, farblose Prismen.

Benzoësaures Kupfer: $(C_7H_5O_2)_2Cu''$, krystallisirt in blauen kleinen Nadeln. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzoësäure, Benzol, Phenol, Phenyläther, benzoësaures Phenyl, und bei nicht zu starkem Erhitzen salicylsaures Kupfer.

Benzoë-
saures
Silber.

Benzoësaures Silber: $C_7H_5AgO_2$, ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der aus der wässerigen Lösung sich in glänzenden Blättchen ausscheidet.

Ester
der Benzoë-
säure.

Auch mehrere Ester der Benzoësäure, wie benzoësaures Methyl-, -Aethyl-, -Amyl und benzoësaures Phenyl sind dargestellt. Erstere sind aromatisch riechende Liquida, letzteres (Benzophenid) stellt farblose, leicht schmelzbare, beim Erwärmen nach Geranium und Rosen riechende Prismen dar.

benzoyl-
chlorid.

Benzoylchlorid: $C_6H_5\{COCl$, wird durch Destillation eines Gemenges von Benzoësäure und Phosphorchlorid erhalten: $C_6H_5\{COOH + PCl_5 = PCl_3O + HCl + C_6H_5\{COCl$.

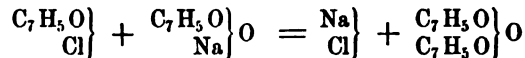
Farbloses, stark lichtbrechendes, brennbares Liquidum von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch, von 1.196 specif. Gew. und 196° Siedepunkt. Sinkt in Wasser unter und zersetzt sich damit allmählich in Benzoësäure und Salzsäure: $C_7H_5OCl + H_2O = C_7H_5O_2 + HCl$.

benzoyl-
bromid,
jodid und
fluorid.

Auch Benzoylbromid, Benzoyljodid, Benzoylfluorid und Benzoylcyanid sind dargestellt.

benzoë-
säure-
anhydrid.

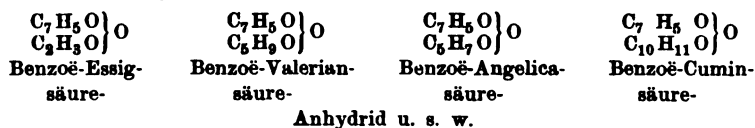
Benzoësäureanhydrid: $C_7H_5O\}O$ oder $C_6H_5\{CO\}O$, wird durch Einwirkung von benzoësaurem Natrium auf Benzoylchlorid erhalten:



Farblose rhombische, bei 42° C. schmelzende Prismen, die sich bei 310° C. unzersetzt verflüchtigen. Riecht eigenthümlich, von Benzoësäure

verschieden, schmilzt in kochendem Wasser, und geht darin sehr langsam in Benzoësäure über. Ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösungen reagiren nicht sauer. Mit Salzsäure setzt es sich in Benzoëssäure und Benzoylchlorid um.

Bringt man Benzoylchlorid, statt mit benzoësaurem Natrium, mit den Natriumsalzen anderer einbasischer organischer Säuren zusammen, so erhält man gemischte Anhydride, so z. B.:



Behandelt man Benzoylchlorid mit Baryumsuperoxyd und Wasser, so erhält man

Benzoylsuperoxyd: $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{O}_2$, in glänzenden, beim Erhitzen sich unter Explosion zersetzenden Krystallen. Benzoyl-
superoxyd

Behandelt man dagegen Benzoylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat, so verwandelt es sich in

Thiobenzoësäure: $\text{C}_6\text{H}_5\{\text{COSH}$. Kleine, farblose, rhombische Tafeln, geruch- und geschmacklos, bei 129°C . schmelzend, in höherer Temperatur sich zersetzend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Sie liefert krystallisirbare Salze. Oxydirt sich in ätherischer Lösung an der Luft zu Benzoyldisulfid: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{S}_2$. Eine mit obiger Thiobenzoësäure isomere Thioben-
säure.

Thiobenzoësäure, wahrscheinlich $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSOH}$, entsteht neben Benzoësäure bei der Oxydation des Sulfobenzaldehyds. Sie krystallisirt in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln, zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, ist aber noch wenig studirt.

Dithiobenzoësäure: $\text{C}_6\text{H}_5\{\text{CSSH}$. Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht beim Vermischen von Benzotrithlorid: $\text{C}_6\text{H}_5\{\text{CCl}_3$, mit einer alkoholischen Schwefelkaliumlösung. Die freie Säure ist ein schweres violettrothes, sehr unbeständiges Oel. Dithioben-
zoësäure.

Auch ein **Benzoylsupersulfid:** $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{S}_2$, ist durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Benzoësäureanhydrid dargestellt. Farblose Prismen, löslich in Schwefelkohlenstoff, bei 123° schmelzend, bei höherer Temperatur sich zersetzend. Benzoyl-
supersulfid

Benzamid, $\text{C}_6\text{H}_5\{\text{CONH}_2$. Kann durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniak in ganz analoger Weise erhalten werden wie Acetamid aus Acetylchlorid und Ammoniak dargestellt werden kann. Krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 115°C . schmelzen, und bei höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich; in kochendem dagegen, sowie in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Beim Kochen mit Alkalien und starken Säuren zersetzt es sich in Benzoësäure und Ammoniak. Mit Chlorwasser- Benzamid

stoffsäure und mit Quecksilber vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen.

Das Benzamid kann noch auf verschiedene andere Weisen erhalten werden: durch die Einwirkung von Ammoniak auf Benzoësäure-Anhydrid, auf benzoësaures Aethyl, — durch trockne Destillation eines Gemenges äquivalenter Mengen von benzoësaurem Natrium und Salmiak, endlich bei der Behandlung der Hippursäure mit Bleisuperoxyd.

Es liefert mehrere Substitutionsproducte und sonstige Derivate, worunter mehrere secundäre Amide (Phenylbenzamid, Phenyldibenzamid, Benzanilid, Selenbenzamid u. a. m.)

orben-
säuren.

Chlorbenzoësäuren. Es sind dargestellt: drei isomere Monochlorbenzoësäuren: $C_7H_5ClO_2$, alle drei sind fest und krystallisirbar; eine Dichlorbenzoësäure: $C_7H_4Cl_2O_2$, zwei Trichlorbenzoësäuren: $C_7H_3Cl_3O_2$, und eine Tetrachlorbenzoësäure: $C_7H_2Cl_4O_2$.

Brombenzoësäuren. Man kennt drei Monobrombenzoësäuren: $C_7H_5BrO_2$, sodann je eine Dibrombenzoësäure: $C_7H_4Br_2O_2$, Tribrombenzoësäure: $C_7H_3Br_3O_2$, und Pentabrombenzoësäure: $C_7HBr_5O_2$.

benzö-
ren.

Jodbenzoësäuren. Dargestellt sind drei Monojodbenzoësäuren: $C_7H_5JO_2$.

orben-
säuren.

Fluorbenzoësäuren. Es ist nur eine Monofluorbenzoësäure: $C_7H_5FO_2$, bekannt.

roben-
säuren.

Nitrobenzoësäuren. Die drei von der Theorie verlangten Mononitrobenzoësäuren: $C_7H_5(NO_2)O_2$, sind sämmtlich bekannt. Dinitrobenzoësäuren: $C_7H_4(NO_2)_2O_2$, sind vier dargestellt, während die Theorie die Existenz von sechsen vorhersieht. Auch gechlorte und gebromte Nitrobenzoësäuren kennt man.

idoben-
säuren.

Amidobenzoësäuren. Den drei isomeren Mononitrobenzoësäuren entsprechen drei durch Reduction derselben entstehende



welche sämmtlich bekannt sind. 1. Orthoamidobenzoësäure (Anthranilsäure), 2. Metaamidobenzoësäure, 3. Paraamidobenzoësäure (Amidodracylsäure). Alle drei Säuren sind krystallisirbar, liefern, ähnlich wie die Amidosäuren der fetten Säuren, mit Metalloxyden und mit Säuren salzartige Verbindungen, und zerfallen beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Anilin und Kohlensäure.

Von **Azoverbindungen** kennt man zwei Hydrazobenzoësäuren: $C_{14}H_{12}N_2O_4$, eine Azoxybenzoësäure: $C_{14}H_{10}N_2O_5$, und eine Diazobenzoësäure: $C_7H_4N_2O_2$. Endlich sind vier

Diamidobenzoësäuren: $C_6H_3 \begin{Bmatrix} (NH_2)_2 \\ COOH \end{Bmatrix}$, und eine Triamidobenzoësäure: $C_6H_2 \begin{Bmatrix} (NH_2)_3 \\ COOH \end{Bmatrix}$, dargestellt. Sie sind sämmtlich

krystallisirbar und zerfallen beim Erhitzen in Diamido-, resp. Triamidobenzole und Kohlensäure. Auch nitrirte Amidobenzoësäuren sind dargestellt. Nitrometaamidobenzoësäure und Dinitroparamidobenzoësäure (Chrysanissäure).

Benzoë sulfonsäuren. Wenn von den Wasserstoffatomen des Benzolrestes der Benzoësäure und ihrer Derivate eines oder mehrere durch den Schwefelsäurerest SO_3H ersetzt werden, so entstehen Sulfonsäuren, welche neben der Carboxylgruppe noch einen oder mehrere Schwefelsäurereste enthalten. Von derartigen Verbindungen kennt man

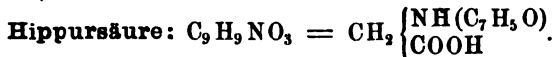


in zwei isomeren Modificationen. Die eine: **Metabenzoesulfonsäure** entsteht neben einer geringen Menge der zweiten Modification bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzoësäure. Zerfliessliche Krystalle. Die zweite: **Parabenzoesulfonsäure**, erhält man bei der Oxydation von Paratoluolsulfonsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Nicht zerfliessliche Nadeln. Beide Säuren sind selbstverständlich zweibasisch und liefern krystallisirbare Salze.



ist ebenfalls in zwei isomeren Modificationen bekannt. Beide Säuren sind dreibasisch.

Zu den Derivaten der Benzoësäure zählen weiterhin:



Nach ihrem ganzen Verhalten muss die Hippursäure als Amidoessigsäure (vergl. S. 221) betrachtet werden, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch das Radical Benzoyl, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, ersetzt ist. Es ist demnach das Benzoyl der Seitenkette angehörig.

Grosse, wohl ausgebildete, milchweisse, vierseitige Prismen, geruchlos, schwach bitterlich schmeckend, leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist, schwieriger in kaltem Wasser und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Beim Erhitzen schmilzt die Hippursäure zu einem öligen Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie zuerst in Benzoësäure und benzoësaures Ammonium, dann in Benzonitril, Blausäure und harzartige Producte.

Wird sie mit Schwefelsäure, Salzsäure oder anderen Mineralsäuren oder mit Alkalien gekocht, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Amidoessigsäure:



Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie durch Fermente in alkalischen Flüssigkeiten, z. B. im faulenden Harne, wobei übrigens die Amidoessigsäure sehr rasch in Ammoniak und andere Producte umgesetzt wird.

Durch salpetrige Säure wird sie in Benzoglycolsäure verwandelt. Bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd und Wasser liefert sie Benzamid, Kohlensäure und Wasser.

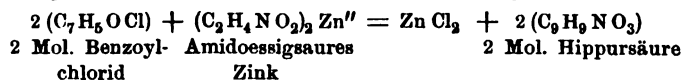
ur-
Salze. Die Hippursäure ist eine wohlcharakterisirte einbasische Säure, die mit Basen die hippursäuren Salze bildet. Die Salze sind krystallisirbar und meist in Wasser löslich. Aus ihren Lösungen wird durch stärkere Säuren die Hippursäure ausgeschieden.

Hippursäures Calcium: $(C_9H_8NO_3)_2Ca''$ krystallisirt in Säulen oder Blättchen. Scheidet sich aus concentrirtem Kuh- oder Pferdeharn häufig aus. — Hippursäures Silber: $C_9H_8AgNO_3$, bildet farblose, seidenglänzende Nadeln.

Auch ein hippursäures Aethyl: $C_9H_8(C_2H_5)NO_3$ ist dargestellt. Es stellt farblose feine Nadeln dar, die in Alkohol löslich sind. Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak geht es in Hippuramid: $C_9H_{10}N_2O_2$, über.

om- Vorkommen. Die Hippursäure ist eines der Producte des thierischen Stoffwechsels und insbesondere des Stoffwechsels der Pflanzenfresser. Sie ist ein Normalbestandtheil des Harnes der pflanzenfressenden Säugethiere, vor Allem der Pferde und der Rinder etc. Im menschlichen Harn ist sie bei gesunden Individuen und normaler Nahrung nur in geringer Menge vorhanden, allein bei ausschliesslicher Pflanzenkost kommt ihre Menge der im Harn von Pflanzenfressern gleich. Auch im Blute der Pflanzenfresser, sowie in den Excrementen von Schildkröten und Schmetterlingen wurde sie nachgewiesen.

ung. Hippursäure tritt im menschlichen Harn in reichlicher Menge nach dem Genusse von Benzoësäure, Bittermandelöl, Zimmtsäure und Chinasäure auf, und kann auf synthetischem Wege auch ausserhalb des Organismus gewonnen werden, wenn man Benzoësäure und Amidoessigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160 bis 180° C. erhitzt; ferner durch Behandlung von Benzoylchlorid mit amidoessigsäurem Zink:



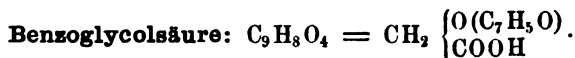
Man erhält sie endlich durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Benzamid nach der Gleichung:



stellung. Die gewöhnlichste Art der Darstellung der Hippursäure besteht darin, frischen Kuhharn, mit Kalkmilch vermischt, einige Minuten lang zu kochen, hierauf zu coliren, rasch auf ein geringes Volumen einzudampfen und aus der eingedampften, hippursäures Calcium enthaltenden Lösung die Hippursäure durch Salzsäure zu fällen. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt. Nimmt man faulen Kuh- oder Pferdeharn, so erhält man nur Benzoësäure.

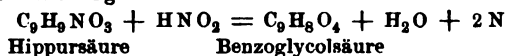
stitu-
pro-
e. Von Substitutionsproducten erwähnen wir Chlorhippursäure: $C_9H_8ClNO_3$, und Nitrohippursäure: $C_9H_8(NO_2)NO_3$. — Beide Säuren entstehen auch im Organismus selbst nach dem Genusse von Chlor- und Nitrobenzoësäure. Die Nitrohippursäure erhält man auch durch Behandlung der Hippursäure

mit Salpetersäure und Schwefelsäure; sie bildet in Weingeist und Aether leicht lösliche Krystalle.



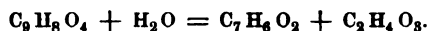
Benzoglycolsäure.

Diese Säure entsteht bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Hippursäure nach der Gleichung:



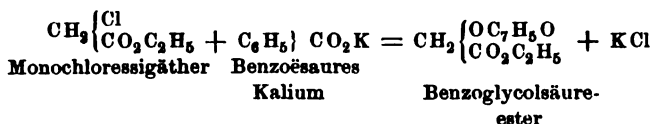
Nach Bildungs- und Spaltungsweisen muss die Benzoglycolsäure einen Rest der Glycolsäure, und einen solchen der Benzoësäure enthalten und kann als Glycolsäure betrachtet werden, in welcher der Wasserstoff des nicht der Carboxylgruppe zugehörigen Hydroxyls durch Benzoyl: C_7H_5O , vertreten ist. Dies entspricht der oben gegebenen Structurformel.

Farblose Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure ist einbasisch und giebt mit Metallen krystallisirbare Salze. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Glycolsäure:

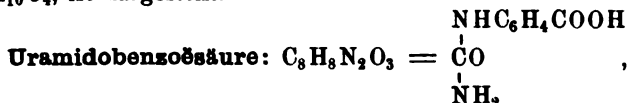


Man erhält die Benzoglycolsäure auch beim Erhitzen gleicher Moleküle Glycolsäure und Benzoësäure unter stärkerem Drucke. Bildungsweisen.

Theoretisch interessant ist endlich ihre Bildung bei der Behandlung von Monochloressigester mit benzoëurem Kalium:

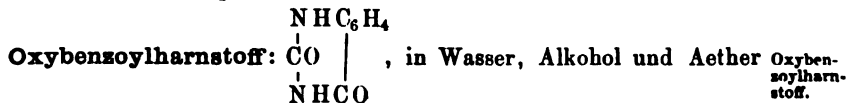


Auch die der Benzoglycolsäure homologe Benzomilchsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, ist dargestellt.



Uramidobenzoësäure.

scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von salzsaurer Metamidobenzoësäure und Kaliumcyanat ab, und bildet sich auch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und Metamidobenzoësäure. Kleine farblose Nadeln in kaltem Wasser wenig, in heissem und in Alkohol leichter löslich. Auf 200° erhitzt, spaltet sich die Uramidobenzoësäure in Wasser und



Oxybenzoylharnstoff.

gleich schwer, in Alkalien leicht lösliche Krystalle. Mit Alkalien gekocht, zerfällt die Uramidobenzoësäure in Metamidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak.

Eine zweite isomere Uramidobenzoësäure (Paruramidbenzoë-

säure) entsteht auf gleiche Weise aus Paramidobenzoësäure; selbst in kochendem Wasser schwer lösliche Krystalle. Beide geben Dinitrosubstitutionsderivate.

Silicoben-
zoësäure.

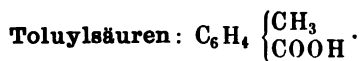
Eine als **Silicobenzoësäure** bezeichnete Verbindung: C_6H_5SiOOH , ist vorläufig noch ziemlich hypothetischer Natur. Man will sie durch Zersetzung des Siliciumphenylchlorides mit Wasser, und aus dem Phenylsiliciumtriäthyläther (vergl. S. 508) durch Behandlung mit Jodwasserstoff erhalten haben.

Säuren der Formel:



Es sind vier einwerthige Monocarbonsäuren dieser Formel bekannt: drei Toluylsäuren (Ortho-, Meta- und Paratoluylsäure) und Alphatoluylsäure.

Toluyl-
säuren.



Die drei Toluylsäuren entsprechen den drei Xylole (S. 522) und hier wie dort wird die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften aus der verschiedenen relativen Stellung der Seitenketten erklärt.

Ortho-
toluylsäure.

1. **Orthotoluylsäure.** Wird durch Oxydation des Orthoxylole mittelst verdünnter Salpetersäure, sowie durch Zersetzung von Orthocyanatoluol mit alkoholischer Kalilösung, oder mit concentrirter Salzsäure bei 200° erhalten. Lange haarfeine Nadeln, bei 102° schmelzend. Mit Wasserdämpfen flüchtig, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Wird bei der Oxydation durch Chromsäure zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, liefert aber bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Phtalsäure. Das Calciumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in leicht löslichen Nadeln.

Metatoluyl-
säure.

2. **Metatoluylsäure.** Entsteht neben Paratoluylsäure bei der Oxydation des Xylole aus Steinkohlentheer, ferner bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Brommetatoluylsäure (s. unten), oder auf ein Gemisch von Chlorkohlensäureester und Bromtoluol. Wird am leichtesten rein erhalten durch Erhitzen von Uvitinsäure mit Kalkhydrat. Farblose Nadeln, bei 90 bis 93° schmelzend. Wird von Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt.

Paratoluyl-
säure.

3. **Paratoluylsäure.** Entsteht aus Parabromtoluol bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure; aus Paracyanatoluol durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Salzsäure, ebenso aus Paraxylole beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Feine, weisse Nadeln, bei 178° schmelzend, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend, in kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich leicht, in Alkohol

sehr leicht löslich. Wird von Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt. Das leicht lösliche krystallisirbare Calciumsalz krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser.

Brommeta- und Bromparaxylole aus Steinkohlentheerxylole dargestellt, geben mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, ein Gemenge von Brommeta- und Bromparatoluylsäure: $C_6H_3Br \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases}$, beide krystallisirbar und durch die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze leicht von einander zu trennen.

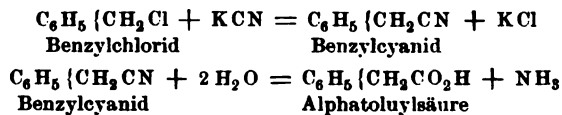
Weiterhin kennt man drei Nitrotoluylsäuren (Ortho-, Meta- und Para-), ein Orthotoluylamid: $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CONH_2 \end{cases}$, und eine Paratoluylsulfonsäure: $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ SO_3H \\ COOH \end{cases}$.

Alphatoluylsäure: $C_6H_5 \{ CH_2COOH \}$.
(Phenyllessigsäure)

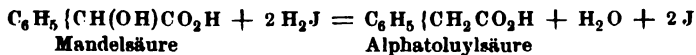
Alpha-
toluylsäure.

Die Isomerie der Toluylsäuren und der Alphatoluylsäure ist unschwer zu erklären. In den Toluylsäuren ist die Carboxylgruppe direct mit dem Benzolrest verbunden, und ausserdem noch eine Methylseitenkette, ebenfalls direct an den Benzolrest gelagert. In der Alphatoluylsäure dagegen ist nur eine verlängerte Seitenkette vorhanden, und die Carboxylgruppe nicht direct an den Benzolrest gebunden, sondern selbst Glied der Seitenkette. Der Kohlenstoff der Carboxylgruppe ist an einen Methylrest mit einer Verwandtschaftseinheit gelagert.

Die Bildung der Alphatoluylsäure lässt diese Structur nicht bezweifeln. Man erhält nämlich die Alphatoluylsäure aus dem Benzylchlorid (vgl. S. 538), indem man dieses mit Cyankalium behandelt und das so erhaltene Benzylcyanid mit Kalilauge kocht:



Man erhält ferner Alphatoluylsäure aus der Mandelsäure (Phenylglycolsäure) (vergl. weiter unten), bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nach der Formelgleichung:



Indem daher der Sauerstoff eines Hydroxyls weggenommen wird, welcher an ein nicht dem Benzolreste angehöriges Kohlenstoffatom angelagert ist, resultirt Alphatoluylsäure.

Auch durch Kochen der weiter unten zu beschreibenden Vulpinsäure mit Baryt, beim Erhitzen eines Gemisches von Monobrombenzol und Chloressigsäureester mit Kupfer, und auf andere Weise mehr entsteht Alphatoluylsäure.

Farblose, breite Blätter, welche schon bei 76.5° schmelzen und bei 262° sieden. Sie ist löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln liefert sie Bittermandelöl und Benzoëssäure.

Auch von dieser Säure sind mehrere Derivate dargestellt. Von physiologischem Interesse ist das

Nitril der
Alphato-
luylsäure.

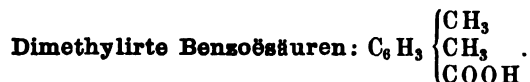
Nitril der Alphatoluylsäure: $C_8H_7N = C_7H_7CN$, bildet sich beim Kochen von Benzylchlorid mit alkoholischem Kali, ist aber der Hauptbestandtheil der ätherischen Oele von *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum*. Farbloses, aromatisch riechendes Liquidum von 1.0146 specif. Gew. bei $+18^{\circ}$, bei 226° siedend. Verwandelt sich beim Kochen mit Alkalien in Alphatoluylsäure und Ammoniak, und giebt, mit Natrium erhitzt, reichlich Cyan.

Säuren von der Formel:



kennt man nicht weniger wie sieben, nämlich:

Mesitylsäure, Xylylsäure, Paraxylylsäure, Aethylbenzoëssäure, Alphaxylylsäure, Hydrozimmtsäure, Hydratropasäure.



Mesityl-
säure.

1. Mesitylsäure. Product der Oxydation des Mesitylens (Trimethylbenzols) durch verdünnte Salpetersäure. Krystallisirt aus Wasser in kleinen farblosen Nadeln, aus Alkohol in grossen durchsichtigen monoklinen Krystallen, schmilzt bei 166° und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. In kaltem Wasser wenig löslich, leicht in kochendem und in Alkohol. Geht durch tiefergreifende Oxydation in Uvitinsäure und Trimesinsäure über. Liefert beim Glühen mit überschüssigem Kalk Metaxylyl. Die Salze krystallisiren gut.

Xylylsäure.

2. Xylylsäure. Entsteht neben Paraxylylsäure bei der Oxydation des Pseudocumols (S. 525) mit Salpetersäure, und synthetisch durch Behandlung von Monobrommetaxylyl mit Natrium und Kohlensäure. Krystallisirt aus Alkohol in grossen monoklinen Prismen, aus Wasser in feinen Nadeln. Schmilzt bei 126° . Wird durch weitere Oxydation in Xylidinsäure verwandelt. Giebt, wie die vorige Säure, bei der Destillation mit Kalk Metaxylyl. Das Calciumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser.

Paraxyl-
säure.

3. Paraxylylsäure entsteht neben der vorigen bei der Oxydation des Pseudocumols, und wird von der Xylylsäure durch die verschiedene

Löslichkeit der Calciumsalze getrennt. Aus den Lösungen beider scheidet sich bei der Krystallisation zuerst paraxylylsaures und später xylylsaures Calcium ab. Krystallisirt aus siedendem Wasser in undeutlich krystallinischen Flocken, aus Alkohol in concentrisch gruppirten Prismen. Ist in Alkohol leichter löslich wie Xylylsäure und schmilzt bei 163°. Geht bei weiterer Oxydation wie die Xylylsäure in Xylidinsäure über, liefert aber bei der Destillation mit Kalk Orthoxylyl. Das Calciumsalz krystallisirt mit 3½ Mol. Krystallwasser.



Aethylbenzoësäure.

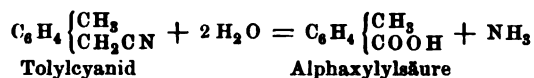
Diese Säure entsteht aus dem synthetisch dargestellten Diäthylbenzol beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, und durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Bromäthylbenzol.

Krystallisirt aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung, die sich beim Erkalten erst trübt, in jenen der Benzoësäure sehr ähnlichen Formen. In wenig kochendem Wasser schmilzt sie zu einem klaren Oele. Sie ist weniger löslich in kochendem Wasser wie die Benzoësäure, leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei 110° bis 111°, und sublimirt unzersetzt schon bei niedrigerer Temperatur. Ihre Salze sind grösstentheils löslich. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie Terephtalsäure.

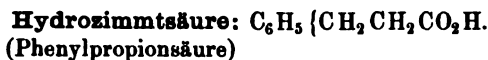


Alphaxylylsäure.

Wird in ähnlicher Weise wie die homologe Alphenylsäure durch Kochen von Tolylycyanid mit Kalilauge erhalten:



Atlasglänzende, farblose, breite Blätter, bei + 42° schmelzend. In heissem Wasser leicht löslich. Noch wenig untersucht. Die Salze sind krystallisirbar.



Hydrozimmtsäure.

Wird aus der Zimmtsäure: $C_9H_9O_2$, bei der Behandlung derselben mit Natriumamalgame und Wasser; aus Zimmtsäuredibromid, $C_9H_9O_2Br_2$, in derselben Weise; durch vorsichtige Oxydation des Phenylpropylalkohols (S. 540); endlich synthetisch durch Kochen von Benzoläthylcyanid, $C_6H_5 \begin{cases} C_2H_4CN \end{cases}$, mit alkoholischem Kali erhalten.

Grosse, farblose, glänzende Krystallblätter, oder lange feine Nadeln, die schon bei + 47° zu einem farblosen Oele schmelzen, welches bei 280° siedet. Sie löst sich nicht in kaltem Wasser, wohl aber in kochendem, sowie in Alkohol und Aether.

Oxydirende Agentien führen sie in Kohlensäure und Benzoësäure über. Beim Erhitzen in Bromdampf bis auf 160° verwandelt sie sich

wieder in Zimmtsäure. Von Derivaten kennt man eine Nitrohydrozimmtsäure, $C_9H_9(NO_2)O_2$, eine Hydrozimmtsulfonsäure (Phenylpropionsulfonsäure), $C_6H_5(CH(SO_3H)CH_2COOH$ und

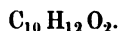
Hydrozimmtsäure-Nitril.

Hydrozimmtsäure-Nitril: $C_9H_9N = C_8H_9CN$, ein Bestandtheil des ätherischen Oeles von *Nasturtium officinale*. Den Geruch der Pflanze (Brunnenkresse) zeigendes schweres öliges Liquidum von 1.0014 specif. Gew. bei $+ 18^\circ$, bei 253.5° siedend. Liefert mit Alkalien behandelt unter Ammoniakentwicklung Phenylpropionsäure.

Hydratropasäure:

Hydratropasäure: $C_6H_5\{CH_2CHCO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die unten zu beschreibende Atropasäure. Farblose, auch bei niederer Temperatur noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Noch wenig studirt.

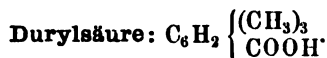
Säuren von der Formel:



Es sind zwei Säuren von dieser Formel entsprechender Zusammensetzung bekannt: Durylsäure und Cuminsäure.

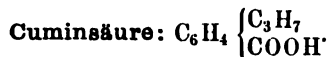
Von diesen kann erstere als eine trimethylirte Benzoësäure, letztere als propylirte Benzoësäure betrachtet werden.

Durylsäure.

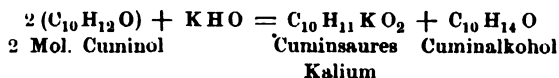


Oxydationsproduct des Durols (vgl. S. 525) durch verdünnte Salpetersäure. Lange glänzende Nadeln, unlöslich in kaltem, löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, ebenso in Benzol. Flüchtig mit den Wasserdämpfen, bei 149 bis 150° schmelzend, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend. Geht bei weiterer Oxydation in Cumidinsäure über. Die Salze sind zum Theil krystallisirbar.

Cuminsäure.



Diese Säure ist bis nun nur aus ihrem Aldehyde: dem Cuminal (s. unten) dargestellt, indem man selbes mit schmelzendem Kali behandelt, wobei sich cuminsaures Kalium und Cuminalkohol bilden.



Erscheint im Harn von Menschen und Hunden nach der Einverleibung von Cymol.

Farblose Nadeln und Blättchen, bei 114° schmelzend, bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirend, in kaltem Wasser sehr wenig, in

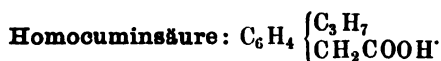
kochendem, sowie in Alkohol und Aether leichter löslich. Die cuminsauren Salze unterscheiden sich von denen anderer aromatischer Säuren durch eine auffallend geringe Löslichkeit. Sie sind zum Theil krystallisirbar. Bei der Destillation mit Kalk zerfällt die Cuminsäure in Cumol und Kohlensäure. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie Terephthalsäure.

Von Derivaten der Cuminsäure kennt man weiterhin das Anhydrid, das Chlorid, das Amid, das Nitril und einige noch sehr unvollkommen gekannte Chlor-, Brom- und Nitroderivate.

Säuren von der Formel:



Ist vorläufig eine einzige bekannt, die



Homocuminsäure.

Entsteht aus Cumylcyanid: $C_6H_4(C_3H_7 \cdot CH_2CN)$, beim Kochen mit alkoholischem Kali in analoger Weise, wie Alphetolylsäure und Alphetolylsäure.

Nadelförmige, bei $52^{\circ}C$. zu einem farblosen, krystallinisch erstarrenden Oele schmelzende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Wasser. Scheidet sich beim Erkalten ihrer wässrigen Lösung in öligen Tropfen aus, die später krystallinisch erstarren.

Wasserstoffärmere Säuren.

Unter dieser Ueberschrift handeln wir mehrere aromatische einwertige Monocarbonsäuren ab, welche zu den Säuren der Benzoësäurereihe in einem ähnlichen Verhältnisse stehen, wie die Säuren der Oelsäurereihe zur Reihe der eigentlichen fetten Säuren, nämlich für gleichen Kohlenstoffgehalt 2 At. Wasserstoff weniger enthalten. An sie reihen wir eine Säure an, die abermals 2 At. Wasserstoff weniger enthält, wie die wasserstoffärmeren Säuren der ersten Reihe.

Säuren der Formel:



Säuren von dieser Formel entsprechender Zusammensetzung sind drei bekannt: Zimmtsäure, Atropasäure und Isatropasäure.



So wie man die Hydrozimmtsäure als Phenylpropionsäure auffassen kann, so kann man die Zimmtsäure als Phenylacrylsäure: $C_6H_5 \{C_3H_5O_2$,
Struktur derselben.

betrachten, als Acrylsäure, welche einen Benzolrest C_6H_5 mit sich führt. Für diese Auffassung spricht das ganze genau studirte Verhalten der Zimmtsäure. Sie verhält sich in der That den Säuren der Oelsäuregruppe völlig analog. Sie verbindet sich direct mit 1 Mol. Wasserstoff, mit 1 Molecül Brom, gehört demnach ebenso wie die Säuren der Oelsäuregruppe zu den ungesättigten, sogenannten lückenhaften Verbindungen; sie verhält sich, wie wir sogleich sehen werden, auch in anderen Beziehungen den Säuren der Oelsäurereihe sehr ähnlich.

Die Zimmtsäure ist im Storax, im Tolu- und Perubalsam, in altem Zimmtöl und zuweilen im Benzoëharz enthalten. Bildet sich aus dem Zimmtalkohol und ihrem Aldehyde: Zimmtöl durch Oxydation; beim Kochen des Zimmtsäurestyrylesters (Styracin) mit Alkalien; synthetisch bei der Behandlung von Alphabromstyrol mit Natrium und Kohlensäure; sowie endlich beim Erhitzen von Benzaldehyd (Bittermandelöl) mit Aethylchlorid in zugeschmolzenen Glasröhren: $C_7H_8O + C_2H_5OCl = C_9H_8O_2 + HCl$.

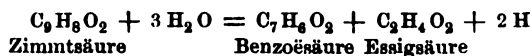
Am Besten erhält man sie aus dem Storax, indem man denselben mit Soda-lösung auskocht, die Lösung filtrirt, und die Säure durch Salzsäure ausfällt. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

Eigen-
schaften.

Farblose, rhombische Prismen, die bei 133° schmelzen, in kaltem Wasser wenig löslich sind, sich aber leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether lösen. Bei 290° kocht die Zimmtsäure unter partieller Zersetzung. Bei vorsichtigem Erhitzen unter dieser Temperatur lässt sie sich unzersetzt sublimiren. Mit einem Oxydationsgemisch von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erwärmt, liefert sie Bittermandelöl und Benzoësäure.

Umsetzun-
gen der
Zimmt-
säure.

Bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure dagegen liefert sie zwei isomere Nitrozimmtsäuren: $C_9H_7(NO_2)_2O_2$, die durch längeres Kochen mit Salpetersäure in Nitrobenzoësäuren übergehen. Bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat verwandelt sie sich unter Wasserstoffgasentwicklung in Benzoësäure und Essigsäure nach der Gleichung:



Mit überschüssigem Kalk erhitzt, zerfällt sie in Styrol und Kohlensäure: $C_9H_8O_2 = C_8H_8 + CO_2$. Dieser Vorgang ist analog jenem des Zerfallens der Benzoësäure in Benzol und Kohlensäure. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser nimmt sie 1 Mol. Wasserstoff auf und verwandelt sich in Hydrozimmtsäure nach der Gleichung: $C_9H_8O_2 + 2 H = C_9H_{10}O_2$.

Ebenso giebt sie mit Brom das Additionsproduct $C_9H_8O_2Br_2$: Dibromhydrozimmtsäure oder Phenyl dibrompropionsäure. In allen diesen Beziehungen gleicht sie vollkommen den Säuren der Acrylsäurereihe. Wenn Dibromhydrozimmtsäure: das Additionsproduct der Einwirkung von Brom auf Zimmtsäure, mit weingeistiger Kalilösung

behandelt wird, so erhält man zwei isomere Monobromzimmtensäuren: $C_9H_7BrO_2$, Alpha- und Betamonobromzimmtensäure:



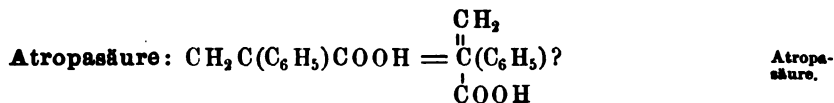
Mit Basen bildet die Zimmtensäure die zimmtsauren Salze, von welchen die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich sind. Von den Derivaten der Zimmtensäure sind erwähnenswerth:

Zimmtsaures Benzyl: $C_9H_7(C_7H_7)O_2$, ist im Tolu- und Perubalsam enthalten, und bildet sich beim Erhitzen von zimmtsaurem Natrium mit Benzylchlorid. Glänzende, bei 39° schmelzende Prismen. Zimmtsäurebenzylester

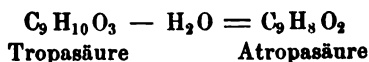
Zimmtsaures Styryl (Styracin): $C_9H_7(C_9H_9)O_2$, ist im flüssigen *Storax*, einem in den Handel kommenden Balsame enthalten, der ausserdem noch freie Zimmtensäure und Styrol enthält. Auch im Perubalsam ist es enthalten. Man erhält es aus dem *Storax*, indem man diesen mit kohlensaurem Natrium auskocht, und den Rückstand zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Alkohol behandelt; aus der heissen alkoholischen Lösung fällt das Styracin beim Erkalten heraus. Zimmtsäurestyryl ester.

Büsselförmig vereinigte, farblose Krystallnadeln, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und in Aether. Schmilzt bei $44^\circ C$. Liefert mit Kalilauge destillirt zimmtsaures Kalium und Styrylalkohol; mit Chromsäure oder Salpetersäure behandelt, Bittermandelöl und Benzoösäure.

Dargestellt sind ferner Zimmtsäureanhydrid, Cinnamylchlorid, Cinnamid und zwei isomere Zimmtsulfonsäuren (Meta- und Parazimmtsulfonsäure).



Diese Säure entsteht beim Erhitzen der aus Atropin erhaltenen Tropasäure mit Aetzbaryt oder mit concentrirter Salzsäure, neben der isomeren Isatropasäure nach der Gleichung:



Bei Anwendung von Barythydrat entsteht vorwiegend Atropasäure; bei Anwendung von concentrirter Salzsäure Isatropasäure in grösserer Menge. Monokline, tafelförmige Krystalle, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser; schmilzt bei 106.5° , liefert mit Chromsäure oxydirt Benzoösäure; mit Kalihydrat verschmolzen Ameisensäure und Alphetolylsäure, und mit Wasserstoff *in statu nascendi* Hydratropasäure. Verhält sich im Allgemeinen der Zimmtensäure sehr ähnlich und addirt sich namentlich zu 1 Mol. Brom.

Isatropa-
säure.**Isatropasäure.**

Diese isomere, neben Atropasäure aus Tropasäure entstehende Säure krystallisirt in dünnen rhombischen Blättchen, ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in siedendem wenig, und in Alkohol schwieriger löslich wie die Atropasäure, schmilzt bei 200°, wird durch Chromsäure nicht oxydirt und verbindet sich nicht mit Wasserstoff.

Die Constitution beider Säuren ist noch wenig aufgeklärt.

Säuren der Formel: C₁₁H₁₂O₂.

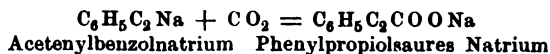
Vorläufig kennt man nur eine Säure dieser Formel, die

Phenyl-
angelica-
säure,**Phenylangelicasäure: C₆H₅{C₄H₆COOH.**

Diese Säure entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd (Bittermandelöl) mit Butyrylchlorid auf 120 bis 130°. Lange feine Nadeln, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Schmilzt bei 81° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert bei der Oxydation Benzaldehyd und Benzoësäure.

Phenyl-
propiol-
säure.**Phenylpropioisäure: C₉H₈O₂ = C₆H₅{C≡C-COOH.**

Diese Säure, welche zur Zimmtsäure in derselben Beziehung steht, wie die Stearolsäure (S. 242) zur Stearinsäure, entsteht, wenn Alphabromzimmtsäure mit weingeistiger Kalilösung erhitzt wird; oder wenn man auf in Aether vertheiltes Acetylnatrium Kohlensäure einwirken lässt:



Weisse, seidenglänzende, bei 136° schmelzende Nadeln, unzersetzt sublimirbar, in kaltem Wasser wenig, in siedendem, in Alkohol und Aether leicht löslich. Wasserstoff *in situ nascendi* verwandelt sie in Hydrozimmtsäure, mit 4 At. Brom verbindet sie sich direct zu einer schwierig krystallisirbaren Verbindung. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie Benzoësäure, mit Kalk oder Baryt der Destillation unterworfen Acetylnatrium (S. 530).

2. Zweiwerthige Monocarbonsäuren.

Säuren von der Formel:

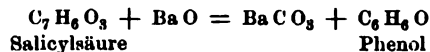
Säuren dieser Formel sind drei bekannt: Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure: auch wohl als Ortho-, Meta- und Paraoxybenzoësäure bezeichnet und als Oxybenzoësäuren zusammengefasst. Es sind in der That Oxyssäuren, d. h. sie enthalten ausser der Carboxylgruppe noch ein weiteres, direct an den Kohlenstoff des Benzolkerns angelagertes Hydroxyl; sie unterscheiden sich nach ihrer empirischen Formel von jener der Benzoësäure durch einen Mehrgehalt von 1 At. Sauerstoff. Sie stehen daher zur Benzoësäure in derselben Beziehung wie die Glycolsäure zur Essigsäure, oder die Milchsäure zur Propionsäure. Je nach der relativen Stellung der Hydroxyl- und der Carboxylgruppe sieht die Theorie drei Säuren dieser Formel voraus (1, 2; 1, 3; 1, 4), und in der That sind auch drei Säuren bekannt.



1. Salicylsäure. Orthooxybenzoësäure.

Salicylsäure.

Diese Säure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, die bei 156° C. schmelzen und, vorsichtig erhitzt, unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich (in 1800 Thln. von + 18°), leichter in heissem Wasser (15 bis 20 Thle.), leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer und treiben die Kohlensäure aus den kohlen-sauren Salzen aus. Bei der trockenen Destillation mit überschüssigem Kalk oder Baryt, ebenso aber auch beim raschen Erhitzen für sich und mit Wasser, wird sie in Kohlensäure und Phenol zerlegt:



In saurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, liefert sie salicylige Säure (Salicylaldehyd). Im Organismus verwandelt sie sich unter Aufnahme der Elemente der Amidoessigsäure in Salicylursäure; verhält sich demnach auch hierin der Benzoësäure analog. Sie wirkt in ausgesprochenem Grade antiseptisch, verbindet und inhibirt Gährungs- und Fäulnisvorgänge, tödtet Pilze und Infectionskeime, und wird daher äusserlich (bei Geschwüren, eiternden Wunden etc.) und innerlich ärztlich angewendet. Vor dem ähnlich wirkenden Phenol hat sie den Vorzug, nicht ätzend zu wirken, geruchlos zu sein und, innerlich genommen, keine giftigen Wirkungen auszuüben.

Wirkt in
ausgesprochenem
Grade
antiseptisch
und
gährungs-
widrig,
und
wird
ärztlich
angewendet.

stallisirbar und meist leicht löslich. Die basischen Salze der alkalischen Erden bilden sich, wenn man die Lösungen der normalen Salze mit den freien Basen sättigt. Sie reagiren alkalisch, sind meist schwerer löslich, und werden durch Kohlensäure in normale Säure verwandelt. Normales salicylsaures Natrium auf 220° erhitzt (2 Mol.), zerfällt in 1 Mol. Phenol, 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. basisch-salicylsaures Natrium; normales oder bas. salicylsaures Kalium in derselben Weise behandelt, liefert dagegen bas. paraoxybenzoësaures Kalium.

Die Lösungen der salicylsauren Salze und die Salicylsäure selbst geben mit Eisenoxydsalzen eine tief violette Färbung. Die wässrige Lösung der salicylsauren Alkalien färbt sich an der Luft braun.

Von Estern und Aethersäuren der Salicylsäure sind mehrere dargestellt. Besonderes Interesse gewährt aber der natürlich vorkommende

Salicylsäuremethylester: $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO_2CH_3 \end{cases}$. Derselbe ist der Haupt-

bestandtheil eines ätherischen Oeles (Wintergreen oil, Gaultheriaöl), einer auf New-Jersey vorkommenden Pflanze aus der Familie der Ericaceen: der *Gaultheria procumbens*, deren sämmtliche Organe, namentlich aber die Blüten, dieses Oel enthalten, welches, neben einer geringen Menge eines sauerstofffreien Körpers: des Gaultherilens, $C_{10}H_{16}$, aus salicylsaurem Methyl besteht. Auch durch Destillation des Krautes und der Blüten von *Monotropa hypopitys* mit Wasser kann dieses Oel gewonnen werden; ebenso aus der Rinde von *Betula lenta*, worin es aber nicht fertig gebildet zu sein, sondern erst durch eine Art Gährung erzeugt zu werden scheint.

Oeliges, ausserordentlich lieblich riechendes Liquidum, von 1.19 specif. Gewicht und 324° C. Siedepunkt, wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen die den salicylsauren Salzen eigenthümliche, tief violette Färbung. Mit kaustischem Kali erhitzt, wird es in überdestillirenden Methylalkohol und in salicylsaures Kalium zerlegt, welches im Rückstande bleibt. Es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols einerseits, andererseits der Salicylsäure.

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

Der der Hydroxylgruppe angehörige Wasserstoff des salicylsauren Methyls kann durch Metalle und Alkoholradicale ersetzt werden; dass er, durch Metalle vertreten, salzartige Verbindungen liefert, ist selbstverständlich. Ebenso dass, wenn er durch Alkoholradicale ersetzt wird, esterartige Verbindungen entstehen. Aber auch durch Säureradicalen kann er vertreten werden. So sind Natriumsalicylsäuremethylester, Aethyl- und Methylsalicylsäure-Methylester (erhalten durch Einwirkung von Methyl- und Aethyljodid auf Natrium-

Ester 1
Aether-
säuren
Salicyl-
säure.
Salicyl-
säuremethyl-
ester

Gaultheriaöl.

Eigen-
schaften

Das Gaultheriaöl kann auch künstlich dargestellt werden.

salicylsäuremethylester), endlich aber auch **Methylsalicylsäure** dargestellt.

Behandelt man nämlich Methylsalicylsäuremethylester mit Kali, so wird das Methyl der Carboxylgruppe durch Kalium ersetzt, und man erhält das Kaliumsalz der Methylsalicylsäure, und durch Zersetzung dieses die freie

Methylsalicylsäure: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} OCH_3 \\ COOH \end{Bmatrix}$, grosse, wasserhelle, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystalle, bei 98° schmelzend, und bei 200° in Anisol (Phenylmethylnäther) und Kohlensäure zerfallend.

Auch eine **Acetylsalicylsäure:** $C_6H_4 \begin{Bmatrix} OC_2H_3O \\ COOH \end{Bmatrix}$, ist durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylsäure oder salicylsäure Salze dargestellt. Von weiteren Derivaten der Salicylsäure sind Salicylsäureanhydrid, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} O \\ CO \end{Bmatrix}$, Salicylamid, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} OH \\ CONH_2 \end{Bmatrix}$, und verschiedene Nitro-, Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate dargestellt. Eine Nitrosalicylsäure wurde zuerst durch Behandlung von Indigo mit Salpetersäure erhalten und deshalb Anilsäure genannt; man kennt aber nun drei isomere Nitrosalicylsäuren. Durch Reduction der Anilsäure erhält man Amidosalicylsäure, $C_6H_3(NH_2) \begin{Bmatrix} OH \\ COOH \end{Bmatrix}$. Auch eine Dinotrosalicylsäure ist dargestellt.

2. Oxybenzoësäure. Metaoxybenzoësäure.

Kleine unansehnliche quadratische Täfelchen, oder rechtwinklige Prismen, in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in der Siedhitze in diesen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Säure schmilzt bei 200° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen grösstentheils unzersetzt, zersetzt sich überhaupt erst bei sehr hoher Temperatur. Mit Baryt erhitzt, zerfällt sie wie die ihr isomere Salicylsäure in Kohlensäure und Phenol. Sie liefert zum Theil krystallisirbare Salze, von welchen nur die mit Alkalimetallen in Wasser leicht löslich sind.

Man erhält die Oxybenzoësäure durch Einleiten von salpetrigsaurem Gase in eine siedende wässrige Lösung von Amidobenzoësäure; beim Kochen von salpetersaurer Diazobenzoësäure mit Wasser; endlich beim Schmelzen von Metachlor-, Metajod-, Metabenzoësulfonsäure, Metazimmsulfonsäure, Chlorsalicylsäure (Chlorbenzoësäure) und Metakresol mit Kalihydrat.

Die Derivate der Oxybenzoësäure sind jenen der Salicylsäure analog; dies gilt namentlich von den Estern und Aethersäuren.

3. Paraoxybenzoësäure. Dracylsäure.

Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in farblosen Prismen, die bei 100° wasserfrei werden und bei 210° schmelzen, aber bei dieser Tempe-

ratur schon theilweise in Kohlensäure und Phenol zerfallen. Sie ist in kaltem Wasser leichter löslich wie die Salicylsäure, leicht löslich in heissem, sowie in Alkohol und Aether, wenig löslich in Chloroform. Mit 1 Atom Metall giebt sie leicht lösliche Salze, mit 2 At. Metall schwer lösliche und unbeständige. Ihre Lösungen färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid nicht violett, sondern geben einen gelben, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Entsteht beim Einleiten von salpetrigsauerm Gase in eine siedende wässerige Lösung von Paraamidobenzoësäure, und beim Schmelzen von Benzoësäure, Anissäure (s. unten), Parajodbenzoësäure, Parazimmtsulfonsäure, Parakresol, Tyrosin und vielen Harzen mit Kalihydrat. Paraoxybenzoësäure bildet sich aber auch, und zwar in reichlicher Menge, wenn bei einer Temperatur von 180° trockenes Kohlensäuregas auf Kaliumphenylat einwirkt, sowie beim Erhitzen von normalem salicylsaurem Kalium auf 220°, wobei bas. paraoxybenzoësaures Kalium entsteht. Letzteres ist zugleich die bequemste Methode ihrer Darstellung; von gleichzeitig gebildeter Salicylsäure trennt man die Paraoxybenzoësäure durch siedendes Chloroform, worin die Salicylsäure leicht, die Paraoxybenzoësäure nur wenig löslich ist.

Von Derivaten der Paraoxybenzoësäure heben wir hervor:

Methylparaoxybenzoësäure. Anissäure: $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ OCOH \end{cases}$

Methylparaoxybenzoësäure.
Anissäure

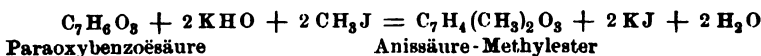
krystallisirt in farb- und geruchlosen langen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem, löslicher in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 184,2° (corr.) und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Erwärmt man sie mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so spaltet sie sich in Paraoxybenzoësäure und Methyljodid. Auch durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in Paraoxybenzoësäure über. Bei der Destillation mit kaustischem Baryt zersetzt sie sich in Kohlensäure und Anisol.

Die Anissäure liefert meist gut krystallisirende Salze mit 1 At. Metall, von welchen die mit alkalischer Basis leicht löslich sind. Auch die Methyl- und Aethylester der Anissäure sind dargestellt,

Die Anissäure ist eines der Oxydationsproducte, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Stearopten (den festen Theil) des Anisöls: des Oeles durch Destillation der Säuren von *Pimpinella Anisum* mit Wasser gewonnen, erhält. Auch aus dem Sternanisöl (von *Ilicium anisatum*), dem Fenchelöl (von *Anethum foeniculum*) und Esdragonöl (von *Artemisia Dracunculus*) kann sie bei gleicher Behandlung gewonnen werden. Am besten erhält man sie durch Behandlung des Anisöles mit einem Oxydationsgemisch von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, wobei neben Anissäure Oxalsäure gebildet wird. Man erhält sie ferner durch Oxydation des Parakresolmethylesters mit Chromsäure, und auf synthetischem Wege durch Erwärmen von Paraoxybenzoësäure, Kali und Methyljodid in zugeschmolzenem Rohre, nach der Gleichung:

Bildung und Darstellung;

durch Synthese.



Es entsteht demnach bei dieser Reaction der Methylester der Anissäure, der, mit Kali zersetzt, die freie Säure liefert.

Als Paraoxybenzoësäurederivat ist ferner aufzufassen:

tyrosin.

Tyrosin: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$.

Schneeweisse, seidenglänzende Masse, aus feinen verfilzten Nadeln bestehend, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Säuren und in Alkalien. Wird beim Erhitzen zersetzt und liefert dabei Phenol. Schmilzt man es mit Kalihydrat, so erhält man Paraoxybenzoësäure, Essigsäure und Ammoniak. Verbindet sich mit Säuren und mit Metalloxyden zu wenig beständigen Verbindungen. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mehrere Sulfonsäuren, welche alle die Eigenschaft besitzen, durch Eisenchlorid schön violett gefärbt zu werden.

Salpetersäure liefert Nitrotyrosin und Dinitrotyrosin, Brom Dibromtyrosin, krystallisirte Substitutionsderivate; durch längere Einwirkung von Chlor oder Brom geht es in Chlor- oder Bromanil über.

Die Constitution des Tyrosins ist noch nicht mit Sicherheit erforscht, doch ist es wahrscheinlich, dass es als Aethylamidoparaoxybenzoësäure aufzufassen und demgemäss eine rationelle Formel

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{cases}$ zu schreiben ist, doch werden auch Gründe für die

Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_2)\text{COOH} \end{cases}$ wonach es als Paraoxyphenyl-Amidopropionsäure, oder als Amidohydroparacumarsäure zu bezeichnen wäre, geltend gemacht.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Tyrosin ist ein Bestandtheil einiger thierischer Gewebe, so namentlich der Leber und der Bauchspeicheldrüse; es bildet sich stets neben Leucin (S. 225), Asparaginsäure etc. bei der Behandlung der Eiweisskörper, des Horns, der Wolle mit Salzsäure, Schwefelsäure und mit kaustischen Alkalien, sowie bei der Fäulniss dieser Verbindungen.

Am Reichlichsten erhält man es aus Horn, indem man dieses Gewebe etwa 19 Stunden lang mit mässig verdünnter Schwefelsäure kocht, hierauf mit Kalkmilch neutralisirt, das Filtrat auf die Hälfte eindampft, mit Schwefelsäure ausäuert, abermals filtrirt und das Filtrat mit Bleiweiss zu einem dünnen Brei anrührt. Die Lösung, welche das Tyrosin als Bleisalz enthält, wird mit Schwefelwasserstoff entbleit, und das Filtrat vom Schwefelblei zur Krystallisation verdunstet. Durch Umröystallisiren aus kochendem Wasser wird es gereinigt.

angelln.

Angelin (Ratanhin) $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$, ein seiner Zusammensetzung und auch seinem Verhalten nach mit dem Tyrosin homologer Körper, ist ein Bestandtheil des Harzes von *Ferreira spectabilis*, und kommt zuweilen im Ra-

tanhiaextracte vor. Blendend weisse, dem Tyrosin ähnliche, feine nadelförmige Krystalle, in dem Löslichkeitsverhältnissen dem Tyrosin gleichend, auf Platinblech erhitzt, mit dem Geruche nach verbranntem Horn verbrennend.

Säuren von der Formel:



Es sind sieben derselben mit Sicherheit bekannt: Alpha-, Beta- und Gamma-Kresotinsäure, zwei Oxytoluylsäuren, Oxymethylphenylameisensäure und Phenylglycolsäure (Mandelsäure). Die ersten drei stehen zu den Toluylsäuren in derselben Beziehung, wie die Oxybenzoësäuren zur Benzoësäure.



Die Kresotinsäuren erhält man synthetisch bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf die drei Modificationen des Kresols (S. 518).

1. Alphakresotinsäure. Aus Parakresol. Lange farblose, bei 147 bis 150° schmelzende Nadeln.

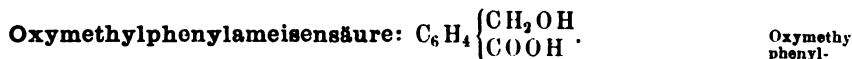
2. Betakresotinsäure. Aus Orthokresol. Bei 114° bereits schmelzende Nadeln.

3. Gammakresotinsäure. Aus Metakresol. Bei 168 bis 173° schmelzende Nadeln. Der Methylester dieser Kresotinsäure ist ein dem Gaultheriaöl sehr ähnlich riechendes, bei 236 bis 237° siedendes Liquidum.

Beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt zerfallen die drei Säuren in Kohlensäure und die entsprechenden Kresole; ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Durch Behandlung von Carminsäure mit Salpetersäure erhält man eine Trinitrokresotinsäure, $C_8H_5(NO_2)_3O_3 + H_2O$, als Nitrococcussäure bezeichnet. Mit Wasser erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Trinitrokresol. Trinitrokresotinsäure (Nitrococcussäure).

Zwei den Kresotinsäuren isomere Säuren als Oxytoluylsäuren bezeichnet, die eine durch Schmelzen von aus Thiocymol dargestellter Toluylsulfonsäure mit Kalihydrat, die andere aus Mononitrotoluylsäure durch Ueberführung in die Amido-Diazoverbindung u. s. w. dargestellt, zeigen das Verhalten der Kresotinsäuren gegen Eisenchlorid nicht. Sie sind beide krystallisirbar; erstere schmilzt bei 202 bis 203°, letztere bei 183 bis 184°. Oxytoluylsäuren.

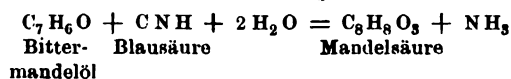


Diese Säure steht zur Methylphenylameisensäure (Toluylsäure) in derselben Beziehung, wie die Glycolsäure zur Essigsäure. Da es nun drei Toluylsäuren giebt, so müssen auch drei Modificationen der Oxy-

methylphenylameisensäure darstellbar sein; vorläufig ist nur eine bekannt. Man erhält sie, indem man Paratoluylsäure (S. 554) in der Wärme mit Brom behandelt, und aus der so erhaltenen bromhaltigen Säure, $C_6H_4 \begin{cases} CH_2Br \\ COOH \end{cases}$, durch Kochen mit Barytwasser das Brom eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt. Platte, bei 176° schmelzende Nadeln. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich, ebenfalls löslich in Aether.

Phenylglycolsäure. Mandelsäure: $C_6H_5 \{CHOHCOOH\}$.

Man erhält diese Säure aus dem Amygdalin (vgl. w. unten), einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glycoside durch Kochen mit Salzsäure, und Extraction des Productes mit Aether; synthetisch aber, und diese Bildungsweise lässt über ihre Structur keinen Zweifel, durch Behandlung einer Mischung von Bittermandelöl und Blausäure mit Salzsäure bei 80° bis 90° nach der Gleichung:



Diese Säure ist die der Alphetoluylsäure zugehörige Oxyssäure.

Farblose Krystalle, selten wohl ausgebildet, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer. Die Säure ist leicht schmelzbar und bildet mit 1 At. Metall neutrale Salze, welche sich zum Theil in Wasser und Alkohol lösen.

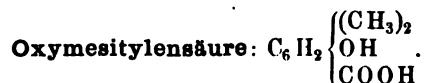
Beim Erwärmen mit Salpetersäure zerfällt die Mandelsäure in Benzoesäure und Kohlensäure. Beim Kochen mit Braunstein entwickelt sich ebenfalls reichlich Kohlensäure, und Bittermandelöl destillirt über. Auch durch Chlor bei Gegenwart von Wasser wird sie in Benzoesäure und Kohlensäure verwandelt. Erhitzt man Mandelsäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre, so bildet sich Monobromalphetoluylsäure (Phenylbromessigsäure). Behandelt man die erhaltene bromhaltige Säure mit Natriumamalgam, so erhält man Alphetoluylsäure.

Säuren von der Formel:



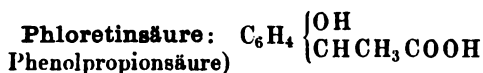
Mehr oder weniger genau gekannt sind nicht weniger wie sieben: Oxymesitylsäure, Phloretinsäure, Melilotsäure, Hydroparacumarsäure, Phenylmilchsäure, Tropasäure und Alorcinsäure.

oxymesityl-
säure

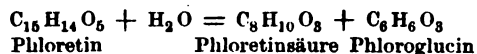


Entsteht beim Erhitzen von mesitylsulfonsaurem Kalium mit Aetz-

kali auf 240 bis 250°. Farblose, seidenglänzende Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig in kochendem löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 176°. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Beim Erhitzen mit Aetzkali zerfällt sie in Kohlensäure und festes Xylenol (S. 523).

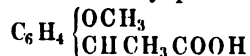
Phloretin-
säure.

Die Phloretinsäure entsteht beim Kochen von Phloretin (s. w. unten) mit Kali- oder Barythydrat, wobei das Phloretin unter Wasseraufnahme in Phloretinsäure und Phloroglucin zerfällt:



Lange farblose Prismen, bei 128 bis 130° schmelzend, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, schwieriger in kaltem Wasser. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen grün. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt sie sich in Paraoxybenzoësäure und Essigsäure, beim Erhitzen mit überschüssigem Aetzbaryt zerfällt sie in Kohle- und Phlorol. Sie liefert mit 1 At. Metall neutrale, mit 2 At. Metall basische, den basischen der Salicylsäure ähnliche Salze.

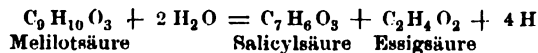
Von Derivaten kennt man Methylphloretinsäure,



und eine Aethylphloretinsäure, $C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ CHCH_3COOH \end{cases}$. Erstere liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Anissäure (Methylparaoxybenzoësäure), letztere Aethylparaoxybenzoësäure.

Melilot-
säure.

Ist im Steinklee (*Melilotus officinalis*) und in den Fahamblättern theils frei, theils an Cumarin gebunden enthalten, kann aber auch direct aus Cumarin durch Behandlung mit Natriumamalgam erhalten werden (s. w. unten). Grosse farblose nadelförmige Krystalle, bei 82° schmelzend, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, in kaltem Wasser aber ebenfalls löslich. Die Lösungen schmecken und reagiren stark sauer und werden durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Beim Erhitzen für sich spaltet sie sich in Wasser und Melilotsäureanhydrid: $C_9H_8O_2$; rhombische, bei + 25° schmelzende und bei 272° siedende Krystalle; durch schmelzendes Kalihydrat zerfällt sie unter Wasserstoffentwicklung in Essigsäure und Salicylsäure:

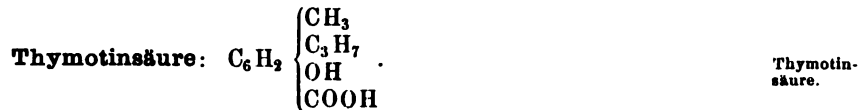


Die Salze der Melilotsäure sind meist leicht löslich und krystallisirbar. Beim Erhitzen liefern sie Phenol.

Säuren von der Formel:



Vorläufig sind nur zwei Säuren dieser Formel bekannt:



Entsteht aus dem Thymol (S. 527) bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure.

Kleine, farblose, seidenglänzende Kryställchen, unlöslich in kaltem, schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Säure schmilzt bei 120, und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Mit Aetzkalk erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Thymol.

Carvacrotinsäure entsteht bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf das mit dem Thymol isomere Carvacrol (o-Cymophenol) und hat jedenfalls analoge Constitution. Lange, platte, bei 3 bis 134° schmelzbare sublimirbare Nadeln. Verhält sich gegen Eisenchlorid wie Thymotinsäure. Carvacrotin-
säure.

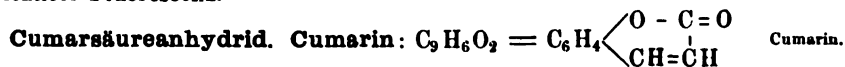
Wasserstoffärmere zweiwerthige Monocarbonsäuren der Formel



Hierher gehören zwei Säuren: Cumarsäure und Paracumarsäure.

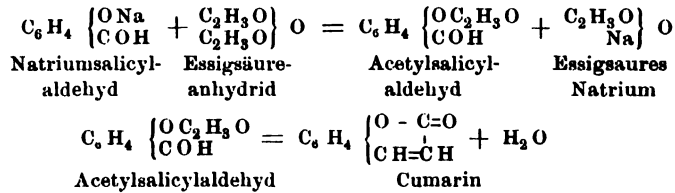


Ist in *Melilotus officinalis* und in den Fahamblättern enthalten und entsteht beim Kochen des Cumarins mit sehr starker Kalilauge. Farbe, glänzende, bitterschmeckende, nadelförmige Krystalle, bei 195° schmelzend, nicht unzersetzt flüchtig. In kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich. Zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Salicylsäure und Essigsäure. Die Lösungen ihrer Alkalisalze zeigen ausgezeichnete Fluorescenz.



Ist im freien Zustande im Waldmeister (*Asperula odorata*), in den Klabohnen (den Früchten von *Dipterix odorata*), in den Blüten von

Melilotus officinalis (an Melilotsäure gebunden), in *Anthoxantum odoratum*, *Angraecum fragrans*, und in den als Arom bei den Orientalen beliebten Fahablättern (von einer Orchistart) enthalten. Auf synthetischem Wege lässt sich Cumarin darstellen, indem man Salicylaldehyd-Natrium mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Es bildet sich zunächst Acetylsalicylaldehyd, der unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Cumarin übergeht:



Am Reichlichsten erhält man Cumarin durch Extraction der Tonkabohnen mit kochendem Alkohol.

Farblose, prismatische Krystalle von stark aromatischem, im verdünnten Zustande an den des Waldmeisters erinnerndem Geruch, bei 67° schmelzend, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Vorsichtig bis auf 291° erhitzt, lässt es sich unzersetzt sublimiren. Mit concentrirter Kalilauge erwärmt, geht es unter Wasseraufnahme in Cumarsäure über; beim Behandeln seiner wässerigen Lösung mit Natriumamalgam verwandelt es sich in Cumarsäure und Melilotsäure. Lässt man aber Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung einwirken, oder ist Cumarin im Ueberschusse vorhanden, so bildet sich Hydrocumarinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$, eine zweibasische krystalisirbare Säure, und diese zerfällt beim Erhitzen in Wasser und ihr Anhydrid: Hydrocumarin, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$, bei 222° schmelzende, schwer lösliche Nadeln.

Erhitzt man Natriumsalicylaldehyd mit Buttersäure- und Valeriansäureanhydrid, so erhält man dem Cumarin homologe Verbindungen:

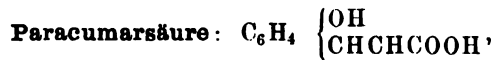
Buttersäure-Cumarin, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$, bei 70° schmelzende, bei 296° siedende Krystalle.

Valeriansäure-Cumarin, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Prismen; Schmelzpunkt 54°, Siedepunkt 301°.

Hydrocumarinsäure und Hydrocumarin.

Buttersäure- und Valeriansäure-Cumarin.

Paracumarinsäure.



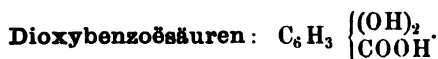
entsteht aus der Aloë durch Kochen der wässerigen Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Glänzende, farblose Nadeln, bei 179° schmelzend, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Kalihydrat verschmolzen, Paraoxybenzoesäure, und geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Hydroparacumarsäure über. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure giebt sie Pikrinsäure.

3. Dreiwerthige Monocarbonsäuren.

Säuren von der Formel:



sind vier gekannt: Oxysalicylsäure, Protocatechusäure und zwei Dioxybenzoësäuren. Ihrer Constitution nach können sie sämmtlich als Dioxybenzoësäuren betrachtet werden, und erhalten als solche nachstehende Constitutionsformel.



1. **Oxysalicylsäure**, bildet sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Monojodsalicylsäure. Glänzende, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln. Die Säure schmilzt bei 183° und zerfällt, stärker erhitzt, in Kohlensäure und ein Gemenge von Brenzkatechin und Hydrochinon. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief königsblau gefärbt. Ihre Salze sind sehr unbeständig. Oxysalicylsäure.

2. **Protocatechusäure**. Diese Säure entsteht auf sehr mannigfaltige Weise: bei der Behandlung ihres Aldehydes mit schmelzendem Aetzkali, bei der Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Jodparaoxybenzoësäure, Bromanissäure, Sulfanissäure, Para- und Metakresolsulfonsäure, Sulfoxybenzoësäure und Disulfobenzoësäure, Piperinsäure und sehr viele Harze (meist neben Paraoxybenzoësäure); endlich beim Erhitzen von Piperonylsäure mit Salzsäure unter starkem Drucke. Protocatechusäure.

Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in garbenförmig gestellten Nadeln und Blättchen, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol und Aether. Bei 100° verliert sie ihr Krystallwasser, schmilzt bei 199° und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur in Kohlensäure und Brenzkatechin. Sie reducirt die Salze der edlen Metalle; ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief blaugrün, auf nachherigen Zusatz von sehr verdünnter Sodalösung schön blau, auf Zusatz von mehr, dunkelroth gefärbt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert die Protocatechusäure ein Gemenge von Brenzkatechin und Hydrochinon. Brom verwandelt sie in Monobromprotocatechusäure: $C_7 H_5 Br O_4$, feine rhombische Nadeln. Der Wasserstoff ihrer Hydroxyle kann durch Alkoholradicale vertreten werden.

Von derartigen Verbindungen erwähnen wir

Monomethylprotocatechusäure, $C_6 H_3 \{O(CH_3)OH \cdot COOH$ (Vanillinsäure), schwach nach Vanille riechende blättrige Krystallmasse, aus Coniferin (vergl. w. u.) durch oxydirende Agentien dargestellt und Monomethylprotocatechusäure.

dadurch von besonderem Interesse, dass ihr Aldehyd (Vanillin) als riechendes Princip der Vanille erkannt ist.

Dimethyl- und Diäthyl-Protocatechusäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$ und $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$.

ethylen-
otoca-
chusäure.

Methylenprotocatechusäure (Piperonylsäure), $C_8H_6O_4 = C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O > CH_2 \\ COOH \end{array} \right.$, bildet sich bei der Oxydation ihres Aldehydes, des Piperonals mit Kaliumpermanganat, und beim Erhitzen von Protocatechusäure mit Kalihydrat und Methylenjodid. Farblose, bei 228° schmelzende, ohne Zersetzung sublimirbare Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich, in siedendem und kaltem Alkohol schwer löslich, ziemlich leicht in heissem. Spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170° in Protocatechusäure und Kohlenstoff, $C_8H_6O_4 = C_7H_6O_4 + C$, mit Wasser auf 210° erhitzt, zerfällt sie in Brenzcatechin, Kohlensäure und Kohlenstoff.

ethylen-
otoca-
chusäure.

Aethylenprotocatechusäure, $C_9H_8O_4 = C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O > C_2H_4 \\ COOH \end{array} \right.$, wird

durch Einwirkung von Aethylenbromid und Kalihydrat auf Protocatechusäure erhalten, und verhält sich der vorigen Säure sehr ähnlich.

In die Protocatechusäuregruppe gehört auch:

perin-
säure.

Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O > CH_2 \\ CH=CH-CH=CH-COOH \end{array} \right.$

Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht beim Kochen von Piperin (s. u. Alkaloide) mit alkoholischer Kalilösung; Salzsäure scheidet daraus die freie Säure ab. Krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln, bei 216 bis 217° schmelzend und stärker erhitzt, unter partieller Zersetzung sublimirend. Nahezu unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem. Verbindet sich mit 2 Mol. Brom zu Piperinsäuretetrabromid, $C_{12}H_{10}O_4Br_4$, welches beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien Piperonal liefert. Beim Schmelzen mit Kalihydrat spaltet sich die Piperinsäure in Protocatechusäure und Essigsäure.

Von Kaliumpermanganat wird sie zu Piperonal und Kohlensäure oxydirt. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt sie sich unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff in

dropipe-
säure.

Hydropiperinsäure, $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O > CH_2 \\ CH_2-CH_2-CH=CH-COOH \end{array} \right.$

Lange farblose, bei 70 bis 71° schmelzende Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem. Liefert bei der Oxydation und beim Schmelzen mit Kalihydrat dieselben Producte wie die Piperinsäure. Verbindet sich mit 1 Mol. Brom zu dem Dibromid, $C_{12}H_{12}O_4Br_2$.

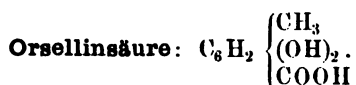
3. **Dioxybenzoësäure.** Entsteht beim Schmelzen von benzoëdisulfonsaurem Kalium mit Kalihydrat. Prismen oder dünne Nadeln; schmilzt über 220° unter Zersetzung. Giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Dioxybenzoësäure.

4. **Alphadioxybenzoësäure.** Entsteht auf gleiche Weise wie die vorerwähnte aus alphabenzodisulfonsaurem Kalium. Feine bei 194° schmelzende Nadeln. Giebt mit Eisenchlorid dunkelrothe Färbung. Alphadioxybenzoësäure.

Säuren von der Formel:



Es ist vorläufig nur eine hierher gehörige Säure bekannt, die

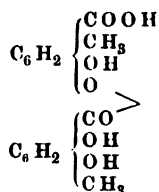


Bildet sich beim Kochen des Erythrins: des zweifach orsellinsäuren Erythrits mit Barytwasser, und beim Erhitzen einer neutralen Lösung von Lecanorsäure (s. unten) in Kalkwasser. Farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen. Schmilzt bei 176° und zerfällt dabei in Kohlensäure und Orcin. An ammoniakhaltiger Luft färbt sie sich tief roth und wird durch Chlorkalk vorübergehend violett. Durch Eisenchlorid werden ihre Lösungen purpurviolett gefärbt. Liefert wohlcharakterisirte Salze. Orsellinsäure.

Erythrin. Zweifach orsellinsaurer Erythrit: $C_{20}H_{22}O_{10}$ Erythrin.
 $= (C_8H_7O_3) \left. \begin{array}{l} C_4H_6^{IV} \\ H_2 \end{array} \right\} O_4.$ Ist in verschiedenen zur Orseillefabrikation dienenden

Flechten, namentlich *Roccella fusiformis*, enthalten, und kann daraus durch Kalkmilch ausgezogen werden. Krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser in feinen kugelig aggregirten Kryställchen, ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heissem Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol. Bei längerem Kochen mit Alkohol oder mit Wasser, noch schneller aber beim Kochen mit Barythydrat zerfällt es in Orsellinsäure und einfach orsellinsäuren Erythrit (Pikroerythrin): $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O$, farblose, bitter schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Wird das Kochen mit Barytwasser fortgesetzt, so entstehen Kohlensäure und Orcin: die Zersetzungsproducte der Orsellinsäure, und Erythrit.

Lecanorsäure, $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$, kommt in mehreren als Farbstoffe benutzten Flechten (Gen. *Roccella*, *Lecanora*, *Variolaria*) vor, wird daraus durch Kalkmilch ausgezogen, und aus der so gewonnenen Lösung des Calciumsalzes durch Salzsäure gefällt. Farblose Prismen, nahezu unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verwandelt sich mit Kalk- oder Barytwasser gekocht, zunächst in Orsellinsäure, dann in Kohlensäure und Orcin. Kann nach diesem Verhalten als Diorsellinsäure betrachtet werden, gewissermassen ein Anhydrid der Orsellinsäure: Lecanorsäure.



Säuren von der Formel:



sind vier bekannt: Veratrumsäure, Everninsäure, Umbellsäure und Hydrokaffeesäure. Ihre nähere Constitution ist nicht ermittelt: nur weiss man, dass sie ausser dem der Carboxylgruppe angehörigen Wasserreste noch zwei weitere enthalten; demnach kann ihre allgemeine Formel $\text{C}_9\text{H}_7(\text{OH})_2\text{COOH}$ geschrieben werden.

Veratrum-
säure.

1. **Veratrumsäure.** Ist in den Samen von *Veratrum sabadilla* enthalten, und wird daraus durch Extraction mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, Versetzen des Auszugs mit Kalkmilch, und Fällung der Lösung des Calciumsalzes mit Salzsäure gewonnen. Farblose, in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leichter lösliche Prismen. Zerfällt mit überschüssigem Baryt erhitzt in Kohlensäure und Veratrol (s. 524).

Evernin-
säure.

2. **Everninsäure.** In einer *Evernia Prunastri* genannten Flechte kommt eine in kleinen prismatischen Krystallen krystallisirende Säure, Evernsäure: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$, vor, welche sich beim Kochen mit Alkalien in Orsellinsäure und Everninsäure spaltet. Die Everninsäure krystallisirt in jenen der Benzoësäure sehr ähnlichen feinen Krystallen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmilzt bei 157° . Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Umbell-
säure.

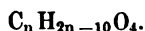
3. **Umbellsäure.** Entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Umbelliferon (s. unten). Farblose körnige Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt schon unter 128° unter partieller Zersetzung. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid grün gefärbt, reduciren alkalische Kupfer- und Silberlösungen, und zersetzen sich bei Gegenwart von Alkalien von selbst an der Luft. Mit Aetzkali verschmolzen liefert sie Resorcin.

Hydro-
kaffeesäure.

4. **Hydrokaffeesäure.** Bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine heisse Lösung von Kaffeesäure. Farblose,

rhombsche Krystalle, in Wasser leicht löslich; die Lösungen verhalten sich gegen alkalische Kupfer- und Silberlösungen, und bei Gegenwart von Alkali beim Stehen an der Luft wie jene der Umbellsäure. Eisenchlorid färbt sie intensiv grün, auf Zusatz von Soda aber dunkelroth.

Wasserstoffärmere Säure der allgemeinen Formel:



Hierher zählen drei Säuren: Kaffeensäure, Ferulasäure und Eugetinsäure. Die beiden letzteren sind nur sehr wenig studirt und die nähere Constitution von allen dreien unbekannt. Man betrachtet sie als dreiwertige Monocarbonsäuren.

1. **Kaffeensäure:** $C_9H_8O_4$. Entsteht neben Zucker beim Kochen der Kaffeegerbsäure oder des Kaffeextractes mit Alkalien, und wird aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren ausgefällt. Gelbliche Krystalle des monoklinen Systemes, von den Löslichkeitsverhältnissen der meisten aromatischen Säuren. Ihre Lösungen reduciren Silber-, aber nicht Kupfersalze, und färben sich mit Eisenchlorid graugrün, nach Zusatz von Soda dunkelroth. Beim Schmelzen mit Aetzkali zerfällt sie in Protocatechusäure und Essigsäure; bei der trockenen Destillation liefert sie Brenzkatechin; Natriumamalgam führt sie in Hydrokaffeensäure über. Sie steht zur Protocatechusäure, wie es scheint, in derselben Beziehung, wie die Zimmtsäure zur Benzoëssäure.

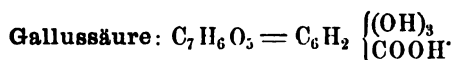
2. **Ferulasäure:** $C_{10}H_{10}O_4$. Im Schleimharze: *Asa foetida*, enthalten, daraus durch Alkohol ausgezogen und aus dem Bleisalze durch Zersetzung mit Schwefelsäure abgeschieden, vierseitige Nadeln, bei 153 bis 154° schmelzend, in höherer Temperatur sich zersetzend. Löslich in heissem Wasser und in Alkohol. Liefert mit Kali geschmolzen Protocatechusäure und Essigsäure.

3. **Eugetinsäure:** $C_{11}H_{12}O_4$. Entsteht bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Eugenol: $C_{10}H_{12}O_2$, den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Nelkenöles (aus den Blütenknospen von *Caryophyllus aromaticus*) auch in anderen ätherischen Oelen enthalten: eine nach Gewürznelken riechende, ölige, bei 253° siedende Flüssigkeit, welche als ein zweiwerthiges Phenol zu betrachten ist.

Die Eugetinsäure stellt dünne farblose Prismen dar, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 124° und spaltet sich bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure und Eugenol. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid tief blau gefärbt.

4. Vierwerthige Monocarbonsäuren.

In der aromatischen Reihe ist eine einzige derartige Säure bekannt, die



Gallussäure. Diese Säure ist in geringer Menge in den Galläpfeln, in den Mangokörnern (*Mangifera indica*), in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*), in den Früchten der *Cacsalpinia coriaria*, im Sumach, in der Granatwurzelnrinde, im Thee und mehreren Handelsgerbstoffen (Divi-Divi u. s. w.) nachgewiesen. Sie entsteht aus der Eichengerbsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren und mit Alkalien, und bei der Selbstzersetzung ihrer Lösungen. Synthetisch bildet sie sich wahrscheinlich beim Erhitzen von Dijodsalicylsäure mit kohlenstoffsaurem Kalium auf 140 bis 150°, und bei dem Verdunsten einer alkalischen Lösung von Monobromprotocatechusäure.

Farblose, seidenglänzende Nadeln, bei 100° 1 Mol. Krystallwasser verlierend; wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Die Lösungen schmecken herbe adstringirend, und reagiren schwach sauer. Schmilzt bei etwa 200° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur in Kohlensäure und Pyrogallol (vgl. S. 502). Die wässrige Lösung reducirt aus Gold- und Silberlösungen die Metalle (daher ihre Anwendung in der Photographie) und giebt mit Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag.

Mit 1, 2, 3 und auch mit 4 At. Metall bildet die Gallussäure wenig beständige Salze. Bei überschüssig vorhandener alkalischer Basis ziehen die gallussaurigen Salze rasch Sauerstoff an der Luft an und färben sich gelb, grün, blau und endlich braun. Auch Ester der Gallussäure sind dargestellt. Dieselben sind krystallisirbar, in Wasser löslich, reduciren Silbersalze, und werden in ihrer Lösung durch Eisenoxydsalze blau gefärbt. Die nicht dem Carboxyl angehörigen Hydroxylwasserstoffe der Gallussäure können bei der Einwirkung von Acetylchlorid durch Acetyl ersetzt werden. Die Verbindung: $C_7H_3(C_2H_3O)_3O_5$, ist krystallisirbar. Durch Einwirkung von Brom entstehen Monobrom- und Dibromgallussäure: $C_7H_3BrO_5$ und $C_7H_4Br_2O_5$. Phosphoroxchlorid liefert einen der Gerbsäure ähnlichen Körper, der sich beim Kochen mit Salzsäure in Gallussäure zurückverwandelt.

Ellagsäure. $C_{14}H_6O_8$, scheidet sich zuweilen aus einem der Luft längere Zeit ausgesetzten Galläpfelauszuge als gelbes Pulver ab, ist der durch Gährung aus Galläpfeln erhaltenen rohen Gallussäure stets beigemischt, entsteht aus Gallussäure durch Oxydation mittelst Arsensäure, $2(C_7H_6O_5) + O = C_{14}H_6O_8 + 3H_2O$, und ist ein Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer per-

bei wird auch Ellagsäure (S. 580) und ein optisch-inactiver Zucker gebildet. Eine ähnliche Zersetzung erfährt sie durch verdünnte Schwefelsäure. Ihre alkalische Lösung färbt sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption braun unter Bildung humusähnlicher Körper. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht Gallussäure. Ihre Salze sind amorph, schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten, und verändern sich in Lösung und in feuchtem Zustande an der Luft sehr rasch.

Vorkom-
men.

Vorkommen. Die Galläpfelgerbsäure findet sich besonders reichlich in den Galläpfeln, und zwar in den gewöhnlichen und den chinesischen, — in allen Theilen von *Quercus infectoria*, im Sumach (*Rhus coriaria*), und wie es scheint auch im grünen Thee. Die Galläpfel sind bekanntlich pathologische Producte. Die besten: die asiatischen, entstehen auf jungen Zweigen von *Quercus infectoria* durch den Stich der Gallwespe, wobei diese die Rinde durchbohrt und ihre Eier darunter legt. Durch die Verwundung erfolgt Anschwellung, die sich allmählich zu den Galläpfeln ausbildet, in welchen sich die Eier der Wespe entwickeln und zum Wurme ausgebildet daraus hervorkriechen, um sich später zum Insecte zu metamorphosiren. Die chinesischen Galläpfel sollen durch den Stich einer Aphis auf eine Sumachart entstehen.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die Galläpfelgerbsäure aus den Galläpfeln, indem man dieselben gepulvert in einen sogenannten Verdrängungsapparat bringt und gewöhnlichen wasserhaltigen Aether langsam durchfließen lässt. Mit dem überschüssigen Aether fließt eine dickliche gelbe Flüssigkeit ab, die eine concentrirte Lösung von Gerbsäure in ätherhaltigem Wasser ist. Aus dieser Flüssigkeit wird die Säure durch Abdampfen gewonnen.

Weitere wenig studirte als Gerbsäuren bezeichnete mit der Digallussäure in vielen Eigenschaften, namentlich aber in ihrem Gerbevermögen übereinstimmende Verbindungen sind:

Catechu-
gerbsäure.

Catechugerbsäure: $C_{27}H_{24}O_{12}$?. Im Catechu, einem aus Ostindien stammenden, aus *Mimosa Catechu* gewonnenen Extracte enthalten. Die Eigenschaften der Catechugerbsäure sind denen der Galläpfelgerbsäure vielfach ähnlich, sie ist unlöslich in Aether, fällt Eisensalze schmutzig grün und giebt keine Gallussäure.

Catechu-
säuren.

Catechusäuren. Die verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten von Catechu enthalten ausser Catechugerbsäure noch eine nicht zu den Gerbsäuren gehörige Säure, die

Catechu-
säure.

Catechusäure (Catechin): $C_{15}H_{18}O_8$. Kleine, seidglänzende Nadeln, löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, bei $217^{\circ}C$. schmelzend und stärker erhitzt sich unter Bildung von Brenzkatechin und anderen Producten zersetzend. Die wässerigen Lösungen der Catechusäure nehmen beim Kochen Sauerstoff auf und färben sich braun. Auch ihre alkalischen Lösungen färben sich an der Luft. Eisenchlorid färbt sie grün. Sie reducirt edle Metalle aus ihren Lösungen, und scheidet aus alkalischen Kupferoxydlösungen Oxydul ab. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie Protocatechusäure und Phloroglucin. Auch schon durch blossen Kochen mit Kalilauge erhält man daraus Phloroglucin. Man erhält diese Säure durch Auskochen des mit kaltem Wasser, welches die Gerbsäure aufnimmt, erschöpften Catechus.

Kinogerbsäure. Ist der Hauptbestandtheil des Gummi Kino, oder Kino, Kinogerbsäure. welches ein rothbraunes Extract darstellt, und in Westindien aus *Coccoloba uvifera*, in Afrika aus *Drepanocarpus Senegalensis* gewonnen wird. Die Kinogerbsäure färbt Eisensalze grün und fällt Leimlösung.

Chinagerbsäure. Ist in den Chinarinden in Verbindung mit organischen Chinagerbsäure. Basen enthalten, und wird bei der Gewinnung der letzteren erhalten. Sie ist der Galläpfelgerbsäure sehr ähnlich, fällt aber Eisensalze grün und giebt keine Gallussäure. Ein Zersetzungsproduct derselben ist das Chinarothe, ein rothbrauner Körper, der in den Chinarinden enthalten ist, und durch Ammoniak ausgezogen werden kann. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie Zucker und Chinarothe; letzteres mit Aetzkali verschmolzen: Protocatechusäure und Essigsäure.

Kaffeegerbsäure. Ist in den Kaffeebohnen und im Paraguay-Thee (*Ilex Paraguayensis*) Kaffeegerbsäure. enthalten. Man erhält sie durch Auskochen der Kaffeebohnen mit Weingeist, Fällung der Säure durch Bleizucker, und Zerlegung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. Die Kaffeegerbsäure ist gummiartig, leicht löslich, färbt die Eisensalze grün, und wird auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft rasch grün, indem dabei eine eigenthümliche Säure entsteht, die auch schon in den Kaffeebohnen enthalten ist (*Viridinsäure*). Bei der Behandlung mit kochender verdünnter Schwefelsäure giebt sie Zucker und Kaffeesäure; letztere verwandelt sich beim Schmelzen mit Aetzkali in Protocatechusäure und Essigsäure.

Chinovagerbsäure, in der *China nova* und in der *Tormentillawurzel* Chinovagerbsäure. enthalten, liefert bei der Behandlung mit verdünnten Säuren Zucker und Chinovarothe; letzteres giebt mit Aetzkali verschmolzen Protocatechusäure und Essigsäure.

Eichenrindengerbsäure, in den Eichenrinden enthalten, wird von Leim- und Brechweinsteinlösung gefällt, färbt sich mit Eisenchlorid tief blau, und zerfällt beim Kochen mit Schwefelsäure in Zucker und Eichenrothe, einen rothen, amorphen Körper, welcher mit Kali verschmolzen Phloroglucin und Protocatechusäure liefert.

Ratanhiagerbsäure, in der Ratanhiawurzel, liefert beim Kochen mit Ratanhiagerbsäure. verdünnter Schwefelsäure Zucker und Ratanhiarothe, und letzteres mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

Filixgerbsäure aus der Farrnwurzel (*Rad. Filix mar.*) erhalten, giebt Filixgerbsäure. mit verdünnter Schwefelsäure Zucker und Filixrothe, mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

Granatwurzelgerbsäure: $C_{20}H_{16}O_{13}$, in der Granatwurzelrinde Granatwurzelgerbsäure. enthalten, spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Ellagsäure. Die Ellagsäure liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

So unvollkommen auch alle diese sogenannten Gerbsäuren bekannt sind, so lassen doch diese Umsetzungen über die nahen Beziehungen derselben zu den aromatischen Säuren keinen Zweifel.

Diejenigen, welche bei der Spaltung Phloroglucin liefern, werden auch Phloroglucide wohl als Phloroglucide bezeichnet.

5. Fünfwertthige Monocarbonsäure.

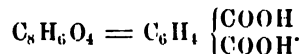
Chinasäure: $C_7H_{12}O_6 = C_6H_7\{(OH)_4COOH\}$.

Chinasäure. Diese Säure kommt hauptsächlich in den Chinarinden vor, ausserdem aber auch im Heidelbeerkraute, in den Kaffeebohnen, in *Gallium Mollugo* und wohl auch in geringer Menge in anderen Pflanzen. Wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Chinins gewonnen. Krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, die bei 162° schmelzen, und bei stärkerem Erhitzen in Hydrochinon, Brenzkatechin, Phenol, Benzoësäure und andere Producte zersetzt werden. Durch oxydirende Agentien geht sie in Chinon über; mit concentrirter Jodwasserstoffsäure behandelt, liefert sie Benzoësäure, mit Aetzkali verschmolzen Protocatechusäure. Sie ist nach diesen Umsetzungen wahrscheinlich als ein Benzolderivat zu betrachten, in welchem ein Benzolring enthalten ist, in dem die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache übergegangen ist. Die Chinasäure liefert krystallisirbare Salze. Das Calciumsalz ist in den Chinarinden enthalten, und krystallisirt in leicht löslichen grossen rhombischen Krystallen mit 10 Mol. Krystallwasser.

b. Aromatische Dicarbonsäuren.

Zweiwerthige Dicarbonsäuren.

Säuren von der Formel:



Dieser Formel entsprechen drei Säuren: Phtalsäure, Terephtalsäure und Isophtalsäure.

1. Phtalsäure (Orthophtalsäure).

Phtalsäure. Die Phtalsäure bildet sich bei der Behandlung des Naphtalins mit verschiedenen oxydirenden Agentien, sowie beim Kochen des Alizarins und Purpurins (s. Anthracen) mit Salpetersäure; entsteht aber auch bei der Oxydation des Benzols und der Benzoësäure mit Braunstein und Schwefelsäure, und als Nebenproduct bei der Einwirkung von heisser Schwefelsäure auf Anthrachinon. Weisse Blättchen oder Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 182° und zerfällt dann in Wasser und Phtalsäurean-

hydrid: $C_8H_4O_3 = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\} > O$, lange seidglänzende Nadeln, die Phtalsäureanhydrid.
 bei 128° schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. Beim Kochen mit Wasser geht das Anhydrid wieder in Phtalsäure über. Bei mässigem Erhitzen mit Kalk zerfällt sie in Benzoësäure und Kohlensäure. Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk oder Baryt liefert sie Benzol und Kohlensäure.

Wenn man die Dämpfe der Phtalsäure über erhitzten Zinkstaub leitet, so erhält man Bittermandelöl. Auch wenn man ein Gemenge von phtalsäurem und ameisensaurem Calcium erhitzt, erhält man Bittermandelöl neben Benzol. Die Phtalsäure ist eine zweibasische Säure und liefert mit 2 At. Metall neutrale, mit 1 At. Metall saure, zum Theil krystallisirbare und lösliche Salze. Auch Ester der Phtalsäure sind dargestellt.

Ausserdem kennt man Phtalylchlorid, $C_6H_4(COCl)_2$, Thiophtalsäureanhydrid: $C_8H_4O_2S$, und mehrere Substitutionsderivate, namentlich auch eine Nitrophtalsäure, und gechlorte und gebromte Phtalsäuren (Dichlorphtalsäure, Tetrachlorphtalsäure, Monobromphtalsäure).

Hydrophtalsäure: $C_8H_8O_4$. Entsteht durch längere Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf eine Lösung von Phtalsäure in Natriumcarbonat, und ist als ein sogenanntes aromatisches Additionsproduct zu betrachten, in welchem die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des Benzolrings in die einfache übergegangen ist. In heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche, tafelförmige Krystalle, erst über 200° unter Abgabe von Wasser schmelzend, und dabei in Phtalsäureanhydrid übergehend. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natronkalk in Benzol, Kohlensäure und Wasserstoff. Liefert mit Phosphorchlorid Benzoylchlorid, während die Phtalsäure bei gleicher Behandlung Phtalsäurechlorid giebt. Wird durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt. Hydrophtalsäure.

Tetrahydrophtalsäure: $C_8H_{10}O_4$. Das Anhydrid dieser Säure bildet sich bei der trockenen Destillation der Hydropropylsäure; es geht beim Kochen mit Wasser in die Säure über. Leicht lösliche Krystallblätter, die bei 96° schmelzen, und dabei in Wasser und ihr Anhydrid zerfallen. Brom verwandelt sie in Brommalophtalsäure: $C_8H_{10}Br(OH)O_4$, welche harte Krystalle darstellt, und beim Erhitzen mit Barytwasser in Tartrophtalsäure: $C_8H_{10}(OH)_2O_4$, ebenfalls eine krystallisirbare Säure, übergeht. Tetrahydrophtalsäure.

Hexahydrophtalsäure: $C_8H_{12}O_4$. Wird durch Erhitzen von Tetrahydrophtalsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 230° erhalten. Undeutliche, kleine harte Krystalle, bei 203 bis 205° schmelzend. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Zweibasisch, noch wenig studirt. Hexahydrophtalsäure.

Terephtal-
säure.**2. Terephtalsäure (Paraphtalsäure).**

Diese Säure wurde zuerst bei der Oxydation des Terpentins durch Salpetersäure erhalten. Sie ist aber ein Oxydationsproduct zahlreicher, aromatischer, der sogenannten *Parareihe* angehöriger Kohlenwasserstoffe, sowie des Cuminols und der Cuminsäure bei der Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, und beim Kochen von Paradiyanbenzol mit Kalilauge. Weisses Pulver, oder papierähnliche, seidenglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, löslich in concentrirter Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser unzersetzt daraus abscheidbar. Sublimirt beim Erhitzen unzersetzt, ohne ein Anhydrid zu bilden und ohne vorher zu schmelzen. Bei der Destillation über Aetzbaryt zerfällt sie ebenfalls in Kohlensäure und Benzol. Die Salze der Terephtalsäure sind schwierig darstellbar, nur jene mit Alkalimetallen in Wasser löslich.

Von Derivaten kennt man den Methylester, das Chlorid, das Amid und Nitroterephtalsäure, welche bei der Behandlung mit Schwefelammonium in Amidoterephtalsäure übergeführt wird.

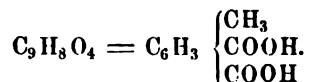
Hydro-
terephtal-
säure.

Hydroterephtalsäure: $C_8H_8O_4$, entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Terephtalsäure in stark alkalischer Lösung. Weisses, der Terephtalsäure sehr ähnliches Pulver.

Isophtal-
säure.**3. Isophtalsäure (Metaphtalsäure).**

Wird durch Oxydation von Metaxylo oder von Metatoluylsäure durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure, beim Schmelzen eines Gemenges von metabrombenzoësaurem oder metabenzoëlsulfonsaurem Kalium mit ameisensaurem Natrium; neben Trimellithsäure bei der Oxydation des Colophoniums durch Salpetersäure, endlich beim Erhitzen von Hydro-mellithsäure und Hydroprehnitsäure erhalten. Lange feine Nadeln, in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem schwer löslich, in Alkohol leichter löslich. Schmilzt erst über 300° , und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. Unterscheidet sich von den beiden isomeren Säuren auch durch die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze.

Säuren von der Formel:



Hierher gehören: Uvitinsäure, Xylidinsäure und Isuvitinsäure.

Uvitinsäure

1. Uvitinsäure. Entsteht neben Mesitylsäure bei längerem Kochen des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure (S. 525), und beim Kochen von Brenztraubensäure (S. 342) mit Barythydrat. Scheidet sich aus siedendem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in weniger gut aus-

gebildeten Krystallgruppen aus. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch kaltes Wasser abgeschieden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 287°. Durch Chromsäure wird sie in Trimesinsäure verwandelt, und spaltet sich beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk in Kohlensäure und Toluol. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar und in Wasser leicht löslich.

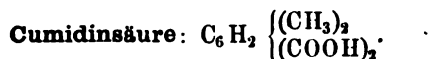
2. **Xylidinsäure.** Entsteht aus Pseudocumol, Xylylsäure und Paraxylylsäure bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Undeutliche, farblose Krystalle, bei 280 bis 283° schmelzend, nahezu unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leichter in Alkohol. Eine durch Schmelzen von toluoldisulfonsaurem Kalium mit Ameisensäurem Natrium dargestellte Isoxylidinsäure unterscheidet sich von ihr zunächst durch den Schmelzpunkt: 310 bis 315°. Xylidin-
säure und
Isoxylidin-
säure.

3. **Isuvitinsäure.** Ist eines der Producte, welche bei der Behandlung von Gummigutt mit schmelzendem Aetzkali auftreten. Sie bildet dicke kurze, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind die gewöhnlichen der aromatischen Säuren. Die Säure schmilzt bei etwa 160°. Ihre Salze sind wenig untersucht. Neben Isuvitinsäure wird beim Schmelzen von Gummigutt mit Kali auch Brenzweinsäure gebildet. Isuvitin-
säure.

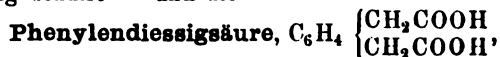
Säuren von der Formel:



Es sind zwei Säuren dieser Formel bekannt, die



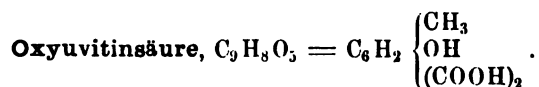
Entsteht aus dem Durol und der Durylsäure bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Lange durchsichtige Prismen, in hoher Temperatur in Tafeln sublimirend, ohne vorher zu schmelzen; in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich, löslich in kochendem Alkohol. Noch wenig studirt — und die Cumidin-
säure.



welche beim Kochen von Tolylenyanid mit alkoholischer Kalilösung entsteht. Wenig ausgebildete Krystalle, bei 236° unter Zersetzung schmelzend; löslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Phenylendi-
essigsäure.

Dreiwertbige Dicarbonsäuren.

Von solchen ist vorläufig nur eine bekannt.

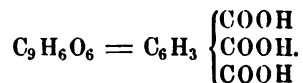


Oxyvitin-
säure.

Diese Säure bildet sich bei der Behandlung von Natriumessigäther, $CH_2NaCOOC_2H_5$, mit Chloroform. Farblose dünne Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid röthlich violett gefärbt. Starke zweibasische Säure, zum Theil krystallisirbare Salze liefernd. Ihr krystallisirbares Baryumsalz spaltet sich mit überschüssigem Kalk destillirt in Kohlensäure und ein Kresol vom Siedepunkt 200°.

c. Aromatische Tricarbonsäuren.

Säuren von der Formel:



Hierher gehören: Trimesinsäure, Hemimellithsäure und Trimellithsäure.

Trimesin-
säure.

1. **Trimesinsäure.** Wird durch Oxydation der Mesitylsäure und Uvitinsäure mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure erhalten; entsteht aber ausserdem neben anderen Producten beim Erhitzen der Hydro- und Isohydromellithsäure mit concentrirter Schwefelsäure, und wenn Mellithsäure mit Glycerin im Oelbade so lange erhitzt wird, bis die Masse fest geworden ist. Kurze, farblose Prismen, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt über 300° und sublimirt unzersezt. Spaltet sich beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk in Kohlensäure und Benzol. Die Salze sind zum Theil krystallisirbar. Der Aethylester: $C_6H_3(COOC_2H_5)_3$, krystallisirt in langen, seidenglänzenden, bei 129° schmelzenden Prismen.

Hemi-
mellith-
säure.

2. **Hemimellithsäure.** Bildet sich neben Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen von Hydromellophansäure mit concentrirter Schwefelsäure und in reichlicher Menge neben Isophtalsäure (S. 586) bei der Oxydation des Colophoniums mit Salpetersäure. Farblose Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich; wird aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Salzsäure ausgefällt, schmilzt bereits bei 185° und liefert, stärker erhitzt, Phtalsäureanhydrid und Benzoësäure.

3. **Trimellithsäure.** Bildet sich neben Isophtalsäure und Pyromellithsäureanhydrid beim Erhitzen der Hydropyromellithsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Undeutliche, warzige Krystalldrüsen, bei 216° schmelzend. In Wasser und Aether ziemlich leicht löslich. Trimellithsäure.

d. Aromatische Tetracarbonsäuren.

Säuren von der Formel:



Hierher gehören: Pyromellithsäure, Prehnitsäure und Mellophansäure.

1. **Pyromellithsäure.** Entsteht bei vorsichtiger Destillation der Mellithsäure, und beim Erhitzen von mellithsaurem Natrium mit concentrirter Schwefelsäure. Krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser in farblosen Prismen. Löslich in heissem Wasser und in Alkohol, schmilzt bei 264°, und verwandelt sich bei der Destillation in Pyromellithsäureanhydrid, $C_{10}H_2O_6$, grosse, bei 286° schmelzende Krystalle. Lässt man auf eine wässrige Lösung von pyromellithsaurem Ammonium Natriumamalgam einwirken, so bildet sich das Additionsproduct Pyromellithsäure.

Hydropyromellithsäure: $C_{10}H_{10}O_8$. Farbloser, allmählich krystallinisch erstarrender Syrup, sehr leicht löslich in Wasser; verwandelt sich beim Erhitzen in Tetrahydrophthalsäureanhydrid, und liefert beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure: Kohlensäure, Pyromellithsäureanhydrid, Trimellithsäure und Isophtalsäure. Hydropyromellithsäure.

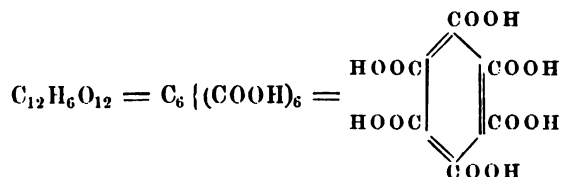
2. **Prehnitsäure.** Bildet sich neben Kohlensäure, Trimesinsäure und Mellophansäure, beim Erhitzen von Hydro- und Isohydromellithsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Krystallisirt in grossen unvollkommen ausgebildeten Prismen, welche dem Minerale *Prehnit* gleichen (daher der Name); enthält aus Wasser krystallisirt 2 Mol. Krystallwasser, welche sie beim Erhitzen verliert. Schmilzt über 237° unter Bildung des Anhydrides, und ist in Wasser leicht löslich. Geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in das Additionsproduct Prehnitsäure.

Hydroprehnitsäure: $C_{10}H_{10}O_8$, eine gummiartige Masse, über. Giebt beim Erhitzen mit Schwefelsäure Prehnitsäure, Isophtalsäure und Kohlensäure. Hydroprehnitsäure.

3. **Mellophansäure,** entsteht auf dieselbe Weise wie die vorige Säure und neben dieser. Kleine undeutliche zu Krusten vereinigte Krystalle, in Wasser ebenfalls leicht löslich. Schmilzt beim Erhitzen über 215° unter Anhydridbildung, giebt mit Natriumamalgam Hydromello- Mellophan Säure.

phansäure und unterscheidet sich von der vorigen Säure durch die grössere Löslichkeit ihres Baryumsalzes und dadurch, dass ihre Hydrosäure mit Schwefelsäure erwärmt, Hemimellithsäure und Phtalsäure liefert.

e. Benzolhexacarbonsäure (Mellithsäure).



mellith-
re.

Diese Säure findet sich als Aluminiumsalz in einem in Braunkohlenlagern vorkommenden seltenen Minerale: Honigstein (daher auch die Bezeichnung Honigsteinsäure) und wird daraus erhalten, indem man es mit kohlenurem Ammonium auskocht, das so gewonnene mellithsaure Ammonium durch Fällung mit Silberlösung in das Silbersalz verwandelt, und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Feine seidglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, beim Erhitzen schmelzend und dann in Kohlensäure, Wasser und Pyromellithsäureanhydrid zerfallend. Beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk liefert sie Kohlensäure und Benzol: $C_6 \{(COOH)_6\} = C_6H_6 + 6CO_2$. Sehr beständige Säure, welche durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Jodwasserstoffsäure selbst in der Hitze nicht zersetzt wird. Von den Salzen der Mellithsäure kristallisirt

nigstein.

Mellithsaures Ammonium: $C_6 \{(COONH_4)_6\} + 9H_2O$, in grossen, farblosen, rhombischen Krystallen; mellithsaures Aluminium (der Honigstein): $C_{12}Al_2O_{12} + 18H_2O$, in dunkelgelben, durchsichtigen Quadratoctaëdern; das Calcium-, Baryum- und Silbersalz sind krystalinische farblose Niederschläge. Auch der Methyl- und Aethylester der Mellithsäure, beide krystallisirbar, sind dargestellt.

Wird mellithsaures Ammonium auf 160° erhitzt, so zerfällt es in Wasser, Ammoniak und zwei Amidverbindungen: Paramid und das Ammoniumsalz der Euchronsäure.

ramid.

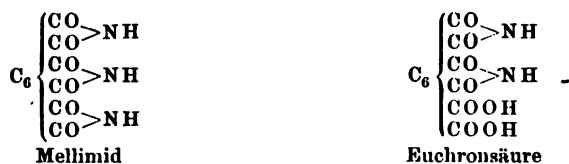
Paramid (Mellimid): $C_{12}H_3N_3O_6$. Weisse, amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse. Verwandelt sich beim Erhitzen auf 200° in saures mellithsaures Ammonium.

chron-
re.

Euchropsäure: $C_{12}H_4N_2O_6$. Aus ihrem auf obige Weise gebildeten Ammoniumsalze durch Salzsäure abgeschieden, farblose, kurze Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser. Erhitzt man die Säure mit Wasser auf 200° , so entsteht auch hier saures mellithsaures Ammonium; durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird sie in Euchron, einen tiefblauen

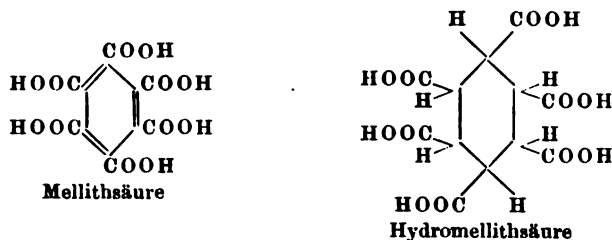
Körper, übergeführt, der sich in Alkalien mit tiefpurpurrother Farbe auflöst. Der Luft bei gelinder Wärme ausgesetzt, geht das Euchron wieder in farblose Euchronsäure über.

Die Structur des Mellimides und der Euchronsäure kann in nachstehender Weise gedeutet werden:



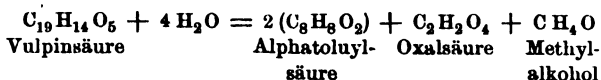
Hydromellithsäure: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12} = \text{C}_6\text{H}_6\{(\text{COOH})_6$. Dieses Additionsproduct entsteht bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Mellithsäure, namentlich leicht bei Gegenwart von Ammoniak. Zu undeutlichen Krystallen erstarrender Syrup, leicht löslich in Wasser. Geht beim Aufbewahren langsam, rasch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° in Isohydromellithsäure über, die wohlausgebildete vierseitige prismatische Krystalle darstellt, in Wasser leicht löslich ist, und aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure gefällt wird. Beim Erwärmen der Hydromellithsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht unter Umständen eine dritte isomere Säure: Mesohydromellithsäure, voluminöse, in kaltem Wasser schwer lösliche, farblose Nadeln. Worauf diese Isomerien beruhen, ist unaufgeklärt und lassen sich dieselben auch aus der Theorie vorläufig nicht erklären.

Bei dem Uebergange der Mellithsäure in die Hydromellithsäure geht die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des Benzolringes vollkommen in die einfache über, wie diese nachstehende schematische Darstellungen veranschaulichen:

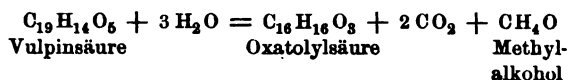


Wenn auch nicht hinreichend gekannt, um sie ins System einreihen zu können, sind jedenfalls zu den aromatischen Säuren mit einem oder zwei Benzolkernen noch die nachstehenden zu zählen:

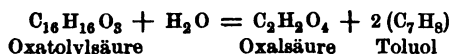
- Sinapinsäure.** **Sinapinsäure:** $C_{11}H_{12}O_5$, bildet sich beim Kochen des Sinapins (s. Alkaloide) mit Barythydrat. Kleine, farblose, nicht ohne Zersetzung flüchtige Prismen. In Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wenig, in der Wärme aber leichter löslich. Ist eine zweibasische Säure.
- Opiansäure.** **Opiansäure:** $C_{10}H_{10}O_5$, bildet sich neben anderen Producten bei der Oxydation des Narcotins (vergl. unter Alkaloide) mit verdünnter Salpetersäure, oder Braunstein und Schwefelsäure. Krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Schmilzt bei 140° und verhält sich im Allgemeinen wie ein Aldehyd. Mit Kalilauge erhitzt liefert sie Meconin und Hemipinsäure, durch oxydirende Agentien verwandelt sie sich vollständig in Hemipinsäure.
- Hemipinsäure.** **Hemipinsäure:** $C_{10}H_{10}O_6$, entsteht neben der vorigen Säure bei der Oxydation des Narcotins, und krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen, die bei 180° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erwärmt, liefert sie zwei isomere Säuren: Opinsäure und Isopinsäure.
- Opinsäure.** **Opinsäure:** $C_{14}H_{10}O_8 + 3H_2O$, farblose, glänzende, in Wasser lösliche Prismen; ist eine starke Säure, deren Salze durch Eisenchlorid lila gefärbt werden.
- Isopinsäure.** **Isopinsäure (Hypogallussäure)** ist leichter in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid tief blau gefärbt, welche Farbe durch Ammoniak in Blutroth übergeht. Beim Erhitzen liefert sie Kohlensäure und Brenzkatechin.
- Usninsäure.** **Usninsäure:** $C_{18}H_{18}O_7$. Diese Säure ist in einer grossen Anzahl von Flechten nachgewiesen, namentlich aber in den *Usnea*-Arten. Sie stellt gelbe glänzende Krystallblättchen dar, die unlöslich in Wasser und schwerlöslich in Alkohol und Aether sind. Mit Basen bildet sie Salze, die sich an der Luft roth färben. Der trockenen Destillation unterworfen, liefert sie Betaorcin: $C_8H_{10}O_2$, einen dem Orcin homologen, krystallisirbaren, süssschmeckenden, in Wasser, Weingeist und Aether löslichen, sublimirbaren Körper. Gegen Chlorkalk und Ammoniak verhält sich das Betaorcin wie Orcin.
- Vulpinsäure.** **Vulpinsäure:** $C_{19}H_{14}O_5$. Diese in dem Wolfsmoose (*Cetraria vulpina*) im freien Zustande enthaltene Säure lässt sich durch Behandlung mit Chloroform direct ansziehen, und krystallisirt in citronengelben, dicken Prismen. Sie ist einbasisch und liefert meist krystallisirbare Salze. Beim Kochen mit Barytwasser spaltet sie sich in Alphetolnulsäure (vgl. S. 555), Oxalsäure und Methylalkohol:



Beim Kochen mit Kali dagegen liefert sie Oxatolylsäure, Kohlen- säure und Methylalkohol:



Oxatolylsäure: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$, krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, die bei 154° schmelzen und in höherer Temperatur sich zer- setzen. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zerfällt sie in Oxal- säure und Toluol: Oxatoly- säure.



Podocarpinsäure: $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$, wurde aus einem Harze gewonnen, welches sich im Holze von *Podocarpus cupressina* anhäuft, und zwar durch Lösen des Harzes in Alkohol und nachherigen Zusatz von Wasser. Weisse, rhombische Nadeln, unlöslich in Wasser, nahezu unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schmilzt bei 187 bis 188° und zersetzt sich stärker erhitzt. Sie ist zweiwerthig und einbasisch und liefert krystalli- sirbare Salze. Bei der Destillation ihres Calciumsalzes liefert sie Para- kresol und einen Kohlenwasserstoff: C_9H_{14} (Carpen), im Rückstande sind nicht näher studirte Körper enthalten (Hydrocarpol, Methantrol). Es sind mehrere Derivate: Sulfonsäuren, Nitroderivate etc. dieser Säure dargestellt. Podocarpin säure.

Cetrarsäure: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Diese Säure findet sich in der *Cetraria islandica*. Sie stellt nadelförmige, glänzende, intensiv bitter schmeckende Krystalle dar, die in Wasser wenig, in heissem Alkohol dagegen leicht löslich sind. Von ihren Salzen sind die mit Alkalimetallen in Wasser löslich. Cetrarsäure

3. Aromatische Aldehyde und Ketone.

a. Aldehyde.

Aldehyd der Benzoësäure: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$.
(Bittermandelöl)

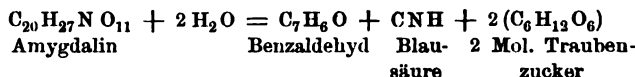
Aldehyd der
Benzoë-
säure.

Farbloses, nach einiger Zeit gelb werdendes, öliges Liquidum von 1.063 specif. Gew., bei 180° siedend. Von angenehm aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Löslich in 30 Thln. Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Destillirt mit Wasserdämpfen trotz

seines hohen Siedepunktes. Nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoëssäure, die sich in Krystallen abscheidet (die Krystalle in altem Bittermandelöl sind Benzoëssäure). Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in Benzylalkohol über: $C_7H_6O + H_2 = C_7H_8O$. Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, liefert es ebenfalls Benzylalkohol, gleichzeitig aber benzoësaures Kalium, $[2(C_7H_6O) + KOH = C_7H_8O + C_7H_5KO_2]$. Verbindet sich wie die Aldehyde überhaupt mit doppelt-schwefligsauren Alkalien zu krystallisirbaren Doppelverbindungen, mit Essigsäureanhydrid zu einer molecularen Verbindung: $C_7H_6O, C_4H_6O_3$. Dem Organismus einverleibt, erscheint es im Harne als Hippursäure wieder.

Bildung.

Bildet sich zunächst durch Gährung eines in den bitteren Mandeln enthaltenen stickstoffhaltigen Körpers: des Amygdalins, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, durch das in den bitteren Mandeln gleichzeitig vorhandene Ferment: Emulsin, ein den Eiweissstoffen nahestehender Körper, der in den Samen in eigenen Zellen enthalten zu sein scheint, welche mit jenen, in welchen das Amygdalin gebildet wird, nicht unmittelbar communiciren. So wie die bitteren Mandeln bei Gegenwart von Wasser zerquetscht werden, findet sogleich die Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin statt, und letzteres spaltet sich unter Aufnahme von Wasser in Benzaldehyd, Cyanwasserstoff und Traubenzucker:



Aus dem Umstande, dass bei der Behandlung der bitteren Mandeln mit Wasser neben dem an und für sich unschädlichen Benzaldehyd Blausäure gebildet wird, erklärt sich die Giftigkeit der bitteren Mandeln, und die des rohen durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser dargestellten Bittermandelöls.

Benzaldehyd entsteht ausserdem noch auf mehrfache Weise: bei vorsichtiger Oxydation des Benzylalkohols durch Salpetersäure oder Bleisuperoxyd, bei der Behandlung der Zimmtsäure, des Zimmtalkohols, des Styracins mit oxydirenden Agentien, bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und ameisensaurem Calcium, bei der Behandlung von Benzoylcyanid mit Wasserstoff *in statu nascendi*, wenn man den Dampf der Benzoëssäure über erhitzten Zinkstaub leitet und auf andere Weise mehr.

Darstellung.

Die gewöhnlichste Methode der Darstellung des Bittermandelöls besteht darin, von fettem Oel durch Pressen befreite bittere Mandeln, mit Wasser zu einem Brei angerührt, 24 Stunden stehen zu lassen und hierauf zu destilliren. Das mit den Wasserdämpfen übergehende rohe blausäurehaltige Bittermandelöl, welches sich am Boden der Vorlage als eine schwere Oelschicht absetzt, wird, um es von Blausäure zu befreien, mit einer Lösung von Eisenchlorür und Kalkhydrat geschüttelt und rectificirt. Oder man schüttelt es auch wohl mit einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium und zerlegt die mit

kaltm Weingeist gewaschene Krystallmasse von zweifach-schwefligsaurem Bittermandelöl-Natrium (s. o.) mit kohlen-saurem Natrium.

Das bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser übergehende Wasser der Vorlage ist eine Auflösung des Bittermandelöls, welche früher unter dem Namen *Aqua Amygdalarum amararum* häufiger ärztlich angewendet war, wie gegenwärtig. Es enthält natürlich geringe Mengen von Bittermandelöl und Blausäure. Dieselben Bestandtheile enthalten: *Aqua Laurocerasi*, Kirschlorbeerwasser: erhalten durch Destillation der frischen Blätter von *Prunus Laurocerasus*, *Aqua Cerasorum nigrorum*, Kirschwasser: erhalten durch Destillation der mit den Kernen zerstoßenen wilden Kirschen mit Wasser.

Aqua Amygdalarum amarari
Aqua Laurocerasi
Aqua Cerasorum nigrorum

Diese Wasser enthalten Bittermandelöl und Blausäure, weil sie durch Destillation von Amygdalin und Emulsin haltenden Pflanzentheilen gewonnen werden.

Derivate des Bittermandelöls. Bei der Einwirkung mehrerer chemischer Agentien auf Bittermandelöl entstehen zahlreiche Derivate, von welchen wir anhangsweise einige anführen:

Hydrobenzamid: $C_{21}H_{18}N_2$, bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl nach der Gleichung: $3(C_7H_6O) + 2NH_3 = C_{21}H_{18}N_2 + 3H_2O$. Farblose, octaëdrische, bei 110° schmelzende Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Mit Säuren spaltet es sich in Ammoniak und Bittermandelöl; durch Alkalien und durch Erhitzen für sich verwandelt es sich in Amarin, dem Hydrobenzamid isomer, in Alkohol und Aether lösliche, vierseitige Prismen; reagirt alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Der trockenen Destillation unterworfen, verwandelt es sich in das ebenfalls isomere

Hydrobenzamid.

Amarin.

Lophin, welches in langen, bei 270° schmelzenden Prismen krystallisirt, in Alkohol, namentlich in kaltem schwer löslich ist und ebenfalls mit Säuren krystallisirbare, in Wasser sehr schwer lösliche Salze bildet.

Lophin.

Benzalchlorid: $C_7H_6Cl_2$, isomer dem Bichlortoluol, entsteht bei der Destillation von Bittermandelöl mit Phosphorchlorid, und ist eine bei 215° siedende Flüssigkeit, welche beim Erwärmen mit Kalihydrat oder Quecksilberoxyd wieder in Bittermandelöl zurückverwandelt wird. Behandelt man es mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumhydrosulfid, so erhält man:

Benzalchlorid.

Sulfobenzaldehyd (Sulfobittermandelöl): C_7H_6S . Weisses krystallinisches Pulver von unangenehmem Zwiebelgeruch, bei 90° erweichend, sich aber bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzend. Entsteht auch beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Bittermandelöl mit Schwefelanmonium.

Sulfobenzaldehyd.

Auch gechlorte Derivate des Bittermandelöls sind dargestellt, dann:

Nitrobittermandelöl: $C_7H_5(NO_2)O$, farblose, glänzende, bei 50° schmelzende Nadeln, ohne Zersetzung flüchtig, und in heissem Wasser löslich. Wird durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Bittermandelöl erhalten.

Nitrobittermandelöl.



Aldehyd Paratoluylsäure.

wird bei der Destillation eines Gemenges von paratoluylsaurem und ameisensaurem Calcium als ein bei 204° siedendes öliges Liquidum erhalten, welches sich im Allgemeinen dem Benzaldehyd ähnlich verhält und sich namentlich auch mit doppelt-schwefligsauren Alkalien verbindet. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in Tolylalkohol über, durch oxydirende Agentien in Paratoluylsäure.

ehyd der
in-
re ist
römisch
nmelöl
halten.

Aldehyd der Cuminsäure: $C_{10}H_{12}O = C_6H_4 \begin{cases} C_3H_7 \\ COH \end{cases}$
(Cuminol)

ist der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls: des flüchtigen Oeles von *Cuminum Cuminum*, welches als sauerstofffreien Bestandtheil Cymol enthält. Man stellt das Cuminol aus diesem Oele dar, indem man letzteres mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium schüttelt, und das sich in Krystallen abscheidende schwefligsaure Cuminaldehyd-Natrium durch Natriumcarbonat zersetzt. Angenehm aromatisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Siedet bei 320° , geht aber bei der Destillation mit Wasser mit den Wasserdämpfen über. Giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen, geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Cuminalkohol, durch Oxydation in Cuminsäure über. Mit weingeistiger Kalilösung liefert es Cuminalkohol und Cuminsäure (vergl. S. 540).

ehyd der
mt-
re ist
Haupt-
bestandtheil
Zimmt-

Aldehyd der Zimmtsäure: $C_9H_8O = C_6H_5 \{CH=CH COH,$
(Zimmtöl)

Hauptbestandtheil des ätherischen Zimmtöls: *Ol. Cinnamomi* und *Ol. Cassiae aethereum*, die durch Destillation der Rinden mit Wasser gewonnen werden. Farbloses, an der Luft sich bald gelb färbendes, öliges Liquidum von penetrantem Zimmtgeruch, bei längerer Einwirkung der Luft verharzend, bei 220 bis 225° siedend. Geht durch Oxydation in Zimmtsäure über, und besitzt überhaupt alle charakteristischen Eigenschaften eines Aldehydes. Entsteht durch Einwirkung von Platinschwarz auf Zimmtalkohol, von Acetaldehyd auf Bittermandelöl bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure (ganz analog der Bildung von Crotonaldehyd aus Acetaldehyd), endlich durch trockene Destillation eines Gemisches von zimmtsäurem und ameisensäurem Calcium.

ehyd der
cyl-
re ist
Spiraeaöl
halten.

Aldehyd der Salicylsäure: $C_7H_6O_2 = C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COH \end{cases}$
(Salicylige Säure)

ist im Spiraeaöl enthalten, einem ätherischen Oele, welches durch Destillation der Blüten von *Spiraea ulmaria* mit Wasser gewonnen wird. Auch in den Blüten und dem Kraute von *Spiraea digitata*, *lobata*, *filipendula*, den Blüten von *Crepis foetida*, sowie in den Larven von *Chrysomela populi* ist es enthalten und kann daraus durch Destillation gewonnen werden. Farbloses, an der Luft sich sehr bald röthlich färbendes, öliges Liquidum von sehr angenehmem Geruch von 1.173 specif. Gew. bei $+15^{\circ}$. Wird bei -20° fest und siedet bei 196.5° . Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen, geht beim Erhitzen mit Kalihydrat unter Entwicklung von Wasserstoff in Salicylsäure, durch Behandlung mit Natriumamalgam in Saligenin, seinen Alkohol, über. Mit Aetzbaryt erhitzt, liefert er Anisol (S. 497). Mit Basen verbindet

er sich unter Vertretung seines Hydroxylwasserstoffs durch Metalle zu den sogenannten salicylsauren Salzen. Sehr charakteristisch ist das Kupfersalz, welches sich beim Vermischen verdünnter alkoholischer Lösungen von salicyliger Säure und Kupferacetat in grünen Krystallen abscheidet. Behandelt man das Natriumsalz mit Jodmethyl, so erhält man

Methylsalicylaldehyd: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} OCH_3 \\ COH \end{Bmatrix}$, bei 238° siedende Flüssigkeit. Es sind auch Verbindungen dargestellt, in welchen der Hydroxylwasserstoff durch Acetyl und Benzoyl ersetzt wird.

Methylsalicylaldehyd

Salicylaldehyd erhält man auch durch Oxydation des Salicins, Saligenins und Populins, am Vortheilhaftesten durch Oxydation des Salicins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Aldehyd der Methylparaoxybenzoësäure: $C_8H_8O_2 = C_6H_4 \begin{Bmatrix} OCH_3 \\ COH \end{Bmatrix}$ (Anisylige Säure)

Aldehyd Methylparaoxybenzoësäure.

isomer dem Methylsalicylaldehyd, ist ein gelbes aromatisch riechendes Liquidum, welches an der Luft rasch nachdunkelt. Siedet bei 248° , hat ein specif. Gew. von 1.1228 bei $+18^\circ$, ist in Wasser nur wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich, geht durch Oxydation in Methylparaoxybenzoësäure (Anissäure), durch weingeistige Kalilösung in Anisalkohol und Anissäure über. Verhält sich überhaupt in Allem wie ein Aldehyd.

Entsteht beim Erhitzen von Anisöl, Fenchelöl, Sternanisöl und überhaupt den S. 567 aufgeführten ätherischen Oelen mit Oxydationsmitteln und zwar durch Oxydation des in diesen Oelen enthaltenen Anethols: $C_{10}H_{12}O$.

Aldehyd der Protocatechusäure: $C_7H_6O_3 = C_6H_3 \begin{Bmatrix} (OH)_2 \\ COH \end{Bmatrix}$

Aldehyd Protocatechusäure

entsteht auf mehrfache Weise: so beim Kochen von Dichlorpiperonal mit Wasser (s. unten), beim Erhitzen von Piperonal mit verdünnter Salzsäure auf 200° , und bei der Behandlung von Vanillin (s. unten) mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 180° . Flache, stark glänzende Krystalle, bei 150° schmelzend, leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Zersetzt sich über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Reducirt aus einer ammoniakalischen Silberlösung das Silber als Spiegel, und liefert beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure. Von seinen Abkömmlingen ist von besonderem Interesse:

Methyl-Protocatechu-Aldehyd: $C_8H_8O_3 = C_6H_3 \begin{Bmatrix} OCH_3 \\ OH \\ COH \end{Bmatrix}$ (Vanillin)

Methyl-Protocatechu-Aldehyd den Geruch bedingende Bestandtheil der Vanille.

Findet sich in den als Gewürz benutzten Schoten der Vanille (*Epipendron Vanilla L.*) in Krystallen abgelagert und bedingt den aromatischen Geruch derselben; wird aber auch künstlich erhalten durch Oxydation des Methyl-Aethyl-Protocatechu-Aldehydes (s. unten): eines Spaltungsproductes des Coniferins (s. unter Glykoside) mittelst Kaliumdichromates

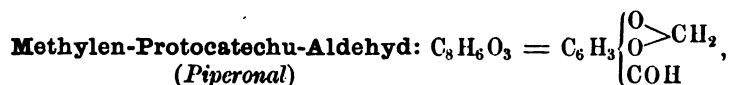
und Schwefelsäure. Weisse, sternförmig gruppierte Nadeln von durchdringendem Vanillegeruch, bei 80 bis 81° schmelzend, vorsichtig stärker erhitzt, unzersetzt sublimierend, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagieren sauer. Liefert durch Vertretung des Hydroxylwasserstoffes durch Metalle salzähnliche Verbindungen, unter welchen die Silberverbindung sehr leicht reducirbar ist. Giebt bei der trockenen Destillation Brenzkatechin, beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180° Methylchlorid und Protocatechu-Aldehyd. Der Hydroxylwasserstoff kann auch durch Acetyl und Benzoyl vertreten werden. Auch ein Brom- und ein Jodsubstitutionsderivat sind dargestellt.

hyl-
1-Proto-
catechu-
aldehyd.



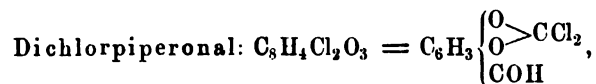
ist ein Spaltungsproduct des Coniferins: eines Glykosides unter dem Einflusse des als Ferment wirkenden Emulsins, und stellt weisse, prismatische Krystalle dar, bei 73 bis 74° schmelzend, unlöslich in kaltem, schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwierig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Geht aus seinen Lösungen durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure durch Polymerisirung in ein amorphes Harz über, ebenso durch Fällung seiner Lösung in Natronlauge durch Säuren. Zerfällt mit Jodwasserstoff bei 150 bis 160° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt in Methyljodid, Aethyljodid, Protocatechusäure und Brenzkatechin.

hylen-
lo-
catechu-
aldehyd
(peronal).



wird durch Destillation einer verdünnten Lösung von piperinsaurem Kalium mit Kaliumpermanganat erhalten, wobei es mit den Wasserdämpfen übergeht. Farblose Krystalle von angenehmem Geruch, bei 37° schmelzend, bei 263° sublimierend. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich. Verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien. Liefert beim Erwärmen mit Phosphorchlorid flüssiges

Dichlorpiperonalchlorid: $C_8H_4Cl_4O_2$, welches sich mit kaltem Wasser in



und Salzsäure, beim Kochen mit Wasser in Salzsäure, Kohlensäure und Protocatechu-Aldehyd (s. oben) zersetzt.

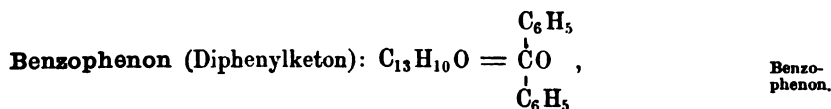


erhält man, indem man Phtalsäurechlorid, dargestellt durch Einwirkung

von Phosphorchlorid auf Phtalsäure, in Eisessig löst und Magnesium einträgt. Man neutralisirt und schüttelt mit Aether, welcher den Aldehyd aufnimmt. Krystallinisch erstarrendes Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig.

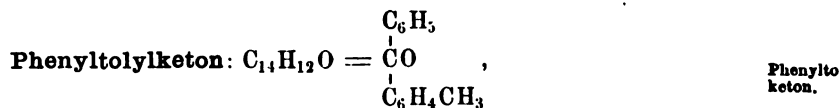
b. Ketone.

Die aromatischen Ketone sind in ihrer Structur, ihrem chemischen Verhalten und in ihren Bildungsweisen den Ketonen der fetten Säuren völlig analog. So wie diese enthalten sie die zwei Alkoholreste verankernde zweiwerthige Atomgruppe CO'' . Die Alkoholreste sind Benzolreste im engeren Sinne, oder die Radicale aromatischer Alkohole, oder endlich bei den auch in der aromatischen Reihe nicht fehlenden gemischten Ketonen ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit einem solchen der Sumpfgasreihe durch die Gruppe CO vereinigt. Diese letzteren werden durch trockene Destillation der gemengten Calciumsalze von aromatischen und fetten Säuren erhalten, und verbinden sich mit Ausnahme des Benzylmethylketons nicht mit doppelt schwefligsauren Alkalien.



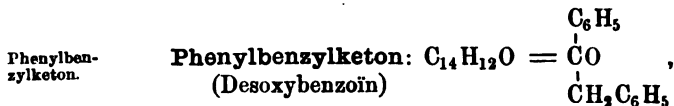
Product der trockenen Destillation des benzoësauren Calciums, stellt farblose, aromatisch riechende rhombische Prismen dar, die bei 48 bis 49° schmelzen, und bei 300° ohne Zersetzung sublimiren. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt es in benzoësaures Natrium und Benzol, durch rauchende Salpetersäure wird es in Dinitrobenzophenon übergeführt. Behandelt man es in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so nimmt es zwei Atome Wasserstoff auf und geht in Benzhydrol: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$, über. Durch Zinkstaub, sowie durch Jodwasserstoff und amorphen Phosphor wird es zu Diphenylmethan reducirt.

Neben diesem Benzophenon ist ein zweites, davon physikalisch verschiedenes, ebenfalls bei 300° siedendes, aber schon bei 26 bis 26·5° schmelzendes dargestellt, welches monokline Krystalle bildet, die aber leicht in die rhombische Modification des gewöhnlichen übergehen.



entsteht durch Oxydation von Benzyltoluol, und durch Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure und Toluol mit Phosphorsäureanhydrid auf 180 bis 200°; ebenso aber auch durch trockene Destillation eines Gemenges der Calciumsalze der Paratolylsäure und Benzoësäure. Farblos, blättrige Krystalle, bei 56 bis 57° schmelzend, bei 310 bis 312°

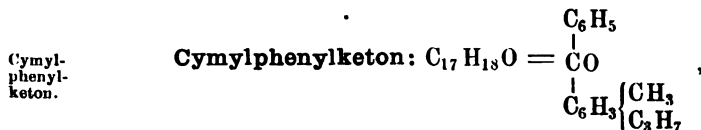
siedend, löslich in Alkohol, besser aber in Aether und Benzol. ~~Gibt~~
beim Erhitzen mit Natronkalk Paratoluylsäure und Benzol.



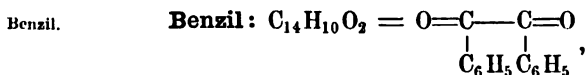
bildet sich bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzoin, durch trockene Destillation eines Gemisches von benzoësaurem und alphaltoluylsaurem Calcium, und auf andere Weise mehr. Grosse, farblose, bei 55° schmelzende Tafeln, bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirend, leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff Dibenzyl.



wird durch Destillation von alphaltoluylsaurem Calcium in farblosen Krystallen erhalten, welche bei 30° schmelzen und bei 320 bis 321° sieden. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure und Kohlensäure.



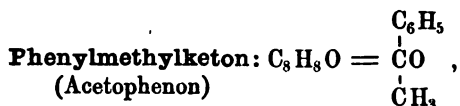
entsteht beim Erhitzen von Cymol und Benzoësäure mit Phosphorsäureanhydrid, und durch Erhitzen von Cymol mit Benzoylchlorid und Zink. Schwach gelbliches, bei 340° siedendes Oel, auch bei — 18° noch nicht erstarrend.



bildet sich bei der Oxydation des Benzoïns mit Salpetersäure oder Chlor, übrigens auch noch auf mehrfachen anderen Wegen. Grosse sechsseitige Säulen, bei 90° schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Geht durch oxydirende Agentien in Benzoësäure über, durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Benzoin. Durch Erwärmen mit Phosphorchlorid liefert es Chlorbenzil: $C_{14}H_{10}Cl_2O$, welches sich durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Desoxybenzoïn verwandelt.

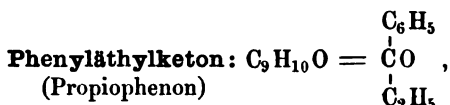


bildet sich beim Erhitzen der Diphenylsäure und der Phenylbenzoësäure mit Kalk. Grosse, gelbe, rhombische Krystalle, bei 84° schmelzend, sublimirbar, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Jodwasserstoff und amorphen Phosphor zu Diphenylmethan reducirt.

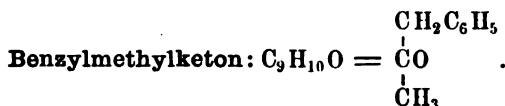
Phenyl-
methyl-
keton.

wird durch Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und essigsaurem Calcium erhalten. Farblose, grosse Krystallblätter, bei + 14° schmelzend, bei 198° siedend. Verwandelt sich durch Wasserstoff *in statu nascendi* in secundären Phenyläthylalkohol. Mit Salpetersäure liefert es Nitrosubstitutionsderivate, mit Chlor Chloracetylbenzol: $CH_2Cl.CO.C_6H_5$. Auch Bromsubstitutionsderivate sind dargestellt.

Nitrophenylmethylketon: $CH_3.CO.C_6H_4NO_2$, kann in zwei isomeren Modificationen: einer festen und einer flüssigen, erhalten werden.

Phenyl-
äthylketon.

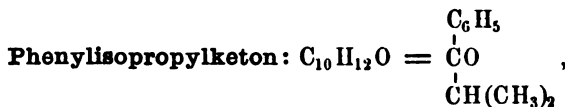
entsteht bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und propionsaurem Calcium und durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoylchlorid. Farblose, bei 208 bis 210° siedende Flüssigkeit. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure und Essigsäure, bei der Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* secundären Phenylpropylalkohol.

Benzyl-
methyl-
keton.

Aus alphetolylsaurem und essigsäurem Calcium, und durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Alphetolylchlorid erhalten. Bei 214 bis 216° siedende Flüssigkeit. Giebt mit saurem schwefligsaurem Natrium eine krystallisirende Verbindung, bei der Oxydation Benzoësäure und Essigsäure.

Phenyl-
propyl-
keton.

durch Destillation von benzoësaurem und buttersäurem Calcium dargestellt. Schwach gelbliche, bei 220 bis 222° siedende Flüssigkeit, von 0.992 specif. Gew., auch bei - 20° nicht erstarrend. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure und Propionsäure.

Phenyliso-
propyl-
keton.

aus benzoësaurem und isobuttersäurem Calcium dargestellt. Bei 209 bis 217° siedende Flüssigkeit. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure, Essigsäure und Kohlensäure.



aus benzoësaurem und valeriansaurem Calcium erhalten. Bei 225 bis 226° siedendes Liquidum. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure, Isobuttersäure und Essigsäure.



durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Alphetolylchlorid erhalten. Flüssig, bei 225 bis 226° siedend, von 0.998 specif. Gew. bei 17.5°. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure und Propionsäure.

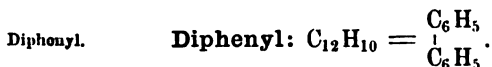


entsteht bei der trockenen Destillation eines Gemenges von essigsäurem und zimmtsäurem Calcium. Schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, bei 240 bis 241° siedend. Verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Dritte Gruppe.

Aromatische Kohlenwasserstoffe, welche den Benzolkern zwei oder mehrere Male enthalten.

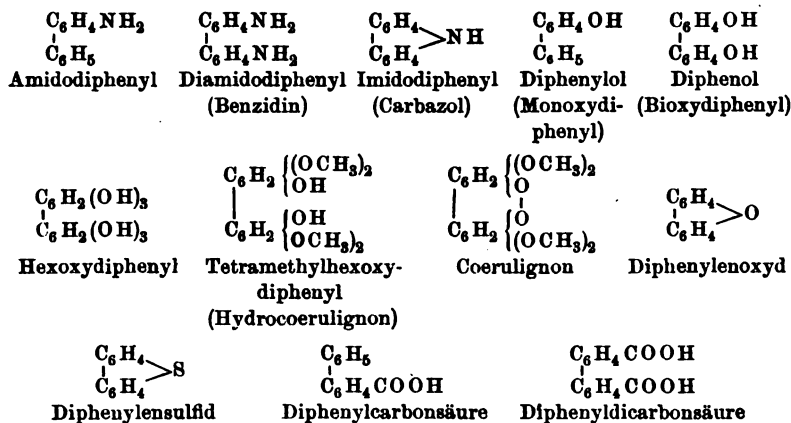
1. Diphenyl und seine Derivate.



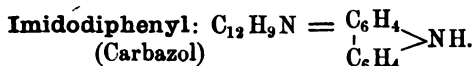
Dieser Kohlenwasserstoff ist im Steinkohlentheer und zwar in den zwischen 220 bis 270° destillirenden Antheilen desselben enthalten und entsteht, wenn Natrium auf eine Lösung von Brombenzol in Benzol einwirkt, wird aber auch beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren gebildet. Grosse farblose Krystallblätter, unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. Die Krystalle schmelzen bei 70.5° und sieden bei 254°.

Von Substitutionsderivaten ist eine grosse Anzahl dargestellt: Mono- und Dichlordiphenyl, Monobrom- und Dibromdiphenyl, Cyandiphenyl und Dicyandiphenyl, zwei isomere Mononitrodiphenyle, zwei isomere Dinitrodiphenyle, Diphenylsulfonsäure, $C_{12}H_8SO_3$, und Diphenyldisulfonsäure, $C_{12}H_8(SO_3H)_2$. Wir geben in

Nachstehendem eine Uebersicht der übrigen Diphenylderivate und besprechen nur die wichtigeren derselben näher:



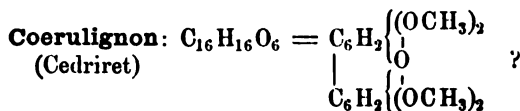
Es sind demnach unter den Derivaten des Diphenyls die meisten Kategorien aromatischer Atomcomplexe vertreten: Substitutionsderivate im engeren Sinne, Amido- und Diamidoderivate, Phenole, Oxyde und Sulfide, endlich aromatische Säuren. Von besonderem Interesse sind unter diesen Derivaten:



Imidodiphenyl
Carbazol.

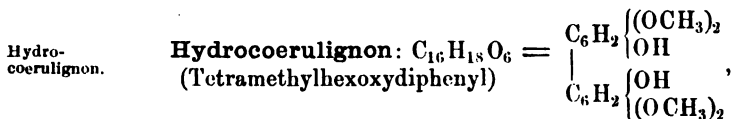
Ist in den bei 320 bis 360° überdestillirenden Antheilen des Steinkohlentheeres enthalten und kann daraus durch Krystallisation aus Toluol, oder durch Fällung der Lösung in Toluol mit Pikrinsäure und Zersetzung der Pikrinsäureverbindung durch Ammoniak isolirt werden. Tritt auch als Nebenproduct bei der Gewinnung des Anilins im Grossen auf. Bei 238° schmelzende, leicht sublimirbare weisse Krystallblättchen, in Wasser unlöslich, löslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol. Verbindet sich mit Pikrinsäure zu einer in grossen rothen Krystallen sich ausscheidenden Verbindung: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}, \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}$. — Die Lösung des Carbazols in concentrirter Schwefelsäure, gelb gefärbt, nimmt auf Zusatz von Spuren oxydirender Substanzen eine intensiv grüne Färbung an. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor geht das Carbazol in Carbazolin: $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$, eine krystallisirbare starke Base, über.

Ein mit dem Carbazol isomerer Körper: Acridin, ebenfalls im Steinkohlentheer enthalten, zeigt abweichende Krystallform, schmilzt schon bei 107°, sublimirt theilweise schon bei 100°, siedet aber erst über 360°, ist auch in Alkohol und Aether viel leichter löslich.

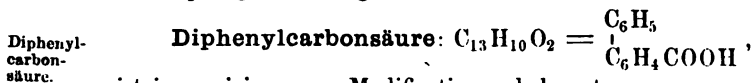


Coerulignon.

Ein aus den hochsiedenden Antheilen des Buchenholztheeres und aus dem rohen Holzessig gewonnener blauvioletter Körper, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, in Phenol löslich ist und sich aus dieser Lösung in stahlblauen glänzenden Krystallen ausscheidet. Verhält sich im Allgemeinen wie ein Chinon. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt er sich unter Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in



farblose, glänzende Prismen, wenig löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol und Benzol. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von verdünnter Kalilauge blauviolett. Mit Salzsäure auf 180 bis 200° erhitzt, zerfällt es in Methylchlorid und Hexoxydiphenyl, mit Essigsäureanhydrid behandelt liefert es eine Acetylverbindung, durch oxydirende Agentien wird es sofort in Coerulignon verwandelt. Ueber erhitzten Zinkstaub geleitet, wird es zu Diphenyl reducirt. Das Hydrocoerulignon steht demnach zum Coerulignon in dem Verhältnisse eines Hydrochinons zu seinem Chinone. Es entsteht auch beim Erwärmen von Coerulignon mit Pyrogalllösung, wobei letzteres in Purpurogallin übergeht.



ist in zwei isomeren Modificationen bekannt.

Diphenyl-
carbon-
säure.

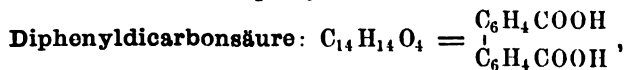
Para-
diphenyl-
carbon-
säure.

a. Paradiphenylcarbonsäure entsteht aus Cyandiphenyl beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung, und bei der Oxydation des in Eisessig gelösten Diphenylbenzols mittelst Chromsäure. Büschelförmig gruppirte Nadeln, bei 216 bis 217° schmelzend, höher erhitzt, in langen Nadeln sublimirend, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Liefert mit Kalk destillirt Diphenyl, und wird beim Erhitzen der Lösung in Eisessig mit überschüssiger Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt. Ihre Salze sind durchschnittlich schwer löslich, ihr Aethylester krystallisirbar.

Phenyl-
benzö-
säure.

b. Phenylbenzoesäure entsteht beim Schmelzen von Diphenylketon mit Kalihydrat. Kleine farblose, schlecht ausgebildete Kryställchen, bei 110 bis 111° schmelzend, in kaltem Wasser fast unlöslich. Liefert beim Erhitzen mit Kalk Diphenylketon.

Diphenyl-
dicarbon-
säure.



wird durch Zersetzung von Dicyandiphenyl durch alkoholische Kalilauge erhalten. Weisses, amorphes Pulver, weder schmelzbar noch sublimirbar, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt beim Erhitzen mit Kalk Diphenyl. Die Salze sind schwer lösliche Niederschläge, der Aethylester aber ist krystallisirbar. Isomer mit dieser Säure ist:

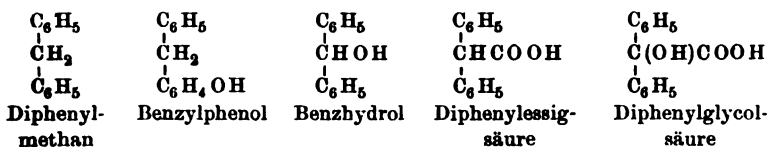
Diphensäure, Oxydationsproduct des Phenanthrens und Phenanthrenchinons mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Monokline Säulen oder auch wohl Blättchen, bei 226° schmelzend, vorsichtig stärker erhitzt sublimierend, leicht löslich in Alkohol und Aether, auch in heissem Wasser, wenig löslich in kaltem. Giebt beim Erhitzen mit Kalk Diphenylketon.

Diphen-
säure.

entsteht, wenn ein Gemisch von Benzol und Benzylchlorid mit Zinkstaub auf 150° erhitzt wird; beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub, und von diphenylelessigsaurem Baryum mit Natronkalk, endlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Benzylalkohol, Benzol und Eisessig. Monokline, bei 26·5° schmelzende, angenehm nach Orangen riechende Krystalle. Siedet bei 261 bis 263°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Durch oxydirende Agentien (Chromsäure) geht es in Diphenylketon (Benzophenon S. 599) über.

Liefert mit Salpetersäure zwei isomere Dinitrodiphenylmethane: $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$.

Nachstehend geben wir eine Uebersicht von Verbindungen, die als Derivate des Diphenylmethans zu betrachten sind, wobei wir der Vergleichung halber die Formel des Diphenylmethans selbst zum Ausgangspunkte nehmen:



Benzylphenol: $C_{13}H_{12}O$, entsteht beim Erwärmen eines Gemisches von Benzylchlorid und Phenol mit Zink. Weisse, seideglänzende, bei 84° schmelzende Krystalle, nicht unzersetzt destillierbar. Ziemlich löslich in Wasser. Liefert eine flüssige Acetylverbindung: $C_{13}H_{11}(C_2H_3O)O$.

Benzyl-
phenol.

Benzhydrol: $C_{13}H_{12}O$, isomer der vorgenannten Verbindung, verhält sich zu dieser wie ein secundärer aromatischer Alkohol zu einem Phenol, wie dieses aus den oben für beide Körper gegebenen Structurformeln erhellt, und wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzophenon in Weingeist erhalten. Seideglänzende Nadeln, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, bei 67·5 bis 68° schmelzend, bei 297 bis 298° unter partieller Zersetzung siedend. Geht durch Oxydation in Benzophenon über. Liefert ein Acetylderivat mit 1 Mol. Acetyl.

Benz-
hydrol.

Diphenylelessigsäure: $C_{14}H_{12}O_2$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen der untenfolgenden Benzilsäure mit Jodwasserstoff auf 150° und durch Erhitzen der Phenylbromessigsäure (Monobromalphenylsäure

Diphenyl-
essigsäure.

mit Benzol und Zinkstaub. Krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Weingeist in flachen Blättern, schmilzt bei 146°. Nicht ohne Zersetzung sublimirbar, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Liefert bei der Oxydation Benzophenon und Kohlensäure, beim Erhitzen mit Natronkalk Diphenylmethan.

Diphenyl-
glycolsäure.

Diphenylglycolsäure (Benzilsäure): $C_{14}H_{12}O_3$. Entsteht beim Erwärmen von Benzil (S. 600) mit alkoholischer Kalilösung, ferner bei der Behandlung von Diphenylessigsäure mit Brom und Kochen der erhaltenen harzigen Masse mit verdünntem Barytwasser. Farblose, glänzende, bei 150° schmelzende, monokline Krystalle, sich bei stärkerem Erhitzen tieferth färbend. In concentrirter Schwefelsäure mit schön purpurrother Farbe löslich. Liefert bei der Oxydation Benzophenon und Kohlensäure. Ihr Baryumsalz giebt bei der trockenen Destillation Benzhydrol (s. v. S.).

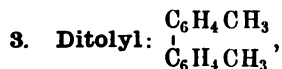
Diese beiden Säuren können auch als Derivate des untenfolgenden Diphenyläthans betrachtet werden.

Kohlenwasserstoffe der Formel:



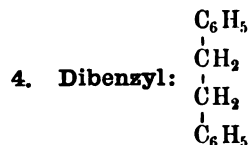
Ditolyl, Dibenzyl, Diphenyläthan, Benzyltoluol.

Ditolyl.



bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf Parabromtoluol, neben einem isomeren flüssigen, bei 272° siedenden Kohlenwasserstoff. Farblose, monokline, bei 121° schmelzende Krystalle. Noch wenig studirt.

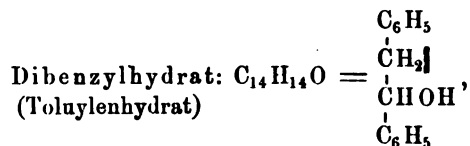
Dibenzyl.



entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid; krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in grossen, farblosen Prismen, schmilzt bei 52° und siedet bei 284°. In kaltem Alkohol wenig löslich.

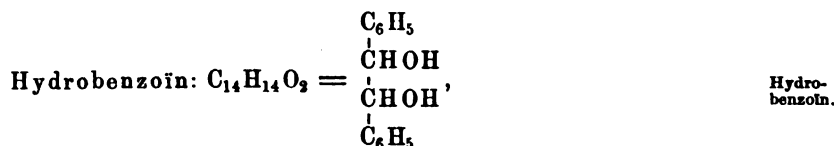
Als Derivate desselben sind zu betrachten:

Dibenzyl-
hydrat.



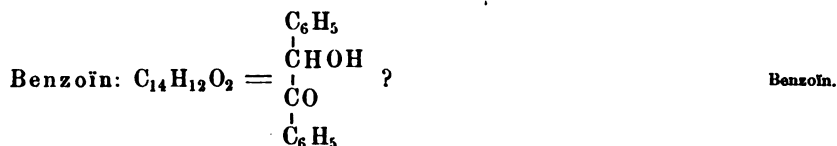
entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Phenylbenzylketon (S. 600), und beim Erhitzen von diesem, oder von Hydrobenzoin mit alkoholischer Kalilösung. Lange glasglänzende, spröde Nadeln, bei 62° schmelzend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol

und Aether. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Stilben und Wasser.

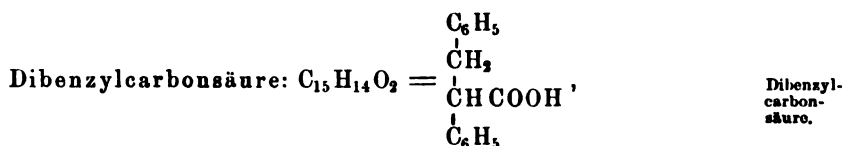


bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelöl, und von alkoholischer Kalilösung auf Benzoin. Grosse, rhombische Tafeln, bei 132.5° schmelzend, sublimirbar, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Geht durch Salpetersäure in Benzoin, durch Phosphorchlorid in Stilbenchlorid über. Seine beiden Hydroxylwasserstoffe können durch Acetyl vertreten werden.

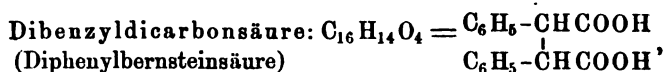
Is hydrobenzoïn, ein damit isomerer und gleichzeitig entstehender Körper, ist in Alkohol leichter löslich wie Hydrobenzoïn, zeigt andere Krystallform und schmilzt bei 119.5° .



nach dieser allerdings hypothetischen Formel halb secundärer Alkohol und halb Keton, entsteht bei der vorsichtigen Oxydation des Hydrobenzoïns mit Salpetersäure, sowie auch, wenn man Benzaldehyd mit weingeistiger Cyankaliumlösung vermischt, daher, wenn man rohes (blausäurehaltiges) Bittermandelöl mit alkoholischer Kalilösung behandelt. Farblose, bei 133 bis 134° schmelzende Prismen, ohne Zersetzung destillirbar. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich. Mit Acetylchlorid liefert es Acetylbenzoïn: $C_{14}H_{11}(C_2H_3O)_2$, bei der Oxydation mit Chromsäure, Bittermandelöl und Benzoësäure, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Hydrobenzoïn neben anderen Producten.



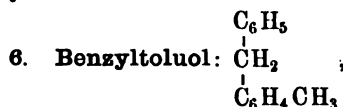
bildet sich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Chlorkohlensäureester und Behandlung des Productes mit alkoholischer Kalilösung. Feine, farblose, bei 84° schmelzende Nadeln, sublimirbar, in kaltem Wasser unlöslich, in heissem wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das Calciumsalz giebt beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk ein Gemenge von Dibenzyl und Stilben.

Dibenzyl-
dicarbon-
säure.

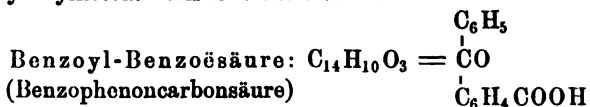
entsteht bei der Einwirkung alkoholischer Cyankaliumlösung auf phenylbromessigsäures Aethyl bei 100°, und im zugeschmolzenen Rohre und Kochen des Productes mit Kali. Harte, farblose Prismen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltend, bei 182° schmelzend, dann von selbst wieder fest werdend, und erst bei 222° wieder schmelzend; am Leichtesten löslich in verdünnter Salzsäure. Das Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit Kalk Dibenzyl und Stilben.

Diphenyl-
äthan.

Durch wechselseitige Einwirkung von Benzol, Chloral und concentrirter Schwefelsäure bilden sich gechlorte Derivate dieses Kohlenwasserstoffs, aus welchen unter andauernder Behandlung mit reducirenden Agentien der reine Kohlenwasserstoff erhalten wird. Farblose, bei 268 bis 271° siedende Flüssigkeit, in einer Kältemischung zu einer weissen Krystallmasse erstarrend.

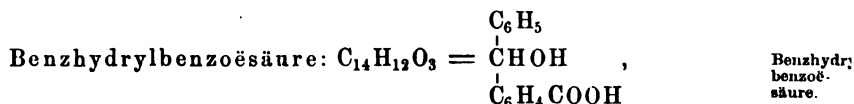
Benzyl-
toluol.

entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Toluol und Zinkstaub; auch beim Erhitzen von Toluol mit Jod auf 150°, und von Benzylchlorid mit Wasser auf 190°. Angenehm nach- Früchten riechende, bei 279° siedende Flüssigkeit, leicht in Alkohol und Aether löslich, auch bei — 30° noch nicht erstarrend. Ist übrigens ein Gemenge von mindestens zwei isomeren Kohlenwasserstoffen. Mit dem Oxydationsgemische von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure behandelt, liefert der Kohlenwasserstoff neben Benzoösäure Essigsäure und Phenyltolylketon. Als Derivat erscheint:

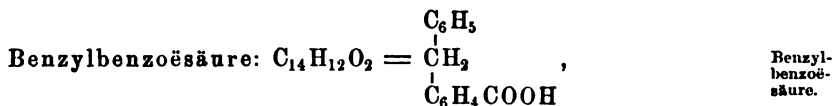
Benzoyl-
Benzoö-
säure.

Wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 194° schmelzen. Stärker erhitzt, sublimirt sie wie Benzoösäure. Sie ist ein Repräsentant der sogenannten Ketonsäuren, und verwandelt sich bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff in die nachstehende Säure.

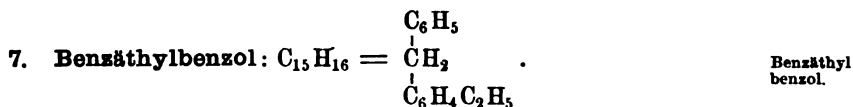
Eine als Betabenzoylbenzoösäure bezeichnete isomere Säure, neben der gewöhnlichen entstehend, ist leichter löslich in Wasser und schmilzt schon bei 127 bis 128° C. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser.



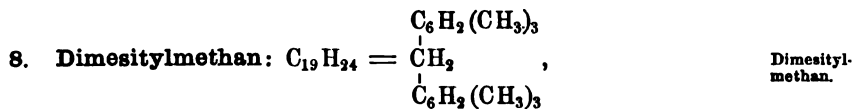
nadelförmige, bei 165° schmelzende, in höherer Temperatur sich zersetzende Krystalle. Leichter löslich in Wasser, wie die vorige Säure. Ihre Salze krystallisiren zum Theil, wie auch jene der vorigen Säure. Erhitzt man die Benzhydrylbenzoësäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so verwandelt sie sich in



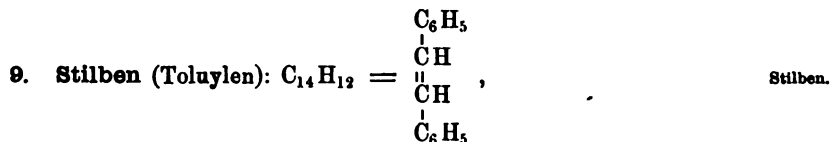
die aus Alkohol in glänzenden Nadeln und Blättchen krystallisirt. Sie schmilzt bei 155° und ist sublimirbar. Ihre Salze krystallisiren schwer. Mit überschüssigem Kalk erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Diphenylmethan. Sie wird auch durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Benzyltoluol erhalten.



In analoger Weise wie Diphenylmethan aus Benzylchlorid und Aethylbenzol dargestellt. Farbloses, bei 294 bis 295° siedendes Liquidum von 0.985 specif. Gew., bei + 19°.

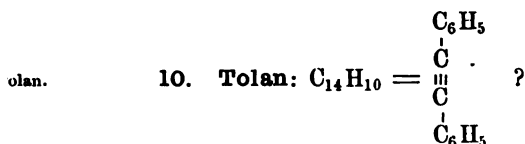


entsteht wie das Dimethylmethan durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf ein in Eisessig gelöstes Gemisch von Mesitylen und essigsauerm Methylen oder Methylal: Grosse, farblose, monokline Krystalle, bei 130° schmelzend.



kann auf mehrfache Weise erhalten werden, die zum Theil in Obigem bereits angedeutet ist, namentlich aber bei der Destillation von Benzylsulfid und Benzyldisulfid, bei der trockenen Destillation von Di- und Tribenzylamin, bei der Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl, oder auf Benzalchlorid ($C_6H_5CHCl_2$) etc. Grosse, farblose, dünne Krystallblätter, bei 120° schmelzend, bei 306 bis 307° sublimirend, in heissem Alkohol leicht, in kaltem weniger löslich. Geht durch Behandlung mit Jodwasser-

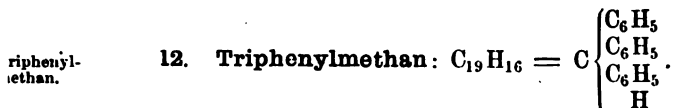
stoff in Dibenzyl über und liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Bittermandelöl und Benzoësäure. Verbindet sich mit Brom direct zu Stilbendibromid: $C_{14}H_{12}Br_2$, welches mit alkoholischer Kalilösung behandelt, 1 At. Brom als Bromwasserstoff verliert und in Monobromtoluylen: $C_{14}H_{11}Br$, übergeht. Von weiteren Derivaten sind dargestellt Stilbendichlorid: $C_{14}H_{12}Cl_2$, Monochlorstilben und Dinitrostilben.



Wird bei anhaltendem Erhitzen von Stilbendibromid mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Grosse, farblose, bei 60° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Giebt mit Brom Tolandibromid: $C_{14}H_{10}Br_2$ (zwei isomere Modificationen); ausserdem sind Dichloride: $C_{14}H_{10}Cl_2$, und ein Tetrachlorid: $C_{14}H_{10}Cl_4$, bekannt.



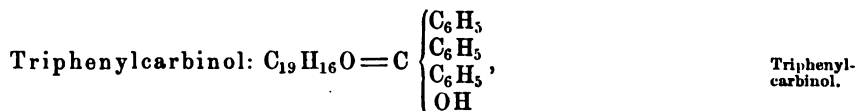
entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Mono- und Dibrombenzol. Büschelförmig gruppirte, platte Nadeln, bei 205° schmelzend und dabei bereits sublimirend. Schwer löslich in heissem Alkohol und in Aether, leicht löslich in siedendem Benzol. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Diphenylcarbonsäure, dann Terephtalsäure.



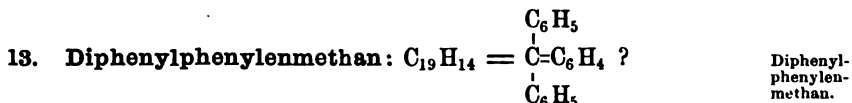
Man erhält diesen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf die Lösung von Benzhydrol in reinem Benzol bei 130 bis 140° , sowie beim Erhitzen von Benzalchlorid mit Quecksilberdiphenyl auf 150 bis 155° . Glänzende Krystallblättchen, bei 92° schmelzend, bei etwa 360° siedend, in Aether, heissem Alkohol und Benzol leicht löslich. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid bildet sich das schwer zu reinigende Chlorid: $(C_6H_5)_3CCl$, welches mit Alkohol gekocht den Aethylester des Triphenylmethans: $(C_6H_5)_3C \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ O \end{array} \right. > O$, liefert, bei 78° schmelzende, leicht sublimirbare Krystalle.

Bei der Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Triphenylmethan und bei der Oxydation desselben mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht

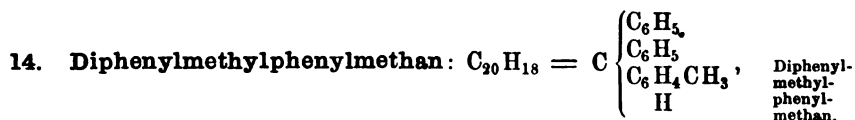
Diphenylphenylenmethan, Diphenylmethylphenylmethan etc. 611



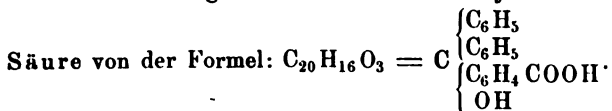
prachtvoll glänzende, sechsseitige Prismen, bei 157° schmelzend, stärker erhitzt unzersetzt destillirend, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sehr beständig, in concentrirter Schwefelsäure löslich, und daraus durch Wasser unverändert gefällt.



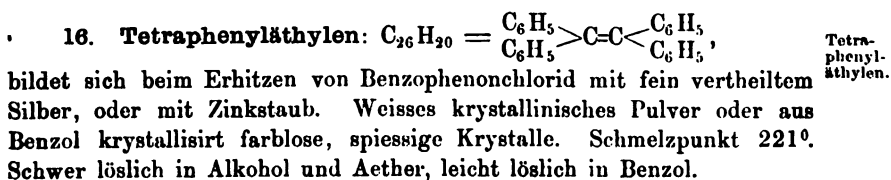
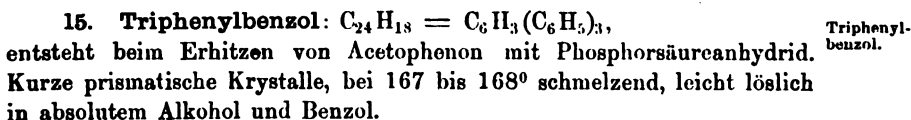
entsteht bei der trockenen Destillation des Triphenylmethanchlorides. Seideglänzende Nadeln, bei 138° schmelzend und in sehr hoher Temperatur unzersetzt destillirbar. Ziemlich schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig.



entsteht beim Erwärmen einer Lösung von Benzhydrol in reinem Toluol mit Phosphorsäureanhydrid. Farblose, eigenthümlich riechende, erst bei sehr hoher Temperatur siedende, und auch in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure eine



Krystallisirbar, bei 187° schmelzend, höher erhitzt sich zersetzend, zum Theil krystallisirbare Salze liefernd.



Naphtalin und seine Derivate.

Naphtalin: $C_{10}H_8$.

Naphtalin.

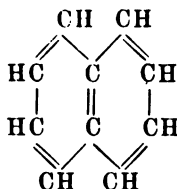
Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich, wenn die Dämpfe von Phenylbutylenbromid durch eine mit Kalk gefüllte, schwach rothglühende Röhre geleitet werden, und ist ein Product der trockenen Destillation zahlreicher organischer Stoffe. Er ist in reichlicher Menge im Steinkohlentheer enthalten, und entsteht überhaupt, wenn kohlenstoffhaltige Körper, auch einfacher constituirte, wie Alkohol und Essigsäure, durch glühende Röhren geleitet werden, ja selbst Sumpfgas giebt beim Glühen eine kleine Menge Naphtalin. Am Vortheilhaftesten stellt man ihn aus Steinkohlentheeröl durch fractionirte Destillation und starkes Abkühlen der zwischen 180 bis 220° übergehenden Destillate dar. Zur Reinigung sublimirt man wiederholt.

Grosse, farblose Krystallblätter von penetrantem, lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack. Schmilzt bei 79° C., siedet bei 212° C. und sublimirt in glänzenden Krystallen. Die Sublimation erfolgt aber auch schon bei niedrigerer Temperatur. So wie die ätherischen Oele, geht es bei der Destillation mit Wasser mit den Wasserdämpfen über. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit leuchtender russender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Mit Pikrinsäure verbindet es sich zu einer in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung: $C_{10}H_8, C_6H_5(NO_2)_3O$, und giebt mit oxydirenden Agentien behandelt, Phtalsäure.

Liefert ausserordentlich zahlreiche, denen des Benzols analoge Derivate.

Unter der Einwirkung der verschiedenen chemischen Agentien liefert das Naphtalin eine überaus grosse Menge von Derivaten, welche denen des Benzols vollkommen analog, und wie diese zum Theil Additions-, zum Theil Substitutionsproducte sind; es verhält sich überhaupt dem Benzol vielfach so ähnlich, dass man nicht daran zweifeln kann, dass das Naphtalin entweder Benzolreste selbst, oder doch jedenfalls einen dem Benzolkern ähnlichen Kohlenstoffkern enthalte ($C_{10}X$, worin X Verwandtschaftseinheit bedeutet). Seine grosse Beständigkeit, die Fähigkeit, hohe Temperaturen auszuhalten, sowie der Umstand, dass es den Benzolderivaten vielfach analoge, ja Benzolderivate selbst liefert, sprechen jedenfalls dafür, dass die Kohlenstoffatome in inniger und mehrfacher Bindung stehen, und zwar kann man aus gewissen Reactionen des Naphtalins schliessen, dass zwei Atome Kohlenstoff desselben loser wie die übrigen gebunden sind.

Man kann annehmen, dass das Naphtalin eine Structur besitzt, welche durch nachstehende graphische Darstellung veranschaulicht wird:



d. h. das Naphtalin besteht aus zwei Benzolgruppen, die zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben. Wird eine dieser Gruppen durch oxydierende Agentien zerstört, so bleiben diese beiden Kohlenstoffatome als Carboxyl, COOH , zurück und man erhält Phtalsäure. Ist die Structur des Naphtalins wirklich die durch obige schematische Darstellung ausgedrückte, so folgt nicht nur, dass die Anzahl der Naphtalinderivate im Allgemeinen eine viel grössere sein müsse wie jene des Benzols, sondern auch, und damit stimmt auch die Erfahrung überein, dass bei den Monosubstitutionsderivaten nicht wie bei dem Benzol nur eine Modification möglich ist, sondern zwei, insoferne nämlich eine Isomerie hier durch die relative Stellung des substituierenden Elementes oder Atomcomplexes zur Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne möglich erscheint.

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutions- und Additionsderivate.

Sie sind in grosser Anzahl dargestellt; so: Naphtalindichlorid und Naphtalintetrachlorid: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2$ oder $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_4$ (ölige Flüssigkeiten), Chlornaphtalintetrachlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClCl}_4$, und Dichlornaphtalintetrachlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Cl}_4$, beide krystallisirbar. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung gehen sie in Chlorsubstitutionsderivate über; von solchen sind dargestellt: Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Perchlornaphtalin. Letzteres: C_{10}Cl_8 , bei 135° schmelzende, prismatische Krystalle; ein Monobromnaphtalin, zwei isomere Dibromnaphtaline, Tri-, Tetra- und Pentabromnaphtalin und Monojodnaphtalin. Alle diese Substitutionsderivate sind flüssig oder krystallisirbar. Ausserdem kennt man als Additionsderivate Heptachlordinaphtalin, $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{Cl}_7$, Enneachlordinaphtalin, $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{Cl}_9$, und Naphtalintetrahydrür, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$. Pentachlornaphtalin geht bei der Oxydation mit Salpetersäure in Tetrachlorphtalsäure über.

Hierher zählen wir weiterhin: Alphacyannaphtalin: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CN}$, und das isomere Betacyannaphtalin, beide bei der Destillation der zwei isomeren Naphtalinsulfonsäuren mit Cyankalium erhalten. Ersteres krystallisirt in breiten Nadeln, die bei $+37.5^\circ$ schmelzen und bei 297 bis 298° sieden. Hat, einmal geschmolzen, grosse Neigung, flüssig zu bleiben. Letzteres stellt bei 66.5° schmelzende, bei 305° siedende Blättchen dar.

Chlor-, Brom- und andere Substitutionsderivate, sowie Additionsderivate des Naphtalins.

Alpha- und Betacyannaphtalin.

Nitroderivate.

Von solchen kennt man:

Nitro-
naphthalin.

Nitronaphtalin: $C_{10}H_7(NO_2)$, entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Naphtalin. Schwefelgelbe, bei 61° schmelzende Prismen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und Schwefelkohlenstoff.

Dinitro-
naphthalin.

Ditronaphtalin: $C_{10}H_6(NO_2)_2$, existirt in zwei isomeren Modificationen, welche gleichzeitig und neben einander entstehen, wenn Naphtalin oder Nitronaphtalin so lange mit Salpetersäure gekocht werden, bis kein öliger Körper mehr auf der Flüssigkeit schwimmt. Alphaditronaphtalin krystallisirt in vier- oder sechsseitigen rhombischen Tafeln, die bei 170° schmelzen, stärker erhitzt verpuffen und in Alkohol leichter löslich sind, wie die untenstehende Verbindung; Betaditronaphtalin krystallisirt in farblosen, in Alkohol schwerer löslichen, bei 214° schmelzenden Prismen. — Weiterhin sind Trinitronaphtalin (in drei isomeren Modificationen), $C_{10}H_5(NO_2)_3$, und Tetranitronaphtalin, $C_{10}H_4(NO_2)_4$ (in zwei isomeren Modificationen), dargestellt.

Amidoderivate.

Amido-
naphthalin

Amidonaphtalin, Naphtylamin: $C_{10}H_7NH_2$. Diese Base entsteht aus dem Nitronaphtalin auf dieselbe Weise, wie das Anilin aus Nitrobenzol, nämlich durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Schwefelammonium, Eisenfeile und Essigsäure, arsenige Säure und Natronlauge u. s. w. Feine, farblose, unangenehm riechende Prismen, bei 50° schmelzend, bei 300° siedend, aber leicht sublimirend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol: färbt sich an der Luft allmählich, und verbindet sich mit Säuren zu leicht löslichen krystallisirenden Salzen. Giebt mit Eisessig erhitzt ein Acetylderivat (Acetnaphtalid): $C_{10}H_7NH(C_2H_3O)$. Oxydirende Agentien erzeugen in den Lösungen dieser Salze einen blauen Niederschlag, der sich allmählich in ein purpurrothes Pulver von Oxynaphtylamin, $C_{10}H_7ONH_2$, verwandelt. Liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure denen des Anilins analoge Diazoverbindungen.

Phenyl-
naphthalin.

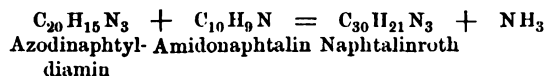
Phenylnaphtylamin: $C_{10}H_7NHC_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Amidonaphtalin mit Anilin auf 280° . Bei 60° schmelzende, warzige Krystallgruppen. Schwache Base.

Amido-
naphthalin.

Diamidonaphtalin, Naphtidin: $C_{10}H_6(NH_2)_2$. Existirt in zwei isomeren Modificationen, welche aus den beiden isomeren Dinitronaphtalinen durch Reductionsmittel entstehen. Alphadiamidonaphtalin stellt

weisse, bei 189·5° schmelzende, ohne Zersetzung völlig flüchtige Krystalle dar, Betadiamidonaphtalin ist ebenfalls krystallisierbar, schmilzt schon bei 66·5° und ist unzersetzt destillierbar. Die geschmolzenen Krystalle werden nur schwer wieder fest. Zweisäurige Base, mit Salzsäure und Schwefelsäure schwer lösliche Salze bildend.

Diazoamidonaphtalin (Azodinaphtyldiamin): $C_{20}H_{15}N_3 =$ Diazo-
amido-
naphtalin.
 $N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_6NH_2 \end{array} \right.$, entsteht, wenn man salzsaures Amidonaphtalin mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium vermischt. Orangerothe Nadeln mit grünem, metallischem Reflex, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Säuren zu tiefviolett gefärbten Salzen, die sehr unbeständig, schon durch Wasser zerlegt werden. Färbt Seide schön orange. Geht durch Erhitzen mit Amidonaphtalin in eine Base, $C_{30}H_{21}N_3$, über, deren Salze als schön rother Farbstoff in der Färberei verwendet werden, und im Handel unter der Bezeichnung Magdala-
roth. Magdalaroth oder Naphtalinroth vorkommen. Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes zeigt prachtvolle Fluorescenz. Das Magdalaroth liefert mit Methyl- und mit Aethyljodid behandelt, prachtvoll krystallisirte Farbstoffderivate. Die Bildung des Magdalaroths oder richtiger der Base erfolgt unter Austritt von Ammoniak nach der Gleichung:



Durch Erhitzen von Azodinaphtyldiamin mit salzsaurem Paratoluidin erhält man eine dem Magdalaroth ähnliche Base, $C_{27}H_{21}N_3$, deren salzsaures Salz kleine Nadeln mit metallisch grünem Reflex darstellt, und sich in Alkohol leicht löst. Diese Lösung zeigt eine ähnliche Farbe und die nämlichen Fluorescenzerscheinungen wie das Magdalaroth selbst.

Naphtalinsulfonsäuren.



Naphtalin löst sich in warmer concentrirter Schwefelsäure unter Bildung zweier isomerer Naphtalinmonosulfonsäuren auf, welche sich am Leichtesten durch partielle Krystallisation der Blei- oder der Baryumsalze von einander trennen lassen. Die beiden Salze der einen (Alpha-) Säure sind nämlich in Wasser und Alkohol viel leichter löslich, wie jene der anderen (Betasäure). Naphtalin-
sulfon-
säuren.

1. **Alphanaphtalinsulfonsäure** scheidet sich beim Verdampfen ihrer Lösungen als krystallinische zerfliessliche Masse aus, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Betanaphtalinsulfonsäure übergeht; des- Alpha-
naphtalin-
sulfon-
säure.

halb entsteht beim Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure fast nur die letztere Modification. Ihre Salze sind alle in Wasser leicht löslich. Erhitzt man sie mit Salzsäure auf 200°, so spaltet sie sich in Schwefelsäure und Naphtalin.

Betanaph-
talin-
sulfon-
säure.

2. **Betanaphthalinsulfonsäure** stellt eine blättrig krystallinische sich wie Talk anfühlende Masse dar, welche nicht zerfliesslich ist. Wird von Salzsäure bei 200° fast gar nicht angegriffen, und liefert schwieriger lösliche Salze.

Phosphorchlorid führt beide Sulfonsäuren in zwei isomere Chloride, $C_{10}H_7SO_2Cl$, über. Die Existenz zweier isomerer Monosubstitutions-derivate, wie der Naphtalinsulfonsäuren, beim Benzol nach der Theorie nicht möglich, spricht dafür, dass im Naphtalin zwei Benzolkerne in der oben veranschaulichten Weise enthalten sind. Findet nämlich die Substitution an jenen Kohlenstoffatomen statt, die mit einem der vollkommen gesättigten gemeinsamen Kohlenstoffatome in directer Bindung stehen, so werden Verbindungen entstehen können, die ein anderes Verhalten zeigen, wie jene, welche durch Substitution an den anderen Kohlenstoffatomen entstehen.

Naphtalin-
disulfon-
säure.

Naphtalindisulfonsäure: $C_{10}H_6 \begin{cases} SO_3H \\ SO_3H \end{cases}$, entsteht bei andauerndem Erwärmen von Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure. Das Baryumsalz ist in Wasser und Alkohol weit weniger löslich, wie die entsprechend naphtalinsulfonsauren Salze.

Hydroxylderivate: Phenole des Naphtalins.

Monoxy-
naphtalin.

Monoxynaphtalin: $C_{10}H_7OH$.

Es sind zwei Modificationen dieses Derivates, als Naphtole bezeichnet bekannt.

Alpha-
naphtol.

1. **Alphanaphtol**, entsteht beim Schmelzen von alphanaphtalin-sulfonsaurem Kalium mit Kalihydrat, und durch Kochen der wässerigen Lösung von salpetersaurem Diazonaphtalin. Farblose, monokline Prismen, schwach nach Phenol riechend und brennend schmeckend. Schmilzt bei 94° und siedet bei etwa 280°, sublimirt aber schon bei gelindem Erwärmen, und ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Chlorkalk und durch Eisenchlorid violett gefärbt, und liefert mit mehrbasischen Säuren erhitzt, eigenthümliche Phenolfarbstoffe (vergl. S. 534).

Betanaphtol.

2. **Betanaphtol (Isonaphtol)** entsteht beim Schmelzen von betanaphtalinsulfonsaurem Kalium mit Aetzkali. Kleine, glänzende, rhombische Blättchen, fast geruchlos, bei 122° schmelzend, bei 290° siedend.

Leicht sublimirbar. In siedendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Giebt weder mit Chlorkalk noch mit Eisenchlorid violette Färbungen.

Von Derivaten der Naphtole führen wir an: Alpha- und Beta-naphtoläthyläther, $C_{10}H_7OC_2H_5$, ersterer eine bei 28° siedende Flüssigkeit; letzterer eine bei 33° schmelzende, krystallinische Masse. Monobromalphanaphtol, $C_{10}H_6BrOH$, Alphanitronaphtol: $C_{10}H_6(NO_2)OH$, beim Erhitzen von Nitronaphtalin mit einem Gemenge von Kali- und Kalkhydrat gebildet; goldgelbe Krystalle und

Alphadinitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtylamin oder auf Diazoamidonaphtalin, gegenwärtig im Grossen fabrikmässig dargestellt. Krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Nadeln und liefert orange- oder mennigroth gefärbte Salze. Das Natrium- oder Calciumsalz kommt unter dem Namen Naphtalingelb als Färbematerial in den Handel. Auch Betadinitronaphtol und Amidoderivate der Naphtole sind dargestellt, ebenso zwei isomere Naphtolsulfonsäuren, $C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ SO_3H \end{cases}$. Die Lösung der Alphasäure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tiefblau, jene der Betasäure schwach grün.

Alphadinitronaphtol

Naphtalingelb

Bioxynaphtalin: $C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$, ist in zwei isomeren Modificationen dargestellt.

a) **Naphtohydrochinon** wird durch Behandlung von Naphtochinon mit Jodwasserstoff und amorphen Phosphor erhalten. Lange, farblose Nadeln, bei 176° schmelzend, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Geht durch Oxydationsmittel in Naphtochinon über.

Naphtohydrochinon

b) **Bioxynaphtalin** erhält man, wenn man betanaphtalinsulfonsaures oder naphtalindisulfonsaures Kalium mit Aetzkali verschmilzt. Weisse, am Lichte sich violett färbende Nadeln, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sublimirbar; seine Lösungen fluoresciren mit blaugrüner Farbe. Absorbirt in alkalischer Lösung rasch Sauerstoff aus der Luft, und färbt sich dabei schwarz.

Bioxynaphtalin

Trioxynaphtalin: $C_{10}H_5 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$,

Trioxynaphtalin

entsteht bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Oxynaphtochinon. Gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln; die anfangs farblosen Lösungen färben sich an der Luft gelb und braun. Wirkt in alkalischer Lösung stark reducirend.

Chinone des Naphtalins.

Naphto-
chinon.**Naphtochinon:** $C_{10}H_6\{O_2,$

erhält man durch Behandlung einer heissen Lösung von Naphtalin in Eisessig mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig, oder durch Einwirkung einer wässrigen Chromsäurelösung auf salzsaures Diamidonaphtalin und Destillation. Grosse, schwefelgelbe Tafeln von stechendem Geruch, bei 125° schmelzend, aber schon unter 100° theilweise sublimirend. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure.

Dichlor-
aphto-
chinon.**Dichlornaphtochinon:** $C_{10}H_4Cl_2\{O_2,$

entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chlornaphtalinchlorid; ferner bei der Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Naphtol oder käufliches Naphtalingelb. Goldgelbe, bei 189° schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, löslich in kochendem Alkohol. Concentrirte kochende Salpetersäure führt es langsam in Phtalsäure über. Schweflige Säure und Jodwasserstoffsäure verwandeln es in Dichlordioxynaphtalin, $C_6H_4Cl_2(OH)_2$. Beim Erhitzen mit Phosphorchlorid verwandelt es sich in Pentachlornaphtalin.

Oxynaphto-
chinon.**Oxynaphtochinon (Naphtalinsäure):** $C_{10}H_5OH\{O_2,$

wird am Leichtesten durch Erhitzen der salzsauren Verbindung des Dimidonaphtols, $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{smallmatrix}HN \\ HN\end{smallmatrix}\right\}$, mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erhalten. Hellgelbes, krystallinisches Pulver, stark idioelektrisch, bei vorsichtigem Erhitzen in röthlichgelben Nadeln sublimirbar. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Basen; die Alkalisalze sind blutroth und in Wasser löslich.

Chloroxy-
aphto-
chinon.**Chloroxynaphtochinon:** $C_{10}H_4ClOH\{O_2,$

ein gelbes, krystallinisches Pulver, verhält sich wie eine einbasische Säure. Das Kaliumsalz, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Dichlornaphtochinon erhalten, bildet kirschrothe Nadeln. Erhitzt liefern die Salze ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid.

Dioxy-
aphto-
chinon.**Dioxynaphtochinon. Naphtazarin:** $C_{10}H_4(OH)_2\{O_2,$

bildet sich durch gleichzeitiges Eintragen von Alphadinitronaphtalin und Zink in kleinen Portionen in concentrirte, auf 200° erhitzte Schwefel-

säure; man verdünnt mit Wasser, erhitzt zum Kochen, worauf sich das Naphtazarin als rothe Gallerte ausscheidet. Durch Sublimation gereinigt lange Nadeln, mit grünem Metallglanz, in kochendem Wasser wenig, in Alkohol leichter mit rother Farbe löslich. In Ammoniak löst es sich mit himmelblauer, beim Stehen röthlich-violett werdender Farbe; durch Baryt- und Kalkwasser werden seine Lösungen violett, durch Alaun carmoisin-roth, durch Bleiessig blau, durch Eisensalze schwarz gefällt. Ausgezeichnet, dem Alizarin sehr ähnlicher Farbstoff.

Trioxynaphtochinon: $C_6H_3(OH)_3\{O_2,$

Trioxy-
naphto-
chinon.

entsteht als Nebenproduct bei der Bereitung der vorerwähnten Verbindung auch durch Erhitzen von Naphtazarin, mit Schwefelsäure. Amorphes Pulver mit röthlichem Metallglanz, fast unlöslich in Wasser, in Alkohol mit schmutzig-violetter Farbe löslich.

Sulfoderivate.

Naphtylhydrosulfid: $C_{10}H_7\{SH,$

Naphtyl-
hydrosu-

bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Alphanaphtylsulfochlorid. Farblose, ölige, mit Wasser nicht mischbare, bei 285° siedende Flüssigkeit.

Naphtyldisulfid: $(C_{10}H_7)_2S_2,$

Naphtyl-
disulfid

entsteht beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen, mit Ammoniak versetzten Lösung des Hydrosulfides an der Luft. Gelbliche, durchsichtige Krystalle, bei 85° schmelzend.

Quecksilbernaphtyl: $(C_{10}H_7)_2Hg'',$

Queck-
silber-
naphtyl.

bildet sich bei längerem Kochen einer Lösung von Monobromnaphtalin in Benzol mit Natriumamalgam. Kleine, rhombische Säulen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Verhält sich ganz ähnlich wie Quecksilberphenyl.

Substituirte Naphtalinkohlenwasserstoffe.

Methylnaphtalin: $C_{10}H_7\{CH_3.$

Methyl-
naphtali

Wird durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Monobromnaphtalin und Jodmethyl erhalten. Farbloses, wasserhelles, etwas dickflüssiges Liquidum von 1.0287 specif. Gew., bei

232° siedend, und auch bei — 18° noch nicht erstarrend. **Menaphthylamin**: $C_{10}H_7\{CH_2NH_2$, wird erhalten, wenn man Menaphthothiamid $C_{10}H_7\{CSNH_2$, ein durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alphacyannaphthalin entstehendes Product in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt. Aeusserst ätzende, stark basische Flüssigkeit, bei 290° siedend, und begierig Kohlensäure aus der Luft anziehend. Liefert mit Säuren schön krystallisirende Salze.

thyl-
nthalin.

Aethylnaphthalin: $C_{10}H_7\{C_2H_5$, wird wie das Methyl-naphthalin bereitet. Farblose Flüssigkeit von 1.0184 specif. Gew., bei 251 bis 252° siedend. Bei — 14° noch flüssig.

naph-

Acenaphten (Aethylnaphthalin): $C_{12}H_{10} = C_{10}H_6 \begin{cases} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{cases}$.

Dieser Kohlenwasserstoff ist im Steinkohlentheer enthalten und scheidet sich aus den zwischen 260 bis 280° übergehenden Parthien desselben krystallinisch ab. Bildet sich ausserdem, wenn die Dämpfe von Aethylnaphthalin, oder ein Gemenge von Aethylen- und Benzoldampf durch eine glühende Röhre geleitet werden. Lange, farblose glänzende Prismen, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem leicht löslich, bei 95° schmelzend, bei 267 bis 269° siedend. Giebt mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung: $C_{12}H_{10}, C_8H_3(NO_2)_3O$. Liefert bei der Oxydation Naphtalsäure. Mit 1 Mol. Brom in Aether zusammengebracht, giebt es unter HBr-Entwicklung einfach gebromtes Acenaphten: $C_{12}H_9Br$.

naphthyl-

Acenaphtylen: $C_{12}H_8 = C_6H_6 \begin{cases} CH \\ | \\ CH \end{cases}$,

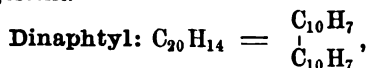
bildet sich beim Leiten des Dampfes von Acenaphten über glühendes Bleioxyd. Krystallisirt aus Alkohol in gelblich-weissen Tafeln, welche bei 92 bis 93° schmelzen, und zwischen 265 bis 275° unter theilweiser Zersetzung sieden, sublimirt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert bei der Oxydation Naphtalsäure und geht bei der Behandlung mit Natriumamalgame in alkoholischer Lösung in Acenaphten über. Die Pikrinsäureverbindung krystallisirt in gelben Nadeln. Das Bromid: $C_{12}H_8Br_2$, verliert leicht 1 Mol. Bromwasserstoff und verwandelt sich in Monobromacenaphtylen: $C_{12}H_7Br$. Durch Behandlung von Acenaphten mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung erhält man Bromacenaphtylentetrabromid: $C_{12}H_8Br_2.Br_4$.

thyl-

Dinaphthylmethan: $C_{21}H_{16} = CH_2(C_{10}H_7)_2$,

entsteht bei der Einwirkung von Methylal und concentrirter Schwefelsäure auf in Chloroform gelöstes Naphtalin. Kurze, farblose Prismen, bei 109° schmelzend und langsam zu einer farblosen krystallinischen Masse erstarrend, erst über 360° ohne Zersetzung destillirend, leicht löslich in Aether,

Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Wird durch ein Oxydationsgemisch von dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure nicht verändert und giebt eine gut charakterisirte Pikrinsäureverbindung. Von Substitutionsderivaten sind Tetranitrodinaphtylmethan: $C_{21}H_{12}(NO_2)_4$, und Dibromdinaphtylmethan: $C_{21}H_{14}Br_2$, dargestellt.



Dinaph

bildet sich bei der Zersetzung des Monobromnaphtalins mit Natrium, und beim Erwärmen von Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure. Perlmutterglänzende, farblose Blättchen, löslich in Aether, bei 154° schmelzend und ohne Zersetzung sublimirbar. Geht bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels in Phtalsäure über. Ein mit dem Dinaphtyl isomerer Körper bildet sich, wenn man Naphtalindampf wiederholt durch glühende Röhren leitet. Er krystallisirt in glänzenden Tafeln, schmilzt bei 200° und siedet erst über 300° .

Säuren des Naphtalins.



Naphta-
mono-
carbon-
säuren.

Es sind zwei isomere Säuren dieser Formel bekannt:

1. **Alphanaphtoësäure (Menaphtoxylsäure).** Diese Säure erhält man auf mehrfache Weise: zunächst durch Kochen von Alphacyannaphtalin mit alkoholischer Kalilösung, und Zersetzung des so erhaltenen Kaliumsalzes mit Salzsäure; dann aber auch durch Schmelzen eines Gemenges von alphanaphtalinsulfonsaurem Kalium und ameisensaurem Natrium; endlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Monobromnaphtalin und Chlorkohlensäureester, wobei der Ester der Säure entsteht. Farblose Krystallnadeln, bei 160° schmelzend, in siedendem Wasser sehr schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich. Spaltet sich beim Erhitzen mit Baryt in Kohlensäure und Naphtalin. Das Calcium- und Baryumsalz krystallisiren und sind in Wasser schwer löslich; der Aethylester ist eine bei 309° siedende Flüssigkeit.

Alpha-
naphtoë-
säure.

Von Derivaten sind Naphtoylchlorid: $C_{10}H_7COCl$, Naphtoylamid: $C_{10}H_7CONH_2$, und Alphanitronaphtoësäure: $C_{10}H_6(NO_2)COOH$, dargestellt.

2. **Betanaphtoësäure (Isonaphtoësäure);** wird in analoger Weise wie die vorige Säure aus Betacyannaphtalin erhalten. Lange farblose Nadeln, bei 182° schmelzend, und über 300° unzersetzt destillirend. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Baryt geglüht ebenfalls Kohlensäure und Naphtalin. Das

Beta-
naphtoë-
säure.

Calcium- und Baryumsalz dieser Säure sind in Wasser nahezu unlöslich.

Von Derivaten dieser Säure kennt man das Chlorid und eine Mononitrosäure.

Oxynaphtoëssäuren: $C_{11}H_8O_3 = C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} OH \\ COOH \end{Bmatrix}$.

ynaph-
säuren.

Diese den Oxybenzoëssäuren entsprechenden Säuren bilden sich synthetisch in analoger Weise wie die Salicylsäure, nämlich durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Alpha- und Betanaphtol.

phaoxy-
phtoë-
säuren.

1. **Alphaoxynaphtoëssäure**, stellt kleine, sternförmig gruppirte, farblose, bei 185 bis 186° schmelzende Nadeln dar. Wenig löslich in Wasser, auch in kochendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze dieser Säure sind grossentheils in Wasser schwer löslich. Die Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid rein blau gefärbt.

2. **Betaoxynaphtoëssäure**: lässt sich viel schwieriger gewinnen, und ist der vorigen sehr ähnlich. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid tintenartig violett gefärbt.

phtalin-
arbonsäuren.

Naphtalindicarbonsäuren: $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$.

a. **Naphtalsäure** wird bei der Oxydation von Acenaphten und Acenaphtylen mit Chromsäure erhalten. Farblose Nadeln oder Blättchen, bei 266° schmelzend, löslich in Alkalien und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Spaltet sich aber schon bei 140° in Wasser und Naphtalsäureanhydrid: $C_{12}H_6O_3$. Zweibasische Säure. Ihr Calciumsalz mit überschüssigem Kalk erhitzt, liefert Naphtalin. Einfach gebromtes Acenaphten liefert bei der Oxydation **Monobromnaphtalsäure**: $C_{12}H_7BrO_4$.

b. Andere Naphtalindicarbonsäuren sind aus verschiedenen isomeren Modificationen des Dicyannaphtalins, erhalten durch Kochen von Bromsulfonsäuren und Disulfonsäuren mit Cyankalium, dargestellt. Eine aus Bromnaphtalinsulfonsäure dargestellte, stellt mikroskopische, bei 240° schmelzende, in Wasser fast unlösliche nadelförmige Kryställchen dar.

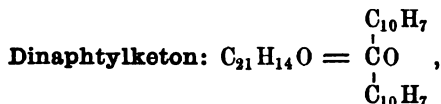
Aldehyde und Ketone des Naphtalins.

Von Aldehyden ist nur ein einziger bekannt:

Betanaphtoëssäurealdehyd: $C_{11}H_8O = C_{10}H_7 \{COH,$
erhält man durch Destillation eines Gemenges von betanaphtoëssaurem und ameisensaurem Calcium. Farblose, glänzende Blättchen, bei 59·5° schmelzend, wenig löslich in kaltem Wasser, kaum reichlicher in heissem,

a.

leicht löslich in Alkohol und Aether; geht durch oxydirende Agentien in Betanaphtoësäure über. Alkoholisches Ammoniak verwandelt es in Hydroisonaphtamid: $(C_{10}H_{11}CH)_3N_3$, eine krystallisirbare Verbindung, welche sich beim Erwärmen in Aldehyd und Ammoniak spaltet.



Dinaphtylketon.

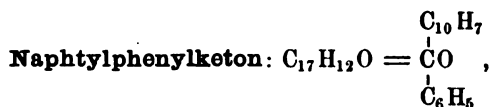
ist in drei isomeren Modificationen bekannt.

Alphadinaphtylketon, durch Erhitzen von Alphanaphtoësäure, Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid dargestellt, farblose spiessige Krystalle, oder aus Aether-Alkohol krystallisirt dicke Prismen, bei 135° schmelzend; löslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Erhitzen mit Natronkalk Naphtalin und ein Gemenge von Alpha- und Betanaphtoësäure.

Betadinaphtylketon. Beim Erhitzen von Betanaphtoësäure, Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid entsteht ein Gemenge von zwei isomeren Ketonen, die sich durch fractionirte Destillation trennen lassen. Betadinaphtylketon krystallisirt in bei $125\cdot5^{\circ}$ schmelzenden Nadeln, die sich in 267 Thle. Alkohol von 19° lösen.

Gammadinaphtylketon, neben Obigem in geringerer Menge gebildet, krystallisirt in bei $164\cdot5$ bis 165° schmelzenden Blättchen, welche 1250 Thle. Alkohol von $+ 19^{\circ}$ zur Lösung bedürfen. Beide letztere Ketone liefern beim Erhitzen mit Natronkalk Naphtalin und Betanaphtoësäure.

Ein gemischtes Keton:



erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure und Naphtalin mit Phosphorsäureanhydrid; es tritt dabei in zwei isomeren, durch ihre Krystallform und ihre Schmelzpunkte unterschiedenen Modificationen auf, die aber beide mit Natronkalk erhitzt sich in Naphtalin und Benzoësäure spalten.

Naphtylpurpursäure: $C_{11}H_7N_3O_4$. Das Kaliumsalz dieser im freien Zustande nicht bekannten Säure entsteht durch Einwirkung von Cyanalium auf eine weingeistige Lösung von Alphanitronaphtol. Ihre Salze gleichen jenen der Phenyl- und Kresylpurpursäure, krystallisiren aber weniger gut, zeigen nicht die reinen Farben der letzteren, wohl aber ebenfalls metallisch-grünen Schimmer. Schmilzt man sie mit Aetzkali zusammen, so erhält man Hemimellithsäure, Phtalsäure und Benzoësäure.

Naphtylpurpursäure.

Indophan: $C_{22}H_{10}N_4O_4$, entsteht neben Naphtylpurpursäure, wenn man Dinitronaphtol in Ammoniak löst, und sodann mit einer heissgesät-

Indophan.

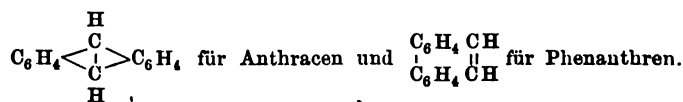
tigten Lösung von Cyankalium vermischt. Violetter Niederschlag, getrocknet von Kupferschimmer und grünem Metallglanz; in Eisessig und concentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe löslich. Erhitzt man es mit Kalilauge, so bildet sich die Kaliumverbindung: $C_{22}H_9KN_4O_4$, ein blaues Pulver mit kupferrothem Metallglanz.

Die Constitution dieser Verbindungen ist noch unaufgeklärt.

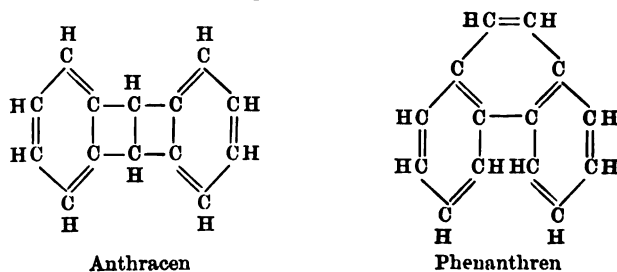
Anthracen, Phenanthren und ihre Derivate.

Anthracen,
Phenanthren und
ihre Derivate.

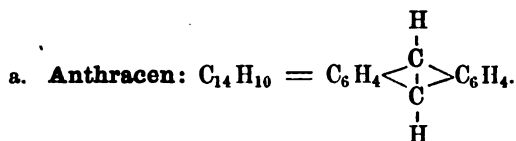
In den bei noch höherer Temperatur wie Naphtalin übergehenden Antheilen des Steinkohlentheers sind zwei Kohlenwasserstoffe enthalten, welche der Formel $C_{14}H_{10}$ entsprechen und in der That gleiches Moleculargewicht besitzen, so dass man es hier mit einer Isomerie im engeren Sinne zu thun hat, die auf verschiedener Lagerung der Atome beruhen muss. Diese Kohlenwasserstoffe werden als Anthracen und Phenanthren bezeichnet. Ihr ganzes Verhalten lässt nicht bezweifeln, dass sie zu den aromatischen Verbindungen zählen und zum Benzol in sehr naher und wahrscheinlich in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie das Naphtalin zum Benzol. Obgleich völlige Uebereinstimmung über die Constitutionsformeln beider Kohlenwasserstoffe unter den Chemikern bisher noch nicht erzielt ist, so sind doch die nachstehenden diejenigen, welche von der Mehrzahl der Chemiker als die den Bildungs- und Umsetzungsweisen beider am besten Rechnung tragenden anerkannt werden:



Zur übersichtlicheren Deutung dieser Formeln graphisch:



Beide Kohlenwasserstoffe enthalten demnach zwei Benzolgruppen, die durch die Gruppe C_2H_2 mit einander verankert sind, aber während im Anthracen die Verankerung durch $>CH-CH<$ geschieht, sind im Phenanthren die beiden Benzolreste C_6H_4 mit einer Affinität direct unter sich verbunden, hat die Gruppe C_2H_2 die Form $\begin{array}{c} CH \\ || \\ CH \end{array}$ und steht mit zwei Kohlenstoffatomen des Benzolkerns in Verbindung.



Dieser Kohlenwasserstoff findet sich in den bei noch höherer Temperatur Anthracen. wie Naphtalin siedenden Antheilen des Steinkohlentheers, und wird daraus durch wiederholte Destillation, Entfernung des anhängenden Oeles durch starkes Auspressen, Umkrystallisiren aus Benzol, und schliessliche Sublimation rein erhalten. Er bildet sich auch beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180°, beim Leiten der Dämpfe von Benzyltoluol durch schwach glühende Röhren, oder über erhitztes Bleioxyd, beim Erhitzen von (flüssigem) Phenyltolylketon mit Zinkstaub, beim Leiten von Toluoldampf durch glühende Röhren, sowie beim starken Erhitzen kohlenstoffärmerer Kohlenwasserstoffe durch Polymerisirung.

Farblose Tafeln des monoklinen Systems, bei 213° schmelzend, und etwas über 360° siedend. Zeigt, wenn vollkommen rein, starke blaue Fluorescenz, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Benzol. Liefert mit Pikrinsäure und Benzol erwärmt, eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung: $C_{14}H_{10}, 2 C_6H_5(NO_2)_3O$. Wird eine kalt gesättigte Lösung von Anthracen in Benzol dem Sonnenlichte ausgesetzt, so scheiden sich Tafeln des isomeren Paranthracens Par-anthracen. aus, welches in Benzol schwerer löslich ist, weder von Brom noch Salpetersäure angegriffen wird, bei 244° schmilzt und sich dann wieder in Anthracen verwandelt.

Derivate des Anthracens.

Dieselben sind ziemlich zahlreich, von ganz besonderem Interesse aber die Chinone und ihre Abkömmlinge. So wie Benzol und Naphtalin liefert Anthracen auch sogenannte Additionsproducte.

Dihydroanthracen: $C_{14}H_{12}$, bildet sich, wenn Natriumamalgam auf eine Lösung von Anthracen in Weingeist einwirkt. Dihydro-anthracen. Monokline Tafeln, in Weingeist leicht löslich, von eigenthümlichem Geruch, bei 106° schmelzend, bei 305° siedend, aber bei viel niedrigerer Temperatur schon sublimirend. Durch ein glühendes Rohr geleitet, spaltet es sich in Anthracen und Wasserstoffgas; auch durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Anthracen zurückverwandelt. Wird es mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor längere Zeit auf 200 bis 220° erhitzt, so verwandelt es sich in

Hexahydroanthracen: $C_{14}H_{16}$, farblose, in Alkohol sehr leicht Hexahydro-anthracen. lösliche Blättchen.

Auch mit Chlor und Brom liefert das Anthracen Additions- und Substitutionsproducte.

Gechlorte
und gebromte
Derivate
des Anthracens.

Anthracenbichlorid: $C_{14}H_{10}Cl_2$, in Alkohol leicht lösliche Nadeln; Anthracenbibromid: $C_{14}H_{10}Br_2$, goldgelbe, bei 221° schmelzende Nadeln; Dibromanthracentetrabromid: $C_{14}H_8Br_2Br_4$, harte, dicke, farblose Tafeln; Monochloranthracen: $C_{14}H_9Cl$, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Anthracendichlorid erhalten; Dichloranthracen: $C_{14}H_8Cl_2$, und Tetrachloranthracen: $C_{14}H_6Cl_4$; Dibromanthracen: $C_{14}H_8Br_2$, Tribromanthracen: $C_{14}H_7Br_3$, und Tetrabromanthracen: $C_{14}H_6Br_4$, aus Dibromanthracentetrabromid mittelst alkoholischen Kalis erhalten.

Zwei Sulfonsäuren: Anthracenmonosulfonsäure: $C_{14}H_9SO_3H$, und Anthracendisulfonsäure, $C_{14}H_8(SO_3H)_2$, sind ebenfalls dargestellt, aber noch wenig studirt.

Chinone des Anthracens.

Anthrachinon.

Anthrachinon: $C_{14}H_8\{O_2$.

Diese Verbindung bildet sich, wenn Anthracen, Dichlor- oder Dibromanthracen mit Salpetersäure, oder noch besser mit dichromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirt werden, beim Leiten des Dampfes des flüssigen Phenyltolylketons über erhitztes Bleioxyd, beim Erhitzen der Betabenzoyl-benzoësäure mit Phosphorsäureanhydrid; in kleiner Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzophenons aus benzoësaurem Calcium, endlich synthetisch durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit Benzol und Zinkstaub auf 220° . Am Leichtesten erhält man es, indem man zu einer heissen Lösung von Anthracen in Eisessig eine Lösung von Chromsäure in Eisessig setzt. Durch Sublimation gereinigt, glänzende gelbe Nadeln, bei 273° erst schmelzend, unlöslich in Wasser, in Alkohol, Aether und kaltem Benzol wenig löslich, leichter löslich in siedendem Benzol. Widersteht tiefergreifender Oxydation lange, wird auch von alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen, verwandelt sich aber durch Erhitzen mit Zinkstaub, oder mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150° in Anthracen. Mit Kali verschmolzen, liefert es Benzoësäure. Die gechlorten und gebromten Anthracene geben bei der Oxydation gechlorte und gebromte Anthrachinone.

Dichloranthrachinon.

Dichloranthrachinon: $C_{14}H_6Cl_2O_2$, gelbe Nadeln, erhält man durch Oxydation von Tetrachloranthracen.

Monobromanthrachinon.

Monobromanthrachinon: $C_{14}H_7BrO_2$, ebenfalls gelbe, bei 187° schmelzende, sublimirbare Nadeln durch Oxydation von Tribromanthracen dargestellt. **Dibromanthrachinon:** $C_{14}H_6Br_2O_2$, durch Erhitzen von Tetrabromanthracen mit Chromsäure, aber auch durch directe Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Anthrachinon erhalten. Ebenfalls gelbe, sublimirbare Nadeln.

Nitroanthrachinon: $C_{14}H_7(NO_2)_2O_2$, durch Auflösen von Anthrachinon in Salpetersäuremonohydrat und anhaltendes Kochen erhalten: hellgelbes, in feinen gelben Nadeln sublimirendes Pulver. Nitroanthrachinon

Dinitroanthrachinon: $C_{14}H_5(NO_2)_2O_2$, entsteht neben Anthrachinon beim Erwärmen von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure; leichter entsteht es bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Anthrachinon. Hellgelbe, monokline Kryställchen, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert mit Pikrinsäure krystallisirte Verbindungen, und vereinigt sich auch mit Anthracen zu einer in violetten Tafeln krystallisirenden Verbindung. Ein damit isomeres Dinitroanthrachinon wird durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Anthrachinon, oder Nitroanthrachinon, oder von Salpetersäure auf Anthrachinondisulfonsäure erhalten. Dinitroanthrachinon

Amidoanthrachinon: $C_{14}H_7(NH_2)O_2$, erhält man durch Kochen von Nitroanthrachinon mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfhydrat. Ziegelrothes Pulver, bei 256° schmelzend und stärker erhitzt, in rothen Nadeln sublimirend. Amidoanthrachinon

Diamidoanthrachinon: $C_{14}H_5(NH_2)_2O_2$, kleine zinnberrothe, in granatrothen Krystallen sublimirende Nadeln, bei 236° schmelzend, wird durch Behandlung von Isodinitroanthrachinon mit reducirenden Agentien dargestellt. Diamidoanthrachinon

Anthrachinonsulfonsäure: $C_{14}H_7O_2SO_3H$, bildet sich beim Erhitzen von Anthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure auf 250 bis 260° . Noch leichter aber beim Erhitzen von Betabenzoylbenzoesäure mit rauchender Schwefelsäure. Gelbe Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol. Das Baryumsalz, schwer löslich, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser. Anthrachinonsulfonsäure

Anthrachinondisulfonsäure: $C_{14}H_5O_2(SO_3H)_2$, erhält man durch Einwirkung eines Gemisches von concentrirter und rauchender Schwefelsäure auf Bibrom- oder Bichloranthrachinon, oder auf Bichloranthracen. Gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Liefert ein schwer lösliches Baryumsalz. Anthrachinondisulfonsäure

Oxyanthrachinon: $C_{14}H_5O_3 = C_{14}H_7(OH)O_2$. Oxyanthrachinon

Diese Verbindung entsteht beim Schmelzen von anthrachinondisulfonsaurem Kalium mit Kalihydrat, wenn die Einwirkung durch Zusatz von indifferenten Stoffen, wie Kochsalz oder Kreide, möglichst gemässigt wird, und neben einem Isomeren bei andauerndem Erhitzen von Phenol, Phenolsulfonsäuren, Oxysulfobenzid, Anisol, Anissäure, Salicylsäure mit Phtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure. Gelbe Blättchen oder Nadeln, sublimirbar und in Alkalien oder Barytwasser mit rothbrauner Farbe löslich. Liefert durch Substitution des Hydroxylwasserstoffs durch Metalle gelbe oder röthlichgelbe Salze, und mit Zinkstaub

Oxyanthrachinon kommt im käuflichen Alizarin vor.
Erythroxyanthrachinon.

erhitzt, Anthracen. Kommt im käuflichen Alizarin vor und bildet sich auch, wenn man Monobromanthrachinon bei möglichst niedriger Temperatur mit Aetzkali verschmilzt.

Erythroxyanthrachinon: $C_{14}H_8O_3 = C_{14}H_7(OH)\{O_2$.

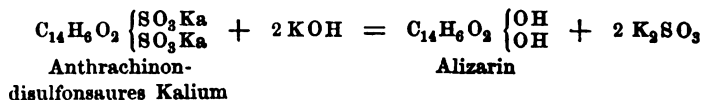
Diese dem Oxyanthrachinon isomere Verbindung entsteht neben diesem bei der Behandlung von Phenol oder Phenolderivaten mit Phtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure. Durch Zusatz von Wasser nach beendigter Einwirkung scheidet sich eine gelbe bis bräunliche Masse ab, welche ein Gemenge von Oxyanthrachinon und Erythroxyanthrachinon ist. Ammoniak nimmt daraus Oxyanthrachinon auf, während Erythroxyanthrachinon ungelöst bleibt. Letzteres wird in heissem Alkohol gelöst und mit Barytwasser versetzt, wobei ein Niederschlag einer Baryumverbindung sich bildet, der mit Salzsäure behandelt, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigende Erythroxyanthrachinon liefert. Gelbrothe, dendritisch verwachsene Nadeln, getrocknet von rothgoldnem Glanze, bei 173 bis 180° schmelzend, schon unter dieser Temperatur sublimirend. Seine schwefelsaure Lösung zeigt, spectroscopisch untersucht, einen schwachen Absorptionsstreifen im Grün.

Dioxyanthrachinon.

Dioxyanthrachinon. Alizarin: $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(OH)_2\{O_2$.

Dieser wichtige Farbstoff ist in eigenthümlicher Verbindung: als Rubieythrinsäure (s. w. unten bei Glykosiden), welche sich bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien in Alizarin und Traubenzucker spaltet, in der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*) enthalten; dieselbe Zersetzung aber bewirkt ein in der Krappwurzel enthaltenes nicht näher gekanntes Ferment; es ist daher in älterem gemahlenen Krapp freies Alizarin enthalten, und kann daraus durch Aether oder Steinöl ausgezogen werden. Künstlich erhält man Alizarin durch Erhitzen von Dibromanthrachinon, Dichloranthrachinon, Monobromanthrachinon, Oxyanthrachinon, Dinitroanthrachinon, Diamidoanthrachinon und anthrachinondisulfonsaurem Kalium mit Aetzkali auf 250 bis 270°. Die Masse wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure oder Salzsäure übersättigt, wobei das Alizarin in gelbrothen Flocken herausfällt, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol, oder besser durch Sublimation gereinigt werden. Bei der Anwendung der Sulfonsäuren verläuft der Process nach untenstehender Formelgleichung:

Kann künstlich dargestellt werden.



Nach dieser Methode, wobei man jedoch statt Kali Natron anwendet, wird künstliches Alizarin fabrikmässig dargestellt. Ausserdem bildet sich aber Alizarin auch beim Erhitzen von Brenzkatechin und Guajacol mit Phtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure.

Das Alizarin stellt aus Alkohol krystallisirt morgenrothe Prismen dar, die beim Erhitzen auf 100° 3 Mol. Krystallwasser verlieren, dabei

rein roth werden, bei höherer Temperatur aber in schön orangerothern Nadeln unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, etwas mehr in kochendem, leichter in Alkohol und Aether. Verhält sich gegen Basen wie eine schwache zweibasische Säure und liefert, da seine beiden Hydroxylwasserstoffe durch Metalle vertretbar sind, mit Basen salzähnliche Verbindungen. Ist in Alkalien mit Purpurfarbe löslich; Calcium- und Baryumsalze erzeugen in dieser Lösung blaue Niederschläge der Calcium- und Baryumverbindung; Alaun- und Zinnsalze geben schön rothe Niederschläge (Krapplacke); Eisenoxydsalze violett-schwarze Niederschläge. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht das Alizarin in Anthracen über, bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Phtalsäure.

Auf der Eigenschaft des Alizarins, unlösliche gefärbte Metallverbindungen zu bilden, beruht die Anwendung des Krapps zur Färberei und Kattundruckerei. Mit Thonerde gebeizte Zeuge werden durch Krapp tiefroth, durch Eisensalze violett-schwarz gefärbt. Das Färben mit Krapp ist einer der wichtigeren Zweige der Färbekunst, und wird der Krapp vorzugsweise in der Levante, in Frankreich und in Holland cultivirt. Bei der Türkischrothfärberei wird ebenfalls der Krapp als Färbematerial angewendet, aber das Alizarin auf mit Oel und Alaun gebeizter Baumwolle fixirt.

Anwend.
des Krapp
in der Färberei.

Von Derivaten des Alizarins sind Methylalizarin, $C_{14}H_6(OH)(OCH_3)\{O_2$, Aethylalizarin, $C_{14}H_6(OH)(OC_2H_5)\{O_2$, und Monobromalizarin, $C_{14}H_5Br(OH)_2\{O_2$ dargestellt.

Dem Alizarin isomer sind nachstehende Anthracenderivate:

Chinizarin: $C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Alle Substanzen, welche mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt in Hydrochinonsulfonsäuren übergeführt werden, namentlich Hydrochinon selbst, ebenso aber auch Chlorphenole geben mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen erhitzt diese Verbindung. Krystallisirt aus Aether in gelbrothen Blättchen, aus Alkohol und Benzol in tief rothen Nadeln. Schmilzt bei 194 bis 195° und ist nur theilweise unzersetzt sublimirbar. Löst sich in Alkalien mit blauer Farbe und geht durch Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen über.

Chinizarin

Anthraflavon: $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, entsteht beim Erwärmen von Oxybenzoensäure (S. 566) mit überschüssiger Schwefelsäure auf 180 bis 200°, in kleiner Menge auch bei der trockenen Destillation dieser Säure. Kleine gelbe Nadeln, über 300° sublimirend, ohne vorher zu schmelzen, sich dabei aber theilweise zersetzend, wenig löslich in Aether, nahezu unlöslich in Wasser, am leichtesten löslich in Alkohol; in Alkalien und Schwefelsäure mit brauner Farbe. Liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxybenzoensäure neben wenig Oxybenzoensäure, beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen. Auch ein Diacetylanthraflavon, $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_2O_2$, ist dargestellt.

Anthraflavon.

Frangulinsäure: $C_{14}H_8O_4$. Spaltungsproduct des Frangulins eines in der Faulbaumrinde enthaltenen Glykosides (s. w. u.) durch verdünnte Säuren. Krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser in orange-gelben

Frangulinsäure.

Nadeln oder quadratischen Tafeln, die bei 180° ihr Krystallwasser verlieren, bei 252 bis 284° schmelzen, und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Leicht löslich in heissem Alkohol, weniger leicht in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser. Giebt mit Acetylchlorid ein Diacetylderivat, enthält mithin zwei Hydroxyle und liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen.

tryso-
iansäure.

Chrysophansäure: $C_{14}H_8O_4$ (?), ist in der Flechte *Parmelia parietina*, in der Rhabarberwurzel (Wurzel von verschiedenen Rheumarten) und in den Senesblättern (*Cassia*arten) enthalten, und lässt sich aus diesen Pflanzen durch Extraction mit Alkalien, Fällern mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Chloroform darstellen. Gelbe, glänzende Prismen, bei 162° schmelzend, stärker erhitzt, theilweise sublimirend. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leichter in Aether und Chloroform. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe, und geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen über. Verhält sich im Allgemeinen wie ein Chinon, enthält zwei durch Acetyl und andere Säureradiale vertretbare Wasserstoffatome, und wird in alkalischer Lösung durch Wasserstoff *in statu nascendi* entfärbt; durch Einwirkung der Luft färbt sich aber die so farblos gewordene Lösung wieder roth. Möglicher Weise ist sie das Dioxychinon des Dihydroanthracens, und dann $C_{14}H_8(OH)_2\{O_2$.

chrysam-
insäure.

Chrysaminsäure: $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2\{O_2$, nach dieser Formel Tetranitrodioxyanthrachinon, entsteht beim Erwärmen der Chrysophansäure und der Aloë mit concentrirter Salpetersäure. Goldgelbe, glänzende, dem Jodblei sehr ähnliche Blättchen, in Wasser wenig, aber mit purpurrother Farbe löslich. Beim Erhitzen verpuffend. Starke zweibasische Säure, grün gefärbte (mit metallischem Reflex) oder carminrothe), in Wasser schwer lösliche Salze liefernd. Reducirende Substanzen, unter anderen Schwefelalkalien verwandeln sie in das Amido-derivat: Hydrochrysamid: $C_{14}H_2(NH_2)_2(NO_2)(OH)_2\{O_2$, indigblaue, bei vorsichtigem Erhitzen theilweise sublimirbare, in Wasser unlösliche Nadeln.

trioxy-
anthra-
chinon.

Trioxyanthrachinon (Purpurin): $C_{14}H_8O_5 = C_{14}H_8(OH)_3\{O_2$,

ist neben Alizarin in alter Krappwurzel enthalten, bildet sich aber ausserdem als Nebenproduct bei der künstlichen Darstellung des Alizarins (Anthrapurpurin), bei der Oxydation des Alizarins durch Braunstein und Schwefelsäure, oder Arsensäure und Schwefelsäure, endlich bei der gleichen Behandlung von Chinizarin. Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in rothgelben Prismen, verliert beim Erhitzen zuerst sein Krystallwasser, schmilzt dann und sublimirt in rothen Nadeln. Löst sich leichter in Wasser wie Alizarin, und ist in Alkohol, Aether und Alkalien mit rother Farbe löslich. Mit Kalk- und Barytwasser giebt es purpurrothe Lacke. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird es zu Anthracen reducirt.

Tetraoxyanthrachinon (Anthrachryson): $C_{14}H_8O_6 = C_{14}H_4(OH)_4\{O_2$, Tetraoxy-
anthrachi-
non.
entsteht aus Dioxybenzoësäure durch trockene Destillation derselben, reichlicher durch Erwärmen von Dioxybenzoësäure mit Schwefelsäure auf 140° . Gelbrothe feine Nadeln, bei 320° schmelzend, nahezu unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig. Besitzt saure Eigenschaften und liefert mit Zinkstaub reducirt Anthracen.

Isomer damit ist:

Rufopin: $C_{14}H_8O_6$, bildet sich beim Erwärmen der Opiansäure Rufopin. (s. S. 592) mit concentrirter Schwefelsäure auf 180° . Gelbrothe Nadeln oder Krusten, sich bei der Sublimation grossentheils zersetzend, leicht löslich in Eisessig, wenig in siedendem Wasser und in Aether, leichter in Alkohol. In Alkalien mit violetter Farbe löslich. Kalk und Baryt geben violette Lacke. Wird durch Zinkstaub zu Anthracen reducirt.

Anthrahydrochinon: $C_{14}H_{10}O_2 = C_{14}H_8 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$, Anthra-
hydro-
chinon.
nur sehr wenig gekannt. Soll sich abscheiden, wenn Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge gelinde erwärmt und die gelbe Lösung unter Abschluss der Luft in überschüssige Salzsäure gegossen wird. Gelbe Flocken, die sich in feuchtem Zustande an der Luft sehr rasch in Anthrachinon verwandeln.

Zu den Anthrachinonen in naher Beziehung steht jedenfalls die

Rufgallussäure: $C_{14}H_8O_3 + 2H_2O$, durch Erwärmen von Gallus- Rufgallus-
säure. säure mit concentrirter Schwefelsäure auf 140° , oder von Digallussäure auf 70 bis 80° . Kleine glänzende, braunrothe Krystalle, in zinnoberrothen Prismen sublimirend. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, in Alkohol und Aether. In Alkalien mit rother Farbe löslich. Beim Uebergiessen mit Barytwasser färbt sie sich indigblau. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen.

Von substituirten Anthracenkohlenwasserstoffen ist bis nun ein einziger mit Sicherheit bekannt, nämlich:

Methylantracen: $C_{15}H_{12} = C_{14}H_9(CH_3)$, Methyl-
anthracen.
bildet sich, wenn Dimethylphenylmethan durch eine glühende, mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre geleitet wird ($C_{15}H_{16} = 2H_2 + C_{15}H_{12}$). Sublimirt in schönen, grossen Blättern, die, wenn vollkommen weiss, blau fluoresciren; sie schmelzen, wie es scheint, zwischen 198 bis 201° , sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Liefert mit Pikrinsäure eine in langen dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, und giebt in Eisessig gelöst und durch Chromsäure oxydirt Anthrachinonmonocarbonsäure.

• Säuren des Anthracens.

Anthracencarbonsäuren: $C_{14}H_9\{COOH$.Anthracen-
carbon-
säuren.

Anthracenmonocarbonsäure ist in zwei isomeren Modificationen bekannt. Die eine erhält man, wenn man Anthracen mit einem Ueberschusse von flüssigem Carbonylchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt, das Product in kohlenurem Natrium auflöst und mit Salzsäure fällt. Krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben, glänzenden Nadeln, und schmilzt bei 206° unter Zersetzung. In kaltem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in kochendem, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Natronkalk in Anthracen und Kohlensäure, und geht beim Erwärmen mit Eisessig und Chromsäure in Anthrachinon über.

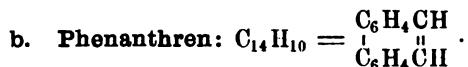
Die zweite Anthracenmonocarbonsäure wurde aus Anthracenmonosulfonsäure durch Destillation des Kaliumsalzes mit entwässertem Blutlaugensalz, längeres Kochen des Destillates mit alkoholischer Kalilösung, und Fällung der Säure durch Salzsäure dargestellt.

Diese Säure schmilzt erst gegen 260° und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt in orangegelben Nadeln. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig liefert sie

Anthra-
chinon-
carbon-
säure.

Anthrachinoncarbonsäure: $C_{15}H_8O_4 = C_{14}H_7 \begin{matrix} O_2 \\ \{COOH \end{matrix}$. Stark glänzende gelbliche Säulen, allmählich nachdunkelnd, bei 282 bis 284° schmelzend, in warmem Eisessig und in Alkohol mit gelbbrauner Farbe löslich. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen grösstentheils unzersetzt, rasch erhitzt, zerfällt sie in Anthrachinon und Kohlensäure. Lässt sich auch direct aus Anthrachinonsulfonsäure durch Ueberführung in das Nitril etc. darstellen.

Die Salze aller dieser Säuren sind noch wenig studirt.

Phenan-
thren.

Dieser dem Anthracen isomere Kohlenwasserstoff ist neben diesem in den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten und kann aus den bei 310 bis 350° übergelhenden Antheilen desselben durch Abkühlung, Abpressen der sich ausscheidenden krystallinischen Masse, wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, Ueberführung in die Pikrinsäureverbindung und Zerlegung dieser mit Ammoniak rein erhalten werden. Bildet sich auch beim Durchleiten der Dämpfe von Stilben oder Dibenzyl oder Toluol (in letzterem Falle neben Anthracen und anderen Kohlenwasserstoffen) durch eine glühende Röhre.

Farblose, bläulich fluorescirende Blättchen, bei 96° schmelzend, bei 340° siedend. Wenig in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Aether und Benzol löslich. Verbindet sich mit Pikrinsäure zu einer in röthlich

gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung $C_{14}H_{10}, C_6H_3(NO_2)_3O$. Geht bei der Oxydation mit Chromsäure zuerst in Phenanthrenchinon, bei weiterer Oxydation in Diphensäure über.

Derivate des Phenanthrens.

Dieselben sind noch ziemlich lückenhaft. Näher gekannt sind von Additionsproducten: Phenanthrentetrahydrür, $C_{14}H_{14}$, und Phenanthrendibromid, $C_{14}H_{10}Br_2$; letzteres zersetzt sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Bromwasserstoff in Monobromphenanthren, $C_{14}H_9Br$. Farblose, dünne, sublimirbare, bei 63° schmelzende Prismen. Mit Brom behandelt, liefert es Dibromphenanthren und Tribromphenanthren, $C_{14}H_8Br_2$ und $C_{14}H_7Br_3$, beide krystallisirbar.

Durch Behandlung von Phenanthren mit concentrirter Schwefelsäure erhält man

Phenanthrenschwefelsäure: $C_{14}H_9SO_3H$, eine farblose, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse. Die Säure liefert leicht lösliche und krystallisirbare Calcium- und Baryumsalze. Phenanthrenschwefelsäure.

Phenanthrenchinon: $C_{14}H_8O_2$, wird durch Oxydation des Phenanthrens mittelst Chromsäure und Eisessig, oder durch Behandlung desselben mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten. Lange, glänzende, orangerothe Nadeln, bei 198° schmelzend, und ohne Zersetzung sublimirend. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem und in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, in Benzol und Eisessig. Verbindet sich mit Natriumbisulfit zu einer in farblosen Blättchen krystallisirenden Verbindung $C_{14}H_8O_2, NaHSO_3 + 2H_2O$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird es zu Anthracen reducirt, durch oxydirende Agentien (Kaliumdichromat und Schwefelsäure) liefert es Diphensäure, beim Erhitzen mit Natronkalk Diphenyl. Phenanthrenchinon.

Phenanthren-Hydrochinon: $C_{14}H_8 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, entsteht beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure. Farblose, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter lösliche Nadeln, die sich an der Luft sehr rasch braun färben und sich wieder in das Chinon zurückverwandeln. Giebt mit Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung: $C_{14}H_8 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \end{matrix}$, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer, in heissem Benzol ziemlich leicht lösliche, bei 202° schmelzende Tafeln. Phenanthren-Hydrochinon.

Fluoren: $C_{13}H_{10}$.

Noch wenig studirter Kohlenwasserstoff, in dem zwischen 300 und 305° destillirenden Antheile des Steinkohlentheers enthalten. Farblose, blät-

rige Krystalle, schön violett fluorescirend, bei 113° schmelzend, bei 305° siedend. Am leichtesten löslich in siedendem Alkohol. Verbindet sich mit Pikrinsäure zu einer in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung, $C_{13}H_{10}$, $C_6H_3(NO_2)_3O$. Brom verwandelt es in Dibromfluoren, $C_{13}H_8Br_2$, grosse, klinorhombische Tafeln, bei 166 bis 167° schmelzend.

Pyren und seine Derivate.

Pyren: $C_{16}H_{10}$.

ren.

Dieser Kohlenwasserstoff ist in den letzten, bei der Steinkohlentheerdestillation übergelassenen Producten neben Chrysen und anderen Hydrocarbenen enthalten und wird daraus durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen, während unreines Chrysen als gelbes Pulver zurückbleibt. Zur Reinigung wird die Schwefelkohlenstofflösung verdunstet, der Rückstand in Alkohol aufgelöst, und mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt, wobei sich rothe Krystalle einer Verbindung von Pyren mit Pikrinsäure abscheiden, die mit Ammoniak zersetzt, Pyren liefern.

Grosse rhombische Tafeln, dem Anthracen sehr ähnlich, bei 142° schmelzend, über 360° erst destillirend, schwierig sublimirbar, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, in Aether und Benzol.

Sein Verhalten lässt nicht daran zweifeln, dass es eine dem Anthracen ähnliche Constitution besitzt. Mit Salpetersäure liefert das Pyren sehr leicht Nitrosubstitutionsproducte, worunter Mononitropyren: $C_{16}H_9(NO)_2$; Brom liefert Additions- und Substitutionsderivate, Jodwasserstoff Hydroadditionsproducte; beim Erwärmen mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure liefert es

ren-
inon.

Pyrenchinon: $C_{16}H_8O_2$, ein rothes Krystallpulver, in Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich. Sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung in rothen Nadeln, und wird mit Zinkstaub erhitzt, in Pyren zurückverwandelt. Verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Chrysen und seine Derivate.

Chrysen: $C_{18}H_{12}$,

rysen.

bleibt bei der Darstellung des Pyrens aus den hochsiedenden Parthieen des Steinkohlentheers, durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff als darin unlöslich zurück, und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Kleine hellgelbe Blättchen, bei 248° schmelzend, sublimirbar, wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln aromatischer Kohlenwasserstoffe, am löslichsten noch in Benzol und Eisessig. Seine Constitution ist möglicher Weise eine dem Pyren analoge.

Liefert so wie das letztere mit Salpetersäure und Brom sehr leicht Substitutionsderivate, mit Pikrinsäure eine in orangegelben Nadeln krystallisierende Verbindung, und beim Erwärmen mit Chromsäure und Eisessig

Chrysochinon: $C_{18}H_{10}O_2$, welches in schönen rothen Nadeln krystallisirt, und dadurch ganz besonders charakterisirt ist, dass es sich in Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe auflöst, aus dieser Lösung durch Wasser aber mit der ursprünglichen Farbe wieder gefällt wird. Wird die schwefelsaure Lösung erhitzt, so bildet sich eine Sulfonsäure; mit einem grossen Ueberschusse von Chromsäure oxydirt, geht es in Phtalsäure über. Chrysochinon verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu leicht zersetzbaren Verbindungen. Schweflige Säure führt es in Chrysohydrochinon, $C_{18}H_{10} \begin{pmatrix} OH \\ OH \end{pmatrix}$, farblose Nadeln, über.

Die Structurformel des Chrysens ist möglicher Weise $\begin{matrix} C_6 & H_4 & CH \\ & | & || \\ C_{10} & H_6 & CH \end{matrix}$, nach welcher in diesem Kohlenwasserstoff ein Benzolrest und ein Naphtalinrest, beide unmittelbar zusammenhängend mit der Gruppe C_2H_2 , vereinigt wären.

Reten: $C_{18}H_{18}$,

ist im Theer von harzreichen Nadelhölzern enthalten, und entsteht neben Benzol, Styrol und anderen Kohlenwasserstoffen beim Durchleiten von Acetylen durch glühende Röhren. Weisse, perlmutterglänzende Blättchen, bei 99° schmelzend, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Liefert mit Pikrinsäure eine in orangegelben Nadeln krystallisierende Verbindung, mit Schwefelsäure eine Disulfonsäure, und mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure einen chinonähnlichen Körper, Dioxyretisten, $C_{16}H_{14}O_2$, orangerothe Nadeln, und Phtalsäure. Das Dioxyretisten mit Zinkstaub erhitzt, verwandelt sich in einen festen Kohlenwasserstoff, Retisten, $C_{16}H_{14}$.

Idrialen: $C_{22}H_{14}$.

Dieser Kohlenwasserstoff kommt in den Quecksilberbergwerken bei *Idria* als ein der Steinkohle ähnliches Mineral, Idrialit, vor und wird daraus durch Benzol ausgezogen. Farblose, erst über 285° schmelzende Krystallblättchen. Liefert mit Salpetersäure Trinitroidrialen, $C_{22}H_{11}(NO_2)_3$, und mit Chromsäure oxydirt das schön rothe Idrialenchinon, $C_{22}H_{12}O_2$, welches in Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich ist, während das Idrialen selbst sich darin mit blauer Farbe löst.

Wahrscheinlich ähnlich constituirte Kohlenwasserstoffe sind: Ozokerit in Steinkohlenlagern von Newcastle und in der Moldau aufgefunden, Scheererit in Braunkohlenlagern bei Zürich, Hartit im fossilen Holze der Braunkohlenformation bei Gloggnitz in Oesterreich, und Fichtelit im fossilen Fichtenholze bei Redwitz im Fichtelgebirge aufgefunden.

Indigblau und seine Derivate.

Unter dem Namen Indigo kommt ein sehr wichtiges Färbematerial in den Handel, welches ein Gemenge sehr verschiedener Stoffe ist, von welchen ausser seinem wesentlichen Bestandtheile, dem unten näher zu beschreibenden, Indigblau, noch Indigroth, Indigbraun und Indigleim zu nennen sind. Der Indigo ist ein Kunstproduct und wird aus verschiedenen *Indigoferuarten* Ostindiens und Südamerikas: *Isatis tinctoria*, *Polygonum tinctorium*, *Nerium tinctorium*, *Galega tinctoria*, *Whrightia tinctoria* und anderen Pflanzen gewonnen. Das Indigblau ist in diesen Farbstoffen nicht frei enthalten, sondern wahrscheinlich in Gestalt eines noch wenig gekannten Glykosides: Indican (s. unten Glykoside), welches sich unter verschiedenen Bedingungen in Indigblau und Zucker, oder einen zuckerähnlichen Körper spaltet. Um Indigo im Grossen darzustellen, werden die in Blüthe stehenden Pflanzen abgeschnitten und mit Wasser übergossen, zwölf bis fünfzehn Stunden lang stehen gelassen. Darauf wird die Flüssigkeit abgelassen, und durch Schlagen und Umrühren mit Luft andauernd in Berührung gebracht, wobei sich der Indigo allmählich als blaues Pulver absetzt. Die Indigblaubildung erfolgt hier wahrscheinlich durch ein Ferment.

Die Indigo-
derivate
sind aroma-
tische Az-
verbin-
dungen.

Das Indigblau mit seinen Derivaten zählt nach Verhalten und Umsetzungsweisen zu den aromatischen Verbindungen und zwar zur Classe der Azokörper, wie wir zu zeigen Gelegenheit haben werden.

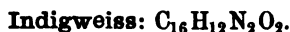
Indigblau. Indigotin: $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Indigblau.

Man erhält diese Verbindung durch vorsichtige Sublimation des rohen Indigos, oder indem man denselben mit Traubenzucker, heissem Weingeist und starker Natronlauge in eine gut verschliessbare Flasche bringt, die mit Weingeist vollgefüllt und dann gut verschlossen wird. Nach einigen Stunden giesst man die klare Flüssigkeit ab, und lässt sie an der Luft stehen, wobei sich nach und nach reines Indigblau ausscheidet; oder endlich, es wird der Indigo mit Eisenvitriollösung und Kalkhydrat in eine Flasche gebracht, die man mit heissem Wasser auffüllt (Indigküpen der Färber). In beiden Fällen bildet sich das in Alkalien lösliche Indigweiss (eine Hydrazoverbindung), die an der Luft durch Oxydation in Indigblau übergeht. Künstlich erhält man Indigblau, aber nur in sehr kleiner Menge,

wenn flüssiges Nitroacetophenon (vgl. S. 601) für sich erhitzt, und die so erhaltene harzige Masse dann mit Zinkstaub und Natronkalk in der Wärme behandelt wird.

Das Indigblau erscheint entweder als ein rein dunkelblaues, amorphes Pulver, oder stellt, auf dem Wege der Sublimation gewonnen, purpurfarbige Krystallblätter von Kupferglanz dar. Bei etwa 300° verwandelt es sich in einen schön purpurrothen Dampf, welcher sich zu metallglänzenden kupferfarbenen Prismen verdichtet. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien, löslich aber in Anilin, in Terpentin, siedendem Paraffin, Petroleum und in siedendem Chloroform. Aus der Lösung in venetianischem Terpentin krystallisirt es in prächtigen blauen Tafeln. Bei der Destillation mit Kalihydrat liefert es Kohlensäure und Anilin; bei längerem Kochen mit Kalilauge und Braunstein Anthranilsäure (Orthoamidobenzoësäure). Durch reducirende Agentien wird es zunächst in Indigweiss verwandelt.



Entsteht bei der Einwirkung reducirender Substanzen auf Indigblau Indigweiss. und ist in den Indigküpen enthalten. Man erhält es daraus, aber nur sehr schwierig rein, indem man dieselben, ohne dass sie mit Luft in Berührung kommen, mittelst eines Hebers in luftfreie verdünnte Salzsäure fließen lässt, wobei es in weissen Flocken ausgeschieden wird. Weisses, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien, in letzteren mit gelber Farbe. Geht an der Luft alsbald wieder in Indigblau über. Auch seine Lösungen nehmen an der Luft bald Sauerstoff auf, und setzen Indigblau ab. Verhält sich wie eine zweibasische schwache Säure; seine Salze sind aber höchst unbeständig. Wird das Indigweiss in Lösung mit organischen Zeugen zusammengebracht und das getränkte Gewebe sodann der Luft ausgesetzt, so färbt es sich in Folge der Bildung von Indigblau dauerhaft und ohne Anwendung eines Beizmittels (Blaufärben mit Indigküpen).

Indigosulfonsäuren.

Concentrirte Schwefelsäure löst Indigblau schon in der Kälte und ohne Gasentwicklung mit schön dunkelblauer Farbe. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich Indigosulfonsäuren.

Indigomonosulfonsäure (Phönicschwefelsäure): $C_{16}H_9N_2O_7$ Indigomonosulfonsäure.
 SO_3H , als blauer Niederschlag aus. In säurehaltigem Wasser unlöslich, löst sich diese Säure in reinem Wasser mit schön blauer Farbe. Ihre Salze sind purpurfarben und in Wasser ebenfalls mit blauer Farbe lös-

lich. Das Filtrat von dem blauen Niederschlage der Indigomonosulfonsäure enthält

Indigo-
disulfon-
säure.

Indigodisulfonsäure (Sulfindigsäure): $C_{16}H_3N_2O_2(SO_3H)_2$. Bringt man in die mit Wasser verdünnte Lösung weisse Wolle, so schlägt sich auf diese die Säure, die Wolle blau färbend nieder. Man wäscht mit Wasser gut aus, und entzieht der Wolle die Säure durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, fällt die ammoniakalische Lösung mit Bleizucker, und zerlegt das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff. Man erhält so eine farblose Lösung von Indigweissdisulfonsäure, die an der Luft blau wird und in Indigodisulfonsäure übergeht. Nach dem Verdunsten bleibt die Säure als eine amorphe blaue Masse zurück, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Das Kaliumsalz: $C_{16}H_3N_2O_2(SO_3K)_2$, kommt unter dem Namen Indigcarmin in den Handel, und wird durch Auflösen von Indigo in concentrirter Schwefelsäure, und Neutralisiren der verdünnten Lösung mit Pottasche als blauer Niederschlag erhalten. Löst sich in reinem Wasser mit blauer Farbe; Salze schlagen es aus dieser Lösung nieder.

Indig-
carmin.

Die Indigosulfonsäuren (Indigoschwefelsäure) werden in der analytischen Chemie als Reagens, und als Färbematerial in der Sächsischblau-Färberei benutzt.

Isatin: $C_{16}H_{10}N_2O_4$.

Isatin.

Entsteht bei der Behandlung des Indigos mit energischen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure und Chromsäure. Dasselbe bildet morgenrothe, schön glänzende Prismen, die in kaltem Wasser wenig, leicht aber in kochendem, sowie in Alkohol und Aether mit brauner Farbe löslich sind. In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe auf. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt zum Theil unzersetzt. Verbindet sich wie Aldehyde und Ketone mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen, und verwandelt sich durch reducirende Agentien (Phosphorchlorür und Phosphor) in Indigblau.

Das Isatin liefert ausserordentlich zahlreiche Umsetzungsproducte. So liefert es bei der Behandlung mit Salpetersäure Nitrosalicylsäure und Trinitrophenol (Pikrinsäure); bei der Einwirkung mit Alkalien Anthranilsäure (Phenylcarbaminsäure), Anilin und Salicylsäure; bei der Einwirkung von Chlor Chlorisatin und Bichlorisatin, dann aber Trichlorphenol, Trichloranilin und Chloranil (Tetrachlorchinon). Auch eine

Isatin-
disulfon-
säure.

Isatindisulfonsäure: $C_{16}H_3N_2O_4(SO_3H)_2$, ist dargestellt, aber nicht direct, sondern durch Oxydation der Indigodisulfonsäure mit Chromsäure. Ihre Salze haben eine rothe oder gelbrothe Farbe.

Bei der Behandlung mit verdünnten Alkalien in der Wärme verwandelt sich das Isatin in

Hexoxindol (Isatinsäure): $C_{16}H_{14}N_2O_6$.

Die violette Lösung des Isatins färbt sich dabei gelb und enthält **Hexoxindol** nun die Kaliumverbindung des Hexoxindols, welches aus dieser Verbindung durch Säuren abgeschieden, ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver darstellt, das aber alsbald in Wasser und Isatin zerfällt: $C_{16}H_{14}N_2O_6 = C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2H_2O$.

Tetroxindol: Hydrindinsäure: $C_{16}H_{14}N_2O_4$.

Dieser Körper entsteht, wenn man Isatin in alkalischer Lösung mit **Tetroxindol** Natriumamalgam behandelt. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich die Natriumverbindung: $C_{16}H_{12}Na_2N_2O_4 + 4H_2O$, in silberglänzenden Krystallen ab. Das Tetroxindol krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, oder auch wohl in grossen gelblichen rhombischen Prismen, die in Wasser, Alkohol und in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich sind. Bis auf 130° erhitzt, verändern sie sich nicht, in höherer Temperatur findet Zersetzung und Bildung von Anilin statt. Die wässrige Lösung geht beim Stehen an der Luft wieder in Isatin über. Tetroxindol verbindet sich mit Metallen zu Salzen, geht aber auch mit Salzsäure eine krystallisirbare Verbindung ein. Die Alkalisalze sind leicht löslich.

Mit Chlor und Brom sowie mit Salpetersäure liefert es verschiedene Substitutionsderivate, so Nitrosotetroxindol: $C_{16}H_{12}(NO)_2N_2O_4$, welches bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure in Benzoäthylester übergeht. Beim Erwärmen mit Silberoxyd verwandelt es sich in Benzaldehyd.

Dioxindol: $C_{16}H_{14}N_2O_2$.

Behandelt man Tetroxindol in saurer Lösung mit Natriumamalgam, **Dioxindol** oder reducirt man es durch Zinn und Salzsäure, so geht es in diese Verbindung über.

Lange farblose Nadeln, bei 120° schmelzend, und bei stärkerem Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimirend. Schmilzt in kochendem Wasser, sich darin reichlich lösend, und löst sich in Alkohol und Aether. Die Lösungen verwandeln sich beim Eindampfen zum Theil wieder in Tetroxindol. Verbindet sich ebenfalls mit Metallen und mit Salzsäure, und liefert mit Brom und Salpetersäure Substitutionsderivate.

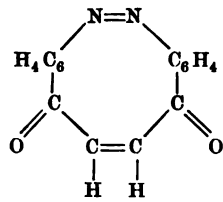
Indol: $C_{16}H_{14}N_2$.

adol. Behandelt man Dioxindol mit erhitztem Zinkstaub, so verliert es auch seine beiden letzten Atome Sauerstoff und geht in Indol über, einen Körper, der übrigens auch beim Zusammenschmelzen von Nitrozimmtsäure mit Aetzkali und Eisenfeile entsteht; ausserdem ist derselbe ein Product der Darmverdauung, der Spaltung der Eiweisskörper durch Pankreasferment und durch Behandlung mit schmelzenden Alkalien. Grosse farblose Krystalle, der Benzoëssäure nicht unähnlich, bei 52° schmelzend, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, mit Wasserdämpfen destillirbar, für sich aber nicht ohne Zersetzung flüchtig. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, von eigenthümlichem Geruche, und schwach basischen Eigenschaften. Die wässerige Lösung giebt mit rauchender Salpetersäure einen rothen krystallinischen Niederschlag von salpetersaurem Nitrosoindol: $C_{16}H_{13}(NO)N_2, HNO_3$, welches durch reducirende Agentien in Hydrazoindol $(C_{16}H_{13}N)_2(NH)_2$ übergeht. Die alkoholische Lösung mit Salzsäure versetzt, färbt einen Fichtenspahn kirschroth.

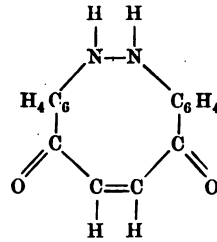
Isatyd: $C_{16}H_{12}N_2O_4$,

satyd. entsteht beim Erwärmen des Isatins mit verdünnter Schwefelsäure, oder wenn man es mit Zink und Salzsäure, oder mit Schwefelammonium behandelt. Es steht zum Isatin in derselben Beziehung, wie das Indigweiss zum Indigblau. Farblose, fein krystallinische Masse, nicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich.

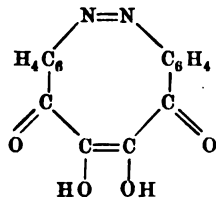
Structure der Indigoderivate. Aus dem ganzen Verhalten, aus den Zersetzungen und Bildungsweisen derselben geht mit Gewissheit hervor, dass sie zu den aromatischen Verbindungen zu zählen sind. Die Bildungsweise des Indigblaus aus Nitroacetophenon, und jene des Indols aus Nitrozimmtsäure machen es ferner in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Indigoderivate zwei Benzolreste, C_6H_4 , enthalten, und als Azo- oder als Hydrazoverbindungen zu betrachten sind. Die Benzolreste sind nach der einen Seite durch 2 Stickstoffatome zusammengelöthet, nach der anderen Seite stehen sie mit 4 Kohlenstoffatomen in Verbindung, von welchen zwei an Sauerstoff gebunden den Benzolkernen direct angelagert sind. Man hat die Structure der hauptsächlichsten Derivate des Indigos durch nachstehende Formeln ausgedrückt:



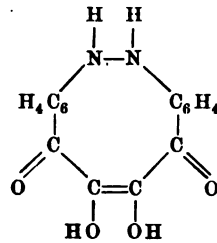
Indigblau



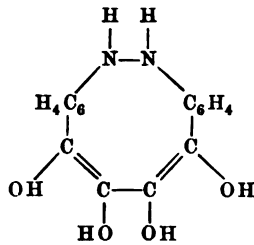
Indigweiss



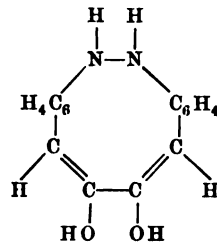
Isatin



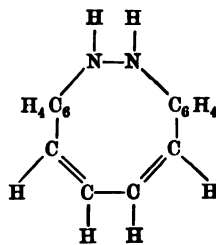
Isatyd



Tetroxindol



Dioxindol



Indol

Das Indigblau erscheint nach diesen Formeln als die Azoverbindung eines eigenthümlichen, noch nicht dargestellten Ketons; das Indigweiss als die Hydrazoverbindung des Indigblaus, womit auch sein Verhalten, indem es durch Oxydation an der Luft wieder in die Azoverbindung übergeht, stimmt. Bei der Oxydation des Indigblaus muss sich als Angriffspunkt der Wasserstoff der Seitenketten darbieten und man erhält Isatin.

Durch die Reduction des Isatins in alkalischer Lösung bei der Bildung des Tetroxindols addiren sich 4 Wasserstoffatome, von denen 2 zur Ueberführung der Azogruppe in die Hydrazogruppe und 2 zur Ueberführung des Ketonwasserstoffs (der Gruppe CO) in Hydroxyl verwendet werden. Bei der Bildung des Dioxindols werden die beiden CO zu CH, und bei jener des Indols auch die beiden COH zu CH reducirt. Indigblau und Isatin sind demnach Azoverbindungen, Indigweiss, Tetroxindol, Dioxindol und Indol (wahrscheinlich auch Hexioxindol) dagegen Hydrazoverbindungen.

Vierte Gruppe.

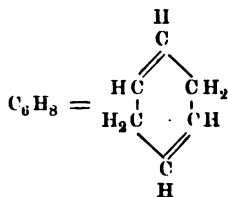
Terpene und Camphorarten.

Die unter dieser gemeinsamen Bezeichnung zusammengefassten organischen Verbindungen, viele davon Bestandtheile sogenannter ätherischer Oele, welche durch Destillation von Pflanzen und Pflanzentheilen, oder auch wohl durch Auspressen derselben erhalten werden, andere aus solchen ätherischen Oelen durch moleculare Umlagerungen entstehend, finden ihren natürlichen Platz bei den aromatischen Verbindungen. Wenngleich in ihnen der Benzolkern mit seiner alternirenden Bindung nicht angenommen werden kann, so lässt doch ihr ganzes Verhalten und ihre nahe Beziehung zum Cymol und anderen Benzolderivaten nicht bezweifeln, dass sie wenigstens einen dem Benzol sehr ähnlichen Kern enthalten müssen.

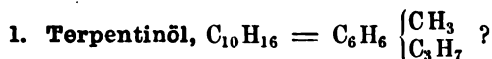
a. Terpene.

Terpene.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine ganze Reihe nach der Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe, welche zum grossen Theile im engeren Sinne isomer sind, insoferne sie gleiches Moleculargewicht besitzen. Einige davon aber sind als Polymere obiger Formel zu betrachten. Eine grosse Anzahl ätherischer Oele enthält als sauerstofffreien Bestandtheil nach obiger Formel zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe. Es ist wahrscheinlich, dass in allen Terpenen ein Benzolkern enthalten ist, in welchem eine doppelte Bindung in die einfache übergegangen ist, demnach:



oder ein Polymeres dieses Kerns.



Terpentinöl

Nach der gegebenen Strukturformel, die übrigens streng bewiesen noch nicht ist, wäre das Terpentinöl ein Atomcomplex, in welchem je 1 Atom Wasserstoff des oben angenommenen Kerns durch CH_3 (Methyl) und C_3H_7 (Propyl oder Isopropyl) ersetzt ist.

Man gewinnt es durch Destillation des Terpentins (s. d. bei den Harzen) mit Wasser, und Rectification des mit den Wasserdämpfen übergehenden Oeles über Kalk und Chlorcalcium.

Farbloses, durchsichtiges, stark lichtbrechendes öliges Liquidum von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 0.864 bei $+16^\circ$ und sein Siedepunkt liegt bei $160^\circ C$. In Wasser löst es sich kaum auf, doch nimmt dieses seinen Geruch an; auch in wässrigem Alkohol ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in absolutem Alkohol, in Aether, in fetten Oelen und in concentrirter Essigsäure. Das Terpentinöl ist ein gutes Lösungsmittel für viele theils organische, theils anorganische Stoffe, so namentlich auch für Schwefel und Phosphor. Es ist ferner ein ausgezeichnetes Ozonträger und enthält, wenn es alt ist, so viel Ozon, dass alle für Letzteres charakteristischen Reactionen damit angestellt werden können. Wenn man es bei Winterkälte längere Zeit unter öfterem Umschütteln der Sonne aussetzt, nimmt es ebenfalls reichlich Ozon auf. Dass Korke, mittelst welchen Flaschen, die Terpentinöl enthalten, verstopft werden, an der Innenseite gebleicht erscheinen, rührt von dem Ozon her. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, verharzt es und enthält dann zugleich Ameisensäure. Ein kleiner Theil des Oeles scheint dabei in Cymol überzugehen. Bemerkenswerth ist überhaupt die Leichtigkeit, mit welcher das Terpentinöl und andere Terpene, wie Terben, Borneen, Geranien, Eucalypten, Citren (Terpene aus Terpentinöl, Borneol-, Geranium-, Eucalyptus- und Citronenöl) in Cymol übergehen: so durch Behandlung mit Jod, bei wiederholter Destillation mit kleinen Mengen Schwefelsäure, durch Behandlung von Terpendibromid mit Anilin, Natrium oder alkoholischer Kalilösung.

Das Oel aus verschiedenen Terpentinsorten gewonnen, zeigt eine gewisse Abweichung seiner Eigenschaften. So dreht das französische Terpentinöl (von *Pinus maritima*) die Polarisationsebene des Lichtes nach links, während das englische (von *Pinus Australis*) dextrogyr ist.

Hydrate des Terpentins. Das Terpentinsöl verbindet sich mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen zu den sogenannten Terpentinsöhydraten.

Die wichtigeren sind:

Terpin. **Terpin, Terpentincamphor:** $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$, bildet sich bei längerer Einwirkung von Wasser auf Terpentinsöl, reichlicher und sicherer aber, wenn man 8 Thle. Terpentinsöl, 2 Thle. Salpetersäure und 1 Thl. Alkohol mischt, und in flachen Gefässen an der Luft stehen lässt. Das Terpin stellt grosse, farblose, rhombische Krystalle dar, die in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen löslich sind. Die Krystalle enthalten noch 1 Mol. Krystallwasser, welches sie schon unter $100^{\circ}C$., indem sie schmelzen, verlieren; bei höherer Temperatur sublimiren sie unzersetzt. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure liefern krystallisirbare Verbindungen. Essigsäure liefert unter günstigen Bedingungen einfach essigsäuren Terpinäther: $C_{20}H_{18}O, C_2H_4O_2$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Terpin Terebinsäure, Toluylsäure und Terephtalsäure; bei der Oxydation mit Chromsäure Kohlensäure, Essigsäure und eine der Camphoronsäure (vergl. weiter unten) ähnliche Säure.

Flüssiges Terpentinsöhydrat. Flüssiges Terpentinsöhydrat: $C_{10}H_{16} + H_2O = C_{10}H_{18}O$, bildet sich unter nicht näher präcisirten Verhältnissen auf ähnlichem Wege wie das Terpin, als ölige die Polarisationssebene nach links ableitende Flüssigkeit. Setzt man zur Auflösung des festen Terpins eine Spur einer Säure, so verwandelt es sich in

Terpinol. Terpinol: $C_{20}H_{34}O$, eine ölige, hyacynthenähnlich riechende Flüssigkeit von 168° Siedepunkt.

Salzsaures Terpentinsö. Salzsaures Terpentinsö: $C_{10}H_{16}, HCl$. Leitet man in Terpentinsöl salzsaures Gas, so wird eine bedeutende Menge davon absorhirt. Es scheiden sich Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt, farblose glänzende Nadeln bilden und salzsaures Terpentinsö, oder auch wohl künstlicher Camphor genannt werden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmelzen bei 115° , lassen sich nicht ohne partielle Zersetzung destilliren und liefern, mit Kalk der Destillation unterworfen, ein Oel, welches fast in allen Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit dem Terpentinsöl vollständig übereinstimmt, aber auf polarisirtes Licht ohne Einwirkung ist, während das Terpentinsöl den polarisirten Lichtstrahl (je nach seiner Abstammung, bald nach rechts und bald nach links) ablenkt. Man hat dieses Oel Camphilen genannt. Das bei dem Einleiten des Chlorwasserstoffgases in Terpentinsöl flüssig Bleibende enthält eine mit dem salzsauren Terpentinsöl isomere flüssige Verbindung, welche mit Kalk destillirt, ebenfalls ein dem Terpentinsöl isomeres Oel, das Terebilen, liefert.

Wenn Salzsauregas endlich in eine alkoholische Lösung von Terpentinsöl geleitet wird, so bildet sich eine Verbindung von der Formel: $C_{10}H_{16}, 2 HCl$.

Aus zahlreichen Thatsachen ergibt sich, dass der im Terpentinöl enthaltene Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, schon in den verschiedenen Sorten des Oeles verschieden, bei chemischen Einwirkungen durch moleculare Umlagerung in isomere, oder vielleicht polymere Terpene übergeht, die zum Theil durch chemische, namentlich aber durch physikalisch-optische Eigenschaften sich unterscheiden. Sie sind unter den Namen Terecamphen, Austracamphen, Tereben, Colophen, Polytereben, Terebilen, Camphilen beschrieben.

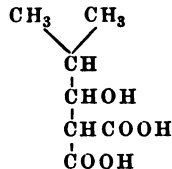
Wird Terpentinöl in rauchende Salpetersäure, oder ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure gegossen, so findet augenblickliche Entzündung statt. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert das Terpentinöl Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Toluylsäure, Terephtalsäure, Camphoronsäure und die nachstehend beschriebenen zwei Säuren:

Terebinsäure: $C_7H_{10}O_4$,

Terebinsäure.

in Alkohol und Aether lösliche, prismatische, bei 175° schmelzende Krystalle. Leicht löslich in kochendem, schwer löslich in kaltem Wasser, am leichtesten löslich in heissem Alkohol. Sublimirt schon unterhalb ihres Schmelzpunktes, zersetzt sich aber bei der Destillation in Brenzterebinsäure (vergl. S. 236) und Kohlensäure. Beim Behandeln mit kohlensauren Alkalien entstehen nach der Formel: $C_7H_9XO_4$ zusammengesetzte, meist in Wasser leicht lösliche Salze; bei der Sättigung der freien Säure mit freien Alkalien aber schwer lösliche, aber besser krystallisierende Salze der Formel: $C_7H_{10}X_2O_5$ (diaterebinsäure Salze), aus welchen durch stärkere Säuren wieder die ursprüngliche Terebinsäure abgeschieden wird.

Die Formel der in den diaterebinsäuren Salzen enthaltenen Säure ist wahrscheinlich:



und die einbasische Terebinsäure ein lactidartiges Anhydrid der Diaterebinsäure: $C_7H_{12}O_5$.

Terebentilsäure: $C_9H_{10}O_2$, talartige Masse von schwachem Bockgeruch, bei $90^{\circ}C$. schmelzend und bei $250^{\circ}C$. destillierend; die Säure stellt sich in ihren Eigenschaften zwischen die Caprylsäure und die Toluylsäure, sie bildet zum Theil krystallisierbare Salze. Diese Säure entsteht auch, wenn Terpin dampfförmig über erhitzten Natronkalk geleitet wird.

Terebentilsäure.

2. Tereben: $C_{10}H_{16}$.

Tereben.

Bildet sich neben Cymol und höher siedenden Kohlenwasserstoffen

bei oft wiederholter Destillation von Terpentinöl mit kleinen Mengen Schwefelsäure, bis das Destillat optisch inactiv geworden ist; ebenso aber auch bei der Einwirkung von Kalk auf festes salzsaures Terpentinöl. Farbloses, thymianartig riechendes Liquidum von 0·876 specif. Gew. bei 0°, bei 156° siedend. Optisch inactiv. Verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid, welches bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Cymol liefert. Giebt mit Salzsäure dem salzsauren Terpentinöl entsprechendes salzsaures Tereben, welches aber sehr unbeständig ist.

Camphen.

3. Camphen: $C_{10}H_{16}$,

bildet sich bei der Zersetzung von salzsaurem Tereben mit kaltem Wasser oder Weingeist. Farblose, krystallinische Masse, bei 45° schmelzend, bei 160° siedend. Verhält sich gegen Salzsäure ähnlich wie Terpentinöl oder Tereben, aber bezüglich des Circularpolarisationsvermögens verschieden, je nach der Methode seiner Bereitung und der zu seiner Bereitung angewendeten Terpentinölsorte.

Citren.

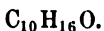
4. Citren: $C_{10}H_{16}$.

Im Citronenöl (aus den Schalen der Citronen durch Auspressen gewonnen) neben einem sauerstoffhaltigen Bestandtheil enthalten. Farbloses, nach Citronen riechendes Liquidum von 0·85 specif. Gew. bei + 15°, bei 173 bis 174° siedend. Verhält sich zu Salzsäure und zu Brom wie Tereben; sein Dibromid liefert mit Anilin auf 190° erhitzt, Cymol.

Terpene sind überdiess in einer grossen Anzahl sogenannter ätherischer Oele meist neben sauerstoffhaltigen Bestandtheilen nachgewiesen. So im *Ol. Cort. Aurantiorum*, *Bergamottae*, *Ol. Thymii* (hier neben Cymol und Thymol), *Ol. Templini* (aus den Zapfen der Weisstanne), *Ol. Carvi*, *Calami aromat.*, *Petroselini*, *Foeniculi* u. v. a. Das Eucalyptusöl enthält als Hauptbestandtheil Eucalyptol, welches ein Gemenge von zwei Terpenen, von Cymol und einem sauerstoffhaltigen Bestandtheil ist, der zum Cymol ebenfalls in naher Beziehung steht.

b. Camphorarten.

Gewöhnlicher Camphor, Laurineencamphor, Japancamphor:

Gewöhnlicher
Camphor.

Ist in allen Theilen von *Laurus Camphora*, einem in China und Japan wachsenden Baume, namentlich reichlich aber in dessen Holze enthalten, und wird dort daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. In Europa wird er durch abermalige Sublimation gereinigt.

Der Camphor bildet farblose, durchscheinende, zähe Massen von durchdringendem, lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack; doch kann er auch in wohl ausgebildeten Krystallen gewonnen werden. Er ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, geräth, auf Wasser ge-

worfen, in rotirende Bewegung, und löst sich leicht in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Auch in concentrirter Essigsäure löst er sich auf. Der Camphor schmilzt erst bei 175° C. und siedet bei 205° C.; er verdunstet aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei der Sublimation ebensowohl, wie beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösungen scheidet er sich in wohlausgebildeten, stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen aus. Wegen seiner Zähigkeit lässt er sich nur schwierig pulvern, leichter gelingt dies, wenn er mit etwas Alkohol abgerieben wird. Der Camphor ist sehr brennbar. Seine alkoholische Auflösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Bei der Destillation mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid liefert er Cymol, Toluol, Xylol, Pseudocumol und Mesitylen. Bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid liefert er Cymol, Cymolsulhydrat, nebst kleinen Mengen von Toluol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen; beim Erhitzen mit Jod geht er in Cymophenol (vergl. S. 528) über. Beim Erhitzen mit Phosphorchlorid entstehen zwei Chlorverbindungen, $C_{10}H_{15}Cl$ und $C_{10}H_{16}Cl_2$, die unter Verlust von Salzsäure leicht in Cymol übergehen. Alle diese Umsetzungen weisen auf eine nahe Beziehung des Camphors zu den aromatischen Verbindungen hin.

Nabe Beziehung derselben zu den aromatischen Verbindungen.

Brom liefert Bromcamphor: $C_{10}H_{15}BrO$, und Dibromcamphor: $C_{10}H_{14}Br_2O$. Unterchlorige Säure liefert Chlorcamphor. Behandelt man Chlorcamphor mit alkoholischer Kalilauge, so verwandelt er sich in Oxycamphor: $C_{10}H_{16}O_2$, nach der Gleichung: $C_{10}H_{15}ClO + KOH = C_{10}H_{16}O_2 + KCl$. Der Oxycamphor stellt in Alkohol lösliche kleine weisse Krystallnadeln dar, die bei 137° schmelzen, in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren und sich schon beim Kochen mit Wasser partiell verflüchtigen. Er besitzt einen camphorähnlichen Geruch.

Oxycamphor.

Behandelt man ihn mit Salpetersäure, so verwandelt er sich in salpetersauren Camphor, Camphorsäure und Camphoronsäure (s. unten). Erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Röhren mit Kalihydrat oder mit alkoholischer Kalilösung, oder lässt man auf eine Lösung von Camphor in Steinöl Kalium einwirken, so verwandelt er sich unter Aufnahme von Wasser, unter gleichzeitiger Bildung von Borneol (s. unten), in eine einbasische krystallisirbare Säure: Campholsäure.

Campholsäure: $C_{10}H_{18}O_2$.

Dieselbe stellt weisse, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, welche bei 95° C. schmelzen, und bei 250° C. sublimiren. Nahezu unlöslich in kaltem Wasser, schwer in kochendem. Salpetersäure oxydirt sie zu Camphorsäure und Camphoronsäure; Phosphorsäureanhydrid zersetzt sie unter Bildung von Campholen: C_9H_{16} . Die Säure ist einbasisch.

Campholsäure.

Camphorsäure: $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14} \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$.

Camphorsäure.

Wird durch mehrtägiges Erhitzen von Camphor mit Salpetersäure erhalten. Farblose, durchsichtige, kleine rhombische Säulen, ohne Geruch

und von schwach saurem Geschmack, bei 175 bis 178° C. schmelzend, in höherer Temperatur in Wasser und Camphorsäureanhydrid zerfallend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, und in Alkohol und Aether. In alkoholischer Lösung dreht sie die Polarisationssebene nach rechts.

Die Camphorsäure ist eine zweibasische Säure und bildet mit 2 At. Metall neutrale, mit 1 At. Metall saure Salze. Die neutralen Salze der Alkalimetalle sind leicht löslich. Die meisten Salze sind krystallisierbar. Das Calciumsalz giebt beim Erhitzen Phoron: $C_9H_{14}O$, eine bei 208° siedende Flüssigkeit.

Beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperatur liefert die Camphorsäure Tetrahydro-Metaxylol: C_9H_{14} (Siedepunkt 118 bis 120°) und einen Kohlenwasserstoff von der Formel: C_8H_{16} (Siedepunkt 117 bis 120°). Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure auf 140 bis 150° dagegen geht sie in eine isomere Säure: Mesocamphorsäure über, welche in weichen, verfilzten Nadeln krystallisirt, leichter in Wasser löslich ist, und bei 113° schmilzt. Dieselbe Säure entsteht beim Erhitzen der Camphorsäure auf 180 bis 200°.

Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Camphorsäure flüchtige Fettsäuren.

Camphorsäureanhydrid: $C_{10}H_{14}O_3 = C_8H_{14} \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\} O$,

entsteht beim Erhitzen der Camphorsäure für sich unter Abspaltung von Wasser. Lange glänzende, bei 217° schmelzende Prismen. Liefert beim Erhitzen mit Brom Bromcamphorsäureanhydrid: $C_{10}H_{13}BrO_3$, welches beim Erhitzen mit Wasser in das Anhydrid einer Oxycamphorsäure: $C_{10}H_{14}O_4$, übergeht. Dieses krystallisirt in zolllangen Nadeln, die bei 201° schmelzen, aber schon bei 110° theilweise sublimiren.

Linksamphoräure. Bei der Oxydation des linksdrehenden Matricariacamphors (s. unten) mit Salpetersäure erhält man eine Camphorsäure, welche die Polarisationssebene ebenso stark nach links ablenkt, wie die gewöhnliche Camphorsäure nach rechts. In ihren sonstigen Eigenschaften kommt sie mit letzterer überein. Verdunstet man gleiche Gewichtsmengen rechts- und linksdrehender Camphorsäure, so erhält man die optisch inactive Paracamphorsäure. Dieselbe ist schwieriger löslich wie die beiden anderen, schwieriger in Krystallen zu erhalten und ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Auch durch Oxydation des optisch unwirksamen Lavendelcamphors mit Salpetersäure erhält man optisch unwirksame Paracamphorsäure.

Camphoronsäure: $C_9H_{12}O_3 + H_2O$,
eines der Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Camphor, ist in den Mutterlaugen von der Krystallisation der Camphorsäure enthalten, und stellt weisse, mikroskopische Nadeln dar, löslich in Wasser, Wein-

geist und Aether, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 115°, ist bei höherer Temperatur destillierbar, reagirt und schmeckt stark sauer und ist dreiwertig und zweibasisch. Liefert zum Theil krystallisirbare Salze. Das Calciumsalz giebt bei der Destillation mit überschüssigem Kalk ein Keton der Formel: $C_7H_{12}O$. Mit Aetzkali verschmolzen liefert die Camphoronsäure Buttersäure und Kohlensäure. Mit 1 Mol. Brom auf 130° erhitzt, verwandelt sie sich in Oxycamphoronsäure: $C_9H_{12}O_6$, eine ebenfalls krystallisirbare und destillirbare Säure. Oxycamphoronsäure.

Eine früher als Camphresinsäure bezeichnete Säure ist ein Gemenge von Camphorsäure und Camphoronsäure.

Camphocarbonsäure: $C_{11}H_{16}O_3$.

Camphocarbonsäure.

Auf eine Lösung von Camphor in Toluol wirkt Natrium beim Erwärmen sehr heftig ein, und es scheidet sich Natrium-Camphor und Natriumborneol als gelbliche, amorphe Masse ab. Leitet man Kohlensäure bis zur Sättigung ein und setzt Wasser hinzu, so scheidet sich das überschüssige Toluol ab, aus der wässerigen Lösung krystallisirt Borneol, und die Mutterlauge davon mit Salzsäure versetzt, liefert einen Niederschlag von Camphocarbonsäure. Kleine farblose Krystalle, in Wasser schwer, in Aether leicht löslich. Spaltet sich bei 118 bis 119° in Camphor und Kohlensäure. Einbasische Säure. Bei der Einwirkung von Brom entsteht Monobromcamphocarbonsäure: $C_{11}H_{15}BrO_3$, welche sehr leicht in Kohlensäure und Monobromcamphor zerfällt.

Matricariacamphor. Das ätherische Oel von *Matricaria Parthenium* liefert bei der Destillation zwischen 200 bis 220°, einen beim Abkühlen des Destillates auf — 5° sich abscheidenden Camphor, der sich von dem gewöhnlichen Camphor nur darin unterscheidet, dass er links polarisirend ist; bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er die ebenfalls links polarisirende Linkscamphorsäure (s. oben), die den polarisirten Lichtstrahl genau um ebenso weit nach links ablenkt, wie die gewöhnliche Camphorsäure nach rechts. Gemische von gleichen Theilen beider Säuren erscheinen demnach optisch inactiv. Matricariacamphor.

Mit dem Camphor isomer sind weiterhin:

Absinthol aus dem Wermuthöl (aus dem blühenden Kraute von *Artemisia Absinthium* durch Destillation mit Wasser gewonnen). Bei 195° siedendes Liquidum. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Camphorsäure, liefert aber unter gleichen Bedingungen wie der Campher Cymol. Absinthol.

Myristicol, im Muskatnussöl, ebenfalls flüssig, bei 212 bis 215° siedend, liefert bei der Destillation über Chlorzink Cymol, mit Phosphorchlorid ein Chlorid: $C_{10}H_{15}Cl$, welches sich beim Erhitzen auf 190° in Cymol und Salzsäure spaltet. Myristicol.

Alantcamphor, bei der Extraction der Alantwurzel mit Weingeist neben Helenin (s. unten), und bei der Destillation der Wurzel mit Alantcamphor.

Wasser erhalten, dem Camphor sehr ähnlich, bei 64° schmelzend, und beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid Cymol, oder einen damit isomeren Kohlenwasserstoff liefernd.

Polymer mit dem Camphor ist:

caryo-
phyllin.

Caryophyllin: $C_{20}H_{32}O_2$. In den Gewürznelken (den unentwickelten Blütenknospen von *Eugenia caryophyllata*) enthalten. Farblose, strahlig vereinigte Nadeln, auch bei 300° noch nicht schmelzend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol. Wird von rauchender Salpetersäure zu Caryophyllinsäure: $C_{20}H_{32}O_6$, oxydirt.

2. Borneocamphor, Borneol.

orneo-
camphor.

Diese Camphorart wird aus *Dryobalanops Camphora*, einem Baume Sumatras und Borneos, gewonnen, in dessen Stammholze sie sich in Krystallen abgelagert findet. Künstlich erhält man Borneol beim Erhitzen von gewöhnlichem Camphor mit alkoholischer Kalilösung, und bei Einwirkung von Natrium auf gewöhnlichen Camphor.

In seinem Aeusseren ist der Borneocamphor dem gewöhnlichen sehr ähnlich; wie dieser kommt er in farblosen, durchscheinenden, krystallinischen Massen in den Handel, die einen camphorartigen, durchdringenden, nur etwas pfefferartigen Geruch besitzen. Der Borneocamphor ist spröder als der gewöhnliche, schmilzt bei 198° und siedet bei 212° C. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich und lenkt in seinen Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Durch Behandlung mit Salpetersäure geht er in gewöhnlichen Camphor über. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, liefert er Borneen: $C_{10}H_{16}$. Lange andauerndes Kochen mit Salpetersäure verwandelt ihn in Camphorsäure und Camphoronsäure.

erbindun-
gen des
orneols
mit Säuren.

Man hat Verbindungen des Borneocamphors mit Säuren: Salzsäure, Benzoësäure, Stearinsäure u. s. w. dargestellt, die den Charakter zusammengesetzter Aether (Ester) zeigen, und sich unter Elimination der Elemente des Wassers bilden. Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen von Borneol mit den betreffenden Säuren auf 100° bis 200° C. in zugeschmolzenen Röhren. Ihre Bildung erfolgt durch Vereinigung eines Molecüls Borneol mit einem Molecül Säure unter Elimination von 1 Mol. Wasser: $C_{10}H_{16}O + \text{Säure} - H_2O$, oder durch directe Addition des Säurehydrats zum Kohlenwasserstoff: $C_{10}H_{16}$. Diese Ester des Borneols sind vollkommen neutral, farblos, leichter schmelzbar als das Borneol, zum Theil flüssig, zum Theil krystallisirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Alkalien werden sie unter Regeneration der Säure und des Borneols zersetzt.

ster des
orneols.

stein-
her
Kraupp-
phor.

Dem Borneocamphor isomer, und auch im Verhalten mit ihm übereinstimmend sind: der Bernsteinamphor, durch Destillation des Bernsteins mit Kalilauge erhalten, und der Krappfusselöcamphor, aus den bei der Destil-

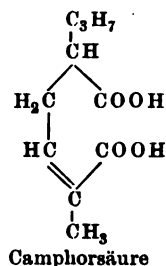
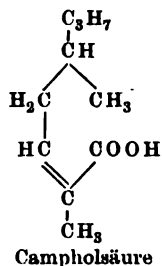
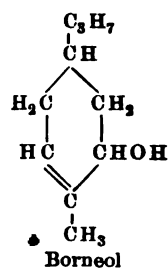
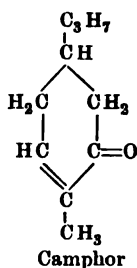
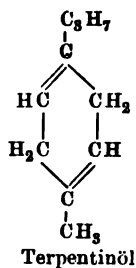
lation des Krappfuselöls zuletzt übergehenden Antheilen. In optischer Hinsicht unterscheiden sich diese Camphorarten wesentlich. Das Rotationsvermögen des Bernsteincamphors beträgt nur $(\alpha) + 4.5^{\circ}$, und der Krappfuselölcamphor dreht die Polarisationssebene um ebenso viele Grade nach links, wie der Borneocamphor nach rechts, nämlich $(\alpha) - 33.4^{\circ}$. Diese beiden Camphorarten geben gleiche Verbindungen, die aber unter sich ebenfalls nur isomer sind, denn es lassen sich aus ihnen die ursprünglichen Camphorarten mit ihren optischen Differenzen wieder regeneriren. Isomer dem Borneol sind ferner das Geraniol (aus dem indischen Geraniumöl) und sauerstoffhaltige Bestandtheile anderer ätherischer Oele, wie des Cajeput-, Coriander-, Osmitopsee-Oeles u. a. Homolog dagegen sind:

Patchoulicamphor: $C_{15}H_{28}O$, im Patchouliöl, sich daraus bei längerem Stehen in farblosen, sechsseitigen Prismen ausscheidend. Schmilzt bei 55° und siedet bei 296° . Der flüssige Theil des Patchouliöls hat dieselbe Zusammensetzung wie der feste; beide geben, mit Chlorzink destillirt, einen bei 250° siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{15}H_{28}$. Patchouli
camphor.

Menthencamphor, Menthylalkohol: $C_{10}H_{20}O$. Der Mentencamphor ist ein Bestandtheil des Pfeffermünzöls. Man erhält ihn auch durch Destillation von *Mentha piperita* mit Wasser, und durch Destillation des Pfeffermünzöls, wobei er mit den letzten Antheilen übergeht. Farblose, wohlausgebildete Krystalle von penetrant aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Schmilzt bei $+ 36^{\circ}$ und siedet bei $213^{\circ}C$. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in ätherischen Oelen. Er löst Salze, wie z. B. Magnesiumsulfat, mit dem er zuweilen verfälscht in den Handel kommt. Der Mentencamphor lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab $([\alpha] - 59.6^{\circ})$. Menthen-
camphor.

Durch kochende Salpetersäure wird er in eine nicht näher studirte Säure (Campholsäure?) verwandelt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung. Mit Chlor, Brom und Jod liefert er mehrere Substitutionsderivate. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, zerfällt er in Menthen: $C_{10}H_{18}$, und Wasser. Mit Säuren verbindet er sich unter Austritt von Wasser zu Estern. Sie werden in analoger Weise dargestellt wie die Ester des Borneocamphors, welchen sie auch in ihren Eigenschaften gleichen. Es sind essigsäures, buttersäures und salzsaures Menthyl dargestellt.

So zahlreich die Untersuchungen sind, welche über die Camphorgruppe angestellt wurden, so ist doch die Constitution der in diese Gruppe gehörigen Verbindungen noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Jedenfalls aber stehen sie zu den Terpenen einerseits, und den aromatischen Verbindungen im engeren Sinne andererseits in sehr nahen Beziehungen. Diese Beziehungen finden in nachstehenden Structurformeln bis auf Weiteres ihren adäquatesten Ausdruck: Constitu-
tion der
Verbin-
dungen d
Camphor
gruppe.



Nach diesen Formeln wird die nahe Beziehung dieser Verbindungen zum Cymol und Cymophenol, sowie das Verhältniss des Camphors zum Borneol, welches in der That jenes eines Ketons zu einem secundären Alkohol ist, leicht verständlich.

A n h a n g.

etherische
etc.

Aetherische Oele. Unter dieser generellen Bezeichnung begreift die Pharmacie und Technik eine grosse Anzahl meist flüssiger, zum Theil aber auch fester organischer Stoffe, welche Producte des Pflanzenlebens, beim Erhitzen gewisser Pflanzen und Pflanzentheile mit Wasser: bei der Destillation mit den Wasserdämpfen übergehen, obgleich ihre Siedepunkte an und für sich im Allgemeinen ziemlich hoch und weit über jenem des Wassers liegen. Sie sind in den verschiedensten Pflanzen nachgewiesen, und bedingen die charakteristischen Gerüche der sie enthaltenden Pflanzen und Pflanzentheile, doch sind gewisse Familien durch einen besonderen Reichthum daran ausgezeichnet, so namentlich die *Labiaten*, *Umbelliferen* und *Cruciferen*. Die flüssigen besitzen ölige Consistenz und machen Papier vorübergehend durchscheinend, sind wenig löslich in Wasser und meist leichter wie dieses; wegen dieser Eigenschaften der Name Oele. Gegen das polarisirte Licht verhalten sie sich optisch activ. In Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen sind sie leicht löslich, und brennen mit leuchtender russender Flamme. Frisch dargestellt sind sie meist farblos, dunkeln aber allmählich nach, und verharzen an der Luft. Die ätherischen Oele sind keine chemische Individuen, sondern Gemenge. Viele davon bestehen aus Terpenen oder anders constituirten Kohlenwasserstoffen (vergl. unter Terpentinöl), die meisten aber enthalten ausser Kohlenwasserstoffen auch noch sauerstoffhaltige Bestandtheile. Die letzteren sind zum

Theil nicht näher studirt; die ihrer Natur nach bekannten gehören zur Gruppe der Aldehyde (Bittermandelöl, Zimmtöl, Cuminöl, Spiraeaöl, Anisöl), der Ester (Gaultheriaöl, Römisch-Kamillenöl, Arnicaöl), der Nitrile (Tropaeolumöl, Lepidiumöl, Nasturtiumöl), der Isosulfocyanate (Senföl, Cochleariaöl), der Phenole (Thymianöl, Kümmelöl), der Ketone (Rautenöl) u. s. w. Auch die Camphorarten zählen hierher. So weit diese sauerstoffhaltigen Bestandtheile chemisch scharf charakterisirt sind, haben wir sie im Laufe dieses Werkes an passender Stelle berücksichtigt.

Die ätherischen Oele finden in der Pharmacie und Technik vielfache Anwendung. Sie dienen zur Aromatisirung von Arzneien, zur Bereitung der Parfüms, Liqueure, Esprits und zu anderen Zwecken mehr. Sie werden entweder durch Destillation der betreffenden Pflanzen mit Wasser, oder auch wohl durch einfaches Auspressen der Pflanzentheile gewonnen.

Siebenter Abschnitt.

Glykoside.

gemeiner
Charakter.

Allgemeiner Charakter. Glykoside nennt man eine Gruppe organischer, im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Verbindungen, deren gemeinsames Band die Eigenschaft ist, durch die Einwirkung von Säuren, von Alkalien, oder von Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, sich in Zucker und andere Stoffe zu spalten. Der bei diesen Spaltungen auftretende Zucker ist häufig Traubenzucker, zuweilen aber zeigt er ein abweichendes Verhalten gegen polarisirtes Licht, und besitzt auch ein vom Traubenzucker verschiedenes Reduktionsvermögen für alkalische Kupferoxydlösungen. Die bei der Spaltung der Glykoside neben Zucker sich bildenden Verbindungen sind sehr verschiedener Natur, zuweilen sind es Säuren, zuweilen indifferenten, krystallisirte, oder harzartige Stoffe, meist aber gehören sie zu den aromatischen Verbindungen, zu welchen demnach die Glykoside in sehr naher Beziehung stehen.

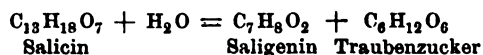
Es sind zum Theil stickstofffreie, zum Theil stickstoffhaltige Verbindungen, deren Constitution noch nicht genügend bekannt ist, um sie ins System einreihen zu können. Sie sind jedenfalls als zusammengesetzte Aetherarten (Ester) der verschiedenen Zuckerarten, oder von Verbindungen, die leicht in Zucker übergehen, aufzufassen; sie enthalten meist noch eine Anzahl von Hydroxylen (OH), deren Wasserstoff sich leicht gegen Säureradicale austauschen lässt. Sie sind analog den Verbindungen, welche man durch Behandlung von Zuckerarten mit organischen Säuren in höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren auf synthetischem Wege dargestellt hat.

Die hierher gehörigen Stoffe sind sehr zahlreich und vermehren sich noch fortwährend, wir werden daher nur die wichtigeren derselben ins Auge fassen.

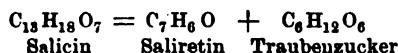
A. Stickstofffreie Glykoside.

Salicin: $C_{13}H_{18}O_7$.

Ist in der Rinde und den Blättern der meisten Weiden (*Salix*-Arten), Salicin. in einigen Pappelarten, in den Blütenknospen der *Spiraea ulmaria* und anderen Spiräen, vielleicht auch im Bibergeil (*Castoreum*) enthalten, und stellt kleine, farblose, glänzende Prismen von intensiv bitterem Geschmacke dar, die bei $198^{\circ}C$. schmelzen, in höherer Temperatur sich zersetzen, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Auch in Alkohol ist das Salicin löslich, nicht aber in Aether. Seine wässrige Lösung lenkt die Polarisationssebene nach links ab. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit charakteristisch purpurrother Farbe gelöst. Unter der Einwirkung des in den Mandeln enthaltenen Emulsins und des Speichelfermentes spaltet es sich in Saligenin und in Traubenzucker:



Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, namentlich mit Schwefelsäure, zerfällt es in einen harzartigen Körper: Saliretin und Zucker:



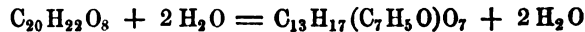
Mit Salpetersäure von verschiedener Stärke behandelt und gekocht, bilden sich Nitrosalicylsäure, die damit isomere Anilotinsäure: $C_7H_5NO_3$, endlich Trinitrophenol. Durch schmelzendes Kali wird es unter Wasserstoffentwicklung in oxalsaures und salicylsaures Kalium verwandelt; bei der Destillation über gebrannten Kalk liefert es Phenol und salicylige Säure; chromsaures Kalium und Schwefelsäure damit destillirt, geben Salicylaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure.

Darstellung. Man erhält das Salicin aus den Weidenrinden, indem man dieselben mit Wasser auskocht, die wässrige Lösung unter Zusatz von Bleihydroxyd concentrirt, aus dem Filtrat das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und zur Krystallisation verdunstet. Auch aus Populin kann es dargestellt werden. Das Salicin wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, da es in der Medicin als fiebertreibendes Mittel: als Surrogat für Chinin angewendet wird. Darstellung.

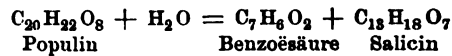
Durch Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid, durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid lassen sich im Salicin vier Hydroxylwasserstoffe durch Benzoyl und Acetyl ersetzen; eine derartige Verbindung: Tetracetyl-Salicin: $C_{13}H_{14}(C_2H_3O)_4O_7$, stellt farblose, glänzende Nadeln dar.

Das Salicin spaltet sich durch Fermente in Saligenin und Traubenzucker,

durch verdünnte Schwefelsäure in Saliretin und Zucker

Benzoyl-Salicin, Populin:

Populin. ist in der Rinde und in den Blättern der Zitterpappel enthalten, woraus es auf dieselbe Weise wie das Salicin erhalten werden kann. Synthetisch erhält man es bei der Einwirkung von Benzoylchlorid, oder von Benzoësäureanhydrid auf Salicin neben Di- und Tribenzoylsalicin. Zartes weisses, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver von kratzend süssem Geschmack, in kaltem Wasser schwer, aber in heissem und in Alkohol leicht löslich. Verliert bei 100° sein Krystallwasser, schmilzt bei 180° und wird stärker erhitzt, zersetzt. Mit Barytwasser gekocht, zerfällt es in Benzoësäure und Salicin:



Verdünnte Säuren zerlegen es in Benzoësäure, Saliretin und Traubenzucker.

Helicin. $C_{13}H_{16}O_7$. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Salicin. Er krystallisiert in weissen Nadeln, schmeckt etwas bitter, ist in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether, schmilzt bei 175° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Emulsin, durch verdünnte Säuren und durch Alkalien spaltet er sich in Salicylaldehyd und Traubenzucker:



Er kann demnach als das Glykosid des Salicylaldehydes betrachtet werden. So wie im Salicin lassen sich auch im Helicin 4 Hydroxylwasserstoffe durch Benzoyl oder Acetyl ersetzen.

Benzohelicin: $C_{20}H_{20}O_8 = C_{13}H_{15}(C_7H_5O)O_7$, entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Populin, und spaltet sich in Benzoësäure, Salicylaldehyd und Traubenzucker. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in Populin über; Helicin bei gleicher Behandlung in Salicin.

Substitutionsderivate des Salicins. Salicin, Saligenin und Helicin liefern mit Chlor mehrere Substitutionsderivate, welche besonders dadurch interessant erscheinen, dass sie, insofern ihre Muttersubstanzen spaltungsfähig sind, durch Fermente oder verdünnte Säuren in ganz analoger Weise gespalten werden. So liefert Chlorsalicin Zucker und Chlorsaligenin oder Chlorsaliretin; Chlorhelicin, Zucker und Chlorsalicylaldehyd.

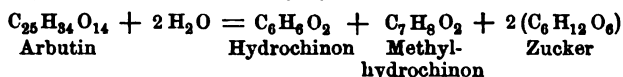
Arbutin: $C_{25}H_{34}O_{14}$.

Arbutin. In den Blättern der Bärentraube (*Arbutus urva ursi*), und im Kraute des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*) enthalten, und aus ersteren durch

Ankochen mit Wasser, Fällen des Filtrats mit Bleiessig, und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Lösung gewonnen.

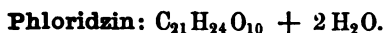
Weisse, seidenglänzende, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln von bitterem Geschmack. Sie enthalten $\frac{1}{2}$ oder 2 Mol. beim Erhitzen auf 100° entweichendes Krystallwasser. Ihre Lösung reducirt alkalische Kupferoxydlösungen nicht.

Spaltet sich durch Emulsin und durch verdünnte Säuren in Hydrochinon (s. dieses S. 499), Methylhydrochinon: $C_7H_8O_2$ und Zucker:

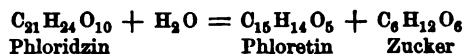


Durch Behandlung des Arbutins mit starker Salpetersäure und Alkohol erhält man Tetranitroarbutin: $C_{25}H_{30}(NO_2)_4O_{14}$, welches bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Tetranitrohydrochinon und Zucker sich spaltet.

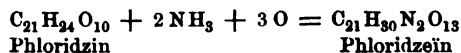
Im Arbutin sind 5 Wasserstoffatome durch Säureradiale vertretbar.



Ist in der Wurzelrinde der Aepfel-, Kirsch- und anderer Obstbäume Phloridzin. enthalten, und wird daraus durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Umkrystallisiren und Entfärbung der sich ausscheidenden Krystalle mit Thierkohle gewonnen. Weisse, seidenglänzende Nadeln von bitterem, hinterher süslichem Geschmack. Es ist in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen verliert es bei 100° sein Krystallwasser, und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit einigen Metalloxyden, wie Silberoxyd und Bleioxyd, verbindet es sich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Phloretin und Zucker zerlegt:

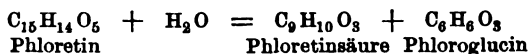


Unter der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft verwandelt sich eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Phloridzin derart, dass die anfänglich farblose Lösung eine intensiv purpurrothe Färbung annimmt. In der Lösung ist ein stickstoffhaltiger amorpher Körper, das Phloridzeïn: $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$, enthalten, der durch Säuren aus der Lösung mit rother Farbe gefällt wird, und in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist. Durch Reductionsmittel wird er entfärbt, färbt sich aber bei Zutritt von Sauerstoff sogleich wieder roth. Die Bildung des Phloridzeïns versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

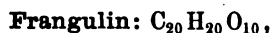


Im Phloridzin können 5 Atome Wasserstoff durch Acetyl ersetzt werden.

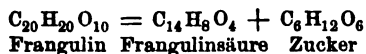
Phloretin. Phloretin: $C_{15}H_{14}O_5$. Dieses Spaltungsproduct des Phloridzins stellt weisse krystallinische Blättchen dar, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Wird es mit Barythydrat oder einer anderen starken Base gekocht, so zerfällt es in Phloretinsäure und Phloroglucin:



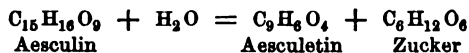
Isophloridzin. In den Blättern des Apfelbaums enthaltenes, und dem Phloridzin isomeres Glykosid, welches sich durch Schwefelsäure in Traubenzucker und Isophloretin spaltet. Durch concentrirte Kalilauge zerfällt es in Phloroglucin und Isophloretinsäure, welche Säure sich von der Phloretinsäure dadurch unterscheidet, dass ihre Lösungen durch Eisenchlorid nicht gefärbt werden.



Frangulin. der Farbstoff der Faulbaumrinde (*Rhamnus Frangula*), ist ein Glykosid, welches eine gelbe krystallinische Masse darstellt, die bei 226° schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt. In kaltem Wasser nahezu unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol. In Alkalien mit rother Farbe löslich. Säuren spalten es in Frangulinsäure (S. 629) und Zucker nach der Gleichung:



Aesculin. in der Rinde der Rosskastanie enthalten, wird daraus durch Extraction mit Wasser, Fällung des wässerigen Auszugs durch Bleizucker, Entbleiung des Filtrats durch Schwefelwasserstoff, und Abdampfen desselben zur Krystallisation erhalten und stellt farblose, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Wässrige Lösungen zeigen auch bei grosser Verdünnung die Erscheinung der Fluorescenz in ausgezeichnetem Grade. Giebt bei der Behandlung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid Hexacetyl-Aesculin: $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_6O_9$, kleine farblose Nadeln. Fermente und verdünnte Säuren verwandeln es in Aesculetin und Zucker:

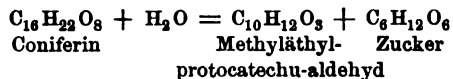


Aesculetin. Aesculetin: $C_9H_6O_4$, stellt weisse, in den Lösungsverhältnissen dem Aesculin gleichende Krystallblättchen dar. Seine Lösungen fluoresciren und reduciren Kupferoxydsalze.



Coniferin. ist im Cambialsafte aller Coniferen (Abies-, Pinus- und Larixarten) enthalten und wird daraus gewonnen, indem man den zur Zeit der Holzbildung im Frühjahr gesammelten Saft zur Entfernung der Eiweisskörper aufkocht, das Filtrat concentrirt und die nach kurzer Zeit anschliessenden Krystalle durch Abpressen, wiederholtes Umkrystallisiren unter Mitwirkung von Thierkohle, oder durch Fällung der unreinen Coniferinlösungen mit Bleizucker und Ammoniak, wodurch die Verunreinigungen abgetrennt werden, und Entfernung des überschüssigen Bleiacetats durch Kohlensäure und Krystallisirenlassen reinigt.

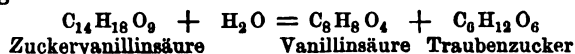
Atlasglänzende weisse, rosettenförmig gruppirte Nadeln, bei 185° schmelzend, bei längerem Liegen an der Luft das Krystallwasser verlierend. Schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, ebenso in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösungen schmecken schwach bitter und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Mit Salzsäure befeuchtet, nimmt das Coniferin, im Sonnenlichte fast augenblicklich, intensiv blaue Farbe an (Fichtenholzreaction des Phenols). Spaltet sich in Lösung unter der Einwirkung von Emulsin in Methyläthylprotocatechu-aldehyd (S. 598) und Traubenzucker nach der Gleichung:



Methyläthylprotocatechu-aldehyd mit oxydirenden Agentien behandelt liefert Vanillin (Methylprotocatechu-aldehyd) (S. 597). Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet sich Coniferin in Zucker und in eine harzartige, amorphe, dem Methyläthylprotocatechu-aldehyd polymere Substanz. Coniferin mit oxydirenden Agentien behandelt, liefert zuerst Zuckervanillinsäure, dann Vanillinsäure (S. 575).



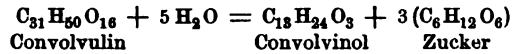
Dieses Glykosid entsteht bei der Oxydation des Coniferins mit Kaliumpermanganat und stellt weisse durchscheinende, prismatische, völlig geruchlose Krystalle dar, welche sich beim Erhitzen unter Sublimation von Vanillinsäure zersetzen. Sie lösen sich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Wasser, sind auch in Alkohol löslich, aber völlig unlöslich in Aether. Die Zuckervanillinsäure spaltet sich durch verdünnte Säuren und durch Emulsin in Vanillinsäure und Traubenzucker nach der Gleichung:



Convolvulin: $C_{31}H_{50}O_{16}$,

Convolvulin.

ein in der Jalappenwurzel (*Convolvulus Schiedeanus*) enthaltenes Glykosid, durch Weingeist daraus extrahirbar, stellt ein gelbliches, bei 150° schmelzendes, bei höherer Temperatur sich zersetzendes, in Wasser und Aether wenig lösliches, in Alkohol leicht lösliches Harz dar. Durch Fermente und verdünnte Säuren spaltet es sich in Convolvulinol und Zucker:



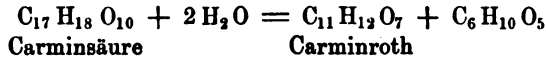
Convolvulin giebt mit Alkalien behandelt, die einbasische krystallisirbare Convolvulinsäure, welche mit Salpetersäure oxydirt, die mit Sebacinsäure isomere, vielleicht damit identische Ipomsäure liefert (vgl. S. 320).

Convolvulinsäure.

Carminsäure: $C_{17}H_{18}O_{10}$.

Carminsäure.

Farbstoff der Cochenille (die Weibchen eines Insectes *Coccus Cacti*), aber auch in den Blüten von *Monarda didyma* enthalten, und daraus durch Extraction mit Wasser, Fällen des wässerigen Auszuges mit Bleizucker und Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Purpurrothe, amorphe Masse, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Verbindet sich mit Basen zu gefärbten Salzen. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Carminroth und einen nicht gährungsfähigen Zucker:



Carminroth: $C_{11}H_{12}O_7$, ist eine dunkelpurpurrothe, glänzende, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe lösliche Masse. Metallauflösungen erzeugen in den Auflösungen der Carminsäure schön gefärbte Lacke. Mit Salpetersäure erwärmt liefert sie Oxalsäure und Trinitrokresotinsäure (S. 569), mit Wasser erhitzt, zerfällt diese in Kohlensäure und Trinitrokresol. Schmilzt man die Carminsäure mit Aetzkali, so erhält man Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Coccinin, gelbe Krystalle.

Carminroth.

Von stickstofffreien Glykosiden heben wir, obgleich sie sehr unvollständig studirt sind, ihrer giftigen Wirkung wegen noch besonders hervor:

Digitalin: $C_{37}H_{45}O_{15}$ (?).

Digitalin.

In den Blättern, Samen und Samenkapseln von *Digitalis purpurea* enthalten. Kleine Kryställchen oder amorphe gelbliche Masse, wenig löslich in Wasser, leichter in siedendem Alkohol und in Chloroform. Höchst giftig, mit besonderer Beziehung zu den Herznerven, intensiv bitter schmeckend. Spaltet sich mit verdünnten Säuren in Zucker und

einen harzartigen, amorphen Körper: Digitalretin. Ist im reinen Zustande kaum bekannt.

Antiarin: $C_{14}H_{22}O_5$.

Der wirksame Bestandtheil des javanischen Pfeilgiftes, welches von den Javanesen aus dem Milchsafte von *Antiaris toxicaria* bereitet wird. Durch Auskochen des Präparates (*Upasgift*) mit Alkohol erhält man das Antiarin in farblosen, glänzenden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Blättchen. Verdünnte Säuren zerlegen es in Zucker und einen harzartigen Körper. In Wunden gebracht, wirkt es tödtlich.

Zu den stickstofffreien Glykosiden zählen endlich:

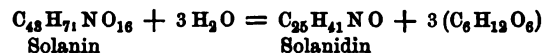
weitere
stickstoff-
freie Glyko-
ide.

Cyclamin, aus *Cyclamen europaeum*, $C_{20}H_{34}O_{20}$; Daphnin, $C_{31}H_{34}O_{19}$, aus *Daphne Mezereum* u. *D. alpina* (dem Aesculin isomer); Jalappin in der Jalappawurzel (von *Convolvulus Orizabensis*) und im Scammoniumharz (*Convolvulus Scammonia*); Turpethin (Wurzel von *Ipomoea Turpethum*); Ononin, in der Wurzel von *Ononis spinosa*; Glycyrrhizin in dem Süßholz; Saponin in der Seifenwurzel; Helleborin und Helleborein, in der schwarzen und grünen Niesswurzel; Phillyrin aus *Phillyria latifolia*; Fraxin aus den Rinden von *Fraxinus excelsior* und *Aesculus Hippocastanum*; Caincin in der Wurzel von *Chiocca ramosa*; Chinovin in den unechten Chinarinden, namentlich *China nova*; Pinipikrin in den Rinden und Nadeln von *Pinus sylvestris*; Metapectinsäure in den Runkelrüben; Dambonit im Kautschuk von Gabon in Afrika. Bornesit im Kautschuk von Borneo. Matezit im Kautschuk von Madagaskar.

B. Stickstoffhaltige Glykoside.

Solanin: $C_{43}H_{71}NO_{16}$.

Ist in vielen Solanumarten, z. B. den Beeren von *Solanum nigrum* und *Dulcamara*, sowie in den Keimen der Kartoffeln enthalten. Man erhält es am Einfachsten aus den Kartoffelkeimen, indem man dieselben mit verdünnter Salzsäure auszieht, das Solanin aus der Lösung durch Ammoniak fällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, mikroskopische Krystallnadeln von bitterem und zugleich kratzendem Geschmack, bei $235^{\circ}C$. erst schmelzend. Das Solanin ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich und giftig. Färbt eine Mischung von gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Alkohol dauernd rosabis kirschroth. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerlegt es sich unter Wasseraufnahme in Solanidin und Zucker nach der Gleichung:



Solanidin. Das Solanidin stellt in heissem Alkohol lösliche, farblose Krystalle dar, die sich im Kohlensäurestrom verflüchtigen. Es reagirt stark alka-

lich, und verhält sich in der That wie eine organische Base. Es vereinigt sich mit Säuren zu Salzen; die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Concentrirte Salzsäure verwandelt das Solanidin in eine weitere nicht genau studirte starke Base: Solanicin.

Solanicin.

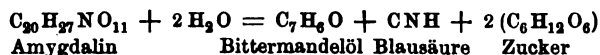
Auch das Solanin selbst hat basische Eigenschaften und giebt mit 1 Mol. Säure leicht lösliche Salze.



Amygdalin.

Ist bis jetzt nur aus den bitteren Mandeln dargestellt; doch kommt es auch in den Blättern und Beeren vom *Prunus Lauro-Cerasus*, in den Blüthen, der Rinde und den Fruchtkernen von *Prunus Padus*, in der Rinde und den jungen Trieben und Blättern von *Sorbus Aucuparia*, in den Fruchtkernen der Kirschen, Aprikosen und Pfirsiche, und vielen anderen Pomaceen und Amygdaleen vor.

Durch Ausziehen der durch Pressen von fettem Oel befreiten bitteren Mandeln mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gewonnen, stellt es kleine, farblose, perlmutterglänzende Krystallblättchen dar, die geruchlos sind und schwach bitter schmecken. Löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, nicht in Aether; beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich dann. Seine merkwürdigste Eigenschaft ist sein Verhalten zu einem in den Mandeln überhaupt, den bitteren wie den süssen, enthaltenen Fermente: dem Emulsin. In Berührung mit diesem, sowie bei Gegenwart jener Bedingungen, die für Gährungsvorzüge wesentlich erscheinen, zerfällt es nämlich unter Aufnahme von Wasser in Bittermandelöl (s. dieses S. 593), Blausäure und Zucker:

Bittermandelölgäh-
rung.

In kochendem Wasser verliert das Ferment seine Wirkung und hierin ist es begründet, dass man nur sehr wenig, oder gar kein Bittermandelöl erhält, wenn man die zerstoßenen Mandeln sogleich mit Wasser zum Sieden erwärmt. Man muss sie, um eine gute Ausbeute zu erhalten, zuerst mit kaltem Wasser einige Zeit zusammenstellen, und dann erst destilliren. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Amygdalin in analoger Weise. Wird es mit Alkalien gekocht, so entweicht sämmtlicher Stickstoff in der Form von Ammoniak, und es bildet sich Amygdalinsäure, die mit der Basis verbunden bleibt.

Verwandelt
sich mit
Alkalien
gekocht in
Amygda-
linsäure,

Die Amygdalinsäure: $C_{20}H_{26}O_{12} + H_2O$, ist eine unkrystallisirbare, zerfließliche, saure Masse, die Silberoxydsalze reducirt, und mit Basen amorphe Salze bildet.

Kocht man das Amygdalin mit Salzsäure, so erhält man unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak und brauner amorpher Körper, die durch Aether aus diesem Gemenge anziehbar Mandelsäure (Phenylglycolsäure, vergl. S. 570). Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid

durch Salz-
säure in
Mandel-
säure.

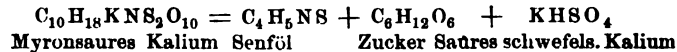
liefert es Heptacetyl-Amygdalin: $C_{20}H_{20}(OC_2H_3O)_7O_4$, weisse Nadeln.

Myron-
säure.

Myronsäure: $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$.

Dieses merkwürdige Glykosid ist in den schwarzen Senfsamen enthalten und zwar an Kalium gebunden. Man erhält es daraus, indem man dieselben mit Weingeist zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser extrahirt, den Auszug unter Zusatz von kohlen-saurem Baryum eindampft, und den Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt; die weingeistige Lösung zur Krystallisation gebracht, liefert myronsaures Kalium: $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}$, in kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser sehr leicht, schwierig in Alkohol und gar nicht in Aether löslich sind. Aus dem Kaliumsalz durch Weinsäure abgeschieden, zersetzt sich die Myronsäure sehr leicht; sie ist daher im freien Zustande wenig bekannt.

Die wässerige Lösung des myronsauren Kaliums mit Myrosin, einem in den Senfsamen enthaltenen, dem Emulsin ähnlichen Fermente, oder mit einem wässerigen Auszuge der weissen Senfsamen zusammengekocht, entwickelt sofort ätherischen Senföl. Das myronsaure Kalium spaltet sich in Senföl, Traubenzucker und saures schwefelsaures Kalium:



Es sind demnach in dem myronsauren Kalium diese drei Atomgruppen ihren Elementen nach enthalten, und in der That lassen sie sich, entweder wie bei der Gährung alle drei von einander trennen, oder es bleiben noch zwei vereinigt.

Barytwasser z. B. fällt aus dem myronsauren Kalium einen Theil der Schwefelsäure, ohne dass Senföl entsteht: dieses bleibt mit dem Zucker verbunden in Lösung. Versetzt man dagegen eine Auflösung von myronsaurem Kalium mit salpetersaurem Silber, so erhält man einen Niederschlag: $C_4H_5NAg_2S_2O_4 = C_4H_5NS + Ag_2SO_4$, welcher demnach Senföl und schwefelsaures Silber enthält, während Zucker in Lösung bleibt. Dieser Niederschlag entwickelt in der That schon bei geringem Erwärmen Senföl. Behandelt man ihn mit Schwefelwasserstoff, so zerfällt er in Allylcyanid, Schwefelsilber und freie Schwefelsäure:



Ein ähnliches Glykosid: Sinalbin: $C_{39}H_{44}N_2S_2O_{16}$? ist im weissen Senf enthalten.

Indican.

Indican: $C_{26}H_{31}NO_{17}$?

ist in allen Pflanzen, welche Indigo liefern, enthalten, aber auch ein, wenn gleich nicht constanter Bestandtheil des menschlichen und des Pferde- und Hundeharns. Aus den Indigopflanzen durch Alkohol ausgezogen, ein hellbrauner, bitterschmeckender Syrup, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich das Indican

in Indigblau und einen unkrystallisirbaren süßschmeckenden Körper: Indigglucin.

Chitin: $C_9 H_{15} N O_6$.

Chitin.

Dieser merkwürdige Stoff bildet das Skelett und den Panzer der Gliederthiere (*Articulaten*). Es findet sich in den Flügeldecken der Käfer, in den Panzern der Crustaceen, in den Bedeckungen der Spinnen; bildet aber nicht bloss das äussere Gerüste, sondern dringt auch in die inneren Organe, in die Tracheen, in den Darmcanal und daher geschieht es, dass durch die Reindarstellung dieses Stoffes nicht selten die Form der Thiere, oder einzelner Organe derselben ganz gut erhalten bleibt.

Das Chitin ist ein weisser, amorpher, durchscheinender Körper, welcher in der Regel die Form des Gewebes zeigt, aus welchem er dargestellt wurde. Es ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Alkalien, in Aether, Weingeist und verdünnten Mineralsäuren. Längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht liefert es Ammoniak und Traubenzucker; da es wahrscheinlich ist, dass das Ammoniak dabei nur als secundäres Zersetzungsproduct eines stickstoffhaltigen Körpers auftritt, so muss das Chitin zu den Glykosiden gezählt werden.

Am besten stellt man es aus den Flügeldecken der Maikäfer dar, indem man dieselben successive mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Kalilauge erschöpft.

Cerebrin: $C_{17} H_{33} N O_3$,

Cerebrin.

ist ein Bestandtheil des Gehirns und wird daraus erhalten, indem man Gehirn mit Barytwasser zu einem dünnen Brei zerreibt, zum Kochen erhitzt, und das sich ausscheidende Coagulum mit siedendem Alkohol behandelt. Ein beim Erkalten der alkoholischen Lösung sich ausscheidendes Gemenge von Cerebrin und Cholesterin giebt an Aether Cholesterin ab, während Cerebrin ungelöst bleibt. Sehr leichtes, lockeres, weisses Pulver, geschmack- und geruchlos, in Wasser wie Stärke aufquellend, aber unlöslich darin, löslich aber in kochendem Weingeist, sich schon bei 80° partiell zersetzend. Mit verdünnten Säuren behandelt, spaltet es sich in Zucker und nicht weiter untersuchte andere Körper.

Achter Abschnitt.

Krystallisirbare Bitterstoffe, Pigmente und ähnliche stickstofffreie indifferente Verbindungen.

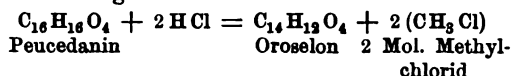
Ternär zusammengesetzte, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende, krystallisirbare indifferente organische Verbindungen, theilweise von bitterem Geschmack und giftig, theilweise den Färbematerialien eigenthümliche Pigmente. Zu den aromatischen Verbindungen stehen viele davon jedenfalls in naher Beziehung, ja einige müssen geradezu als esterartige Derivate des Phloroglucins, Oroselons und Resorcins angesprochen werden. Doch ist ihre Constitution nicht genau genug erforscht, um sie ins System einreihen zu können.

1. **Athamantin:** $C_{24}H_{30}O_7$. Ist in der Wurzel und den Samen von *Athamanta Oreoselinum* enthalten, und wird daraus durch Extraction mit Aether als ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Es bildet wawellitförmige Krystallgruppen, schmilzt bei $79^{\circ}C$. und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen für sich wird es zersetzt. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es in Valerylchlorid und Oroselon, wahrscheinlich nach der Gleichung:



2. **Peucedanin. Imperatorin:** $C_{16}H_{16}O_4$. Wird aus alter Wurzel von *Peucedanum officinale* und *Imperatoria Ostruthium* durch Extraction mit Alkohol gewonnen. Kleine, farblose, bei $75^{\circ}C$. schmelzende concentrisch gruppirte Nadeln, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung liefert es Oroselon und Ameisensäure, mit

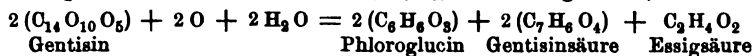
Kali geschmolzen Oroselon, Resorcin und Essigsäure, mit rauchender Salzsäure behandelt Oroselon und Methylchlorid. Letzterer Vorgang verläuft nach der Gleichung:



Verdünte Schwefelsäure verwandelt das Peucedanin ebenfalls in Oroselon; Salpetersäure in Nitropeucedanin, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}(\text{NO}_2)\text{O}_4$, und Trinitroresorcin. Das Peucedanin kann nach seinem Verhalten als Dimethyloroselon, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{CH}_3)_2\text{O}_4$, betrachtet werden.

Oroselon: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Dieses Spaltungsproduct des Athamantins Oroselon. und Peucedanins stellt atlasglänzende, farblose, feine Nadeln dar, ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem, leicht löslich in Aether und Benzol, und in erwärmten verdünnten Alkalien; die alkalischen Lösungen reduciren die Fehling'sche Lösung beim Kochen. Schmilzt bei 177° und ist nur sehr vorsichtig im Wasserstoffstrome erhitzt sublimirbar. Liefert mit Acetylchlorid erwärmt Monoacetyl-Oroselon, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}_4$, mit Valerylchlorid Monovaleryl-Oroselon, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O})\text{O}_4$, isomer dem Aethamantin, und mit Kali geschmolzen Resorcin und Essigsäure.

Gentisin (Gentianin): $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Bestandtheil der Wurzel von Gentisin. *Gentiana lutea* und daraus durch Extraction der vorher mit kaltem Wasser behandelten Wurzel mit Alkohol und weitere umständliche Reinigungsprocesse erhalten. Blassgelbe, seideglänzende Nadeln ohne Geschmack, über 250° erhitzt, theilweise unzersetzt sublimirend, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol, in Aether und Benzol, in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich. Verhält sich wie eine schwache Säure und geht mit Alkalien Verbindungen ein, die schon durch Kohlensäure zersetzt werden. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Phloroglucin, Gentisinsäure, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, und Essigsäure, vielleicht:



Liefert mit Acetylchlorid ein Discetylderivat, $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_5$.

Gentisinsäure: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ (isomer mit Protocatechusäure, Dioxysäure. Gentisinsäure. benzoësäure, Oxysalicylsäure und Hypogallussäure). Lange Nadeln, oder dickere prismatische Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich, zerfließlich in Aether, unlöslich in Benzol. In ihrer wässrigen Lösung erzeugt Eisenchlorid kornblumenblaue Färbung; alkalische Lösungen der Luft ausgesetzt, färben sich feuerroth. Schmilzt bei 197° ; über ihren Schmelzpunkt erhitzt, verwandelt sie sich unter Abgabe von Kohlensäure in Hydrochinon.

Umbelliferon: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$. Dieser dem Chinon isomere Körper ent- Umbelli-
feron. steht bei der trockenen Destillation zahlreicher Harze aus der Familie der Umbelliferen, namentlich auch des Galbanums, sowie bei der trockene-

668 Indifferente stickstofffreie Verbind. zweifelhafter Constitution.

nen Destillation des eingedampften alkoholischen Extracts der Seidelbastrinde. Grosse, farblose, rhombische Prismen, leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung zeigt ähnlich dem Aesculin in ausgezeichnetem Grade die Erscheinung der Fluorescenz. Das Umbelliferon ist geschmacklos, schmilzt erst bei 240° C., sublimirt aber schon vor dem Schmelzen. Es reducirt die Oxyde edler Metalle, nicht aber Kupferoxyd. Mit Aetzkali geschmolzen liefert es Resorcin, mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung behandelt Umbellsäure. Es steht jedenfalls zu den aromatischen Verbindungen in nächster Beziehung.

Chrysin. **Chrysin:** $C_{15}H_{10}O_4$, in den Pappelknospen (*oculi Populi*) enthalten und daraus auf ziemlich umständliche Weise gewonnen. Hellgelbe, dünne, glänzende Tafeln, bei 275° schmelzend, stärker erhitzt, sublimirend unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich. Von Derivaten sind Dibromchrysin, $C_{15}H_8Br_2O_4$, Dijodchrysin, $C_{15}H_8J_2O_4$, Dichlorchrysin, $C_{15}H_8Cl_2O_4$, und Dinitrochrysin, $C_{15}H_8(NO_2)_2O_4$, dargestellt. Mit concentrirter Kalilösung längere Zeit gekocht, spaltet es sich in Acetophenon (Phenylmethylketon), Benzoësäure, Phloroglucin und Essigsäure. Nach diesem Verhalten ist es als ein Phloroglucin zu betrachten, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Benzoyl, und 1 At. Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist, während eine Hydroxylgruppe des Phloroglucins als Wasser ausgetreten ist.

Tectochrysin. **Tectochrysin:** $C_{16}H_{12}O_4$, dem Chrysin homolog, und neben diesem in den Pappelknospen vorkommend, krystallisirt in grossen, schwefelgelben Krystallen des monoklinen Systems, welche bei 163° schmelzen. Zerfällt längere Zeit mit Alkalien gekocht in Acetophenon, Benzoësäure, Essigsäure und einen orcinähnlichen Körper.

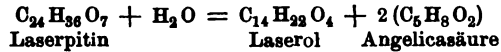
Ostruthin. **Ostruthin:** $C_{14}H_{17}O_2$, statt des Imperatorins in der jungen Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* enthalten, und daraus durch Extraction der zerkleinerten Wurzeln mit Alkohol bei 40 bis 50° , Behandlung des alkoholischen eingedampften Extractes mit Aether und Ligroin (Petroleumäther) erhalten. Weisse, seideglänzende haarfeine Nadeln, oder aus ätherischer Lösung durch freiwillige Verdunstung sich ausscheidend, grosse, glasglänzende, durchsichtige, gelbliche trikline Krystalle, geruch- und geschmacklos, bei 115° schmelzend, bei 91° erstarrend, nichtflüchtig, unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die verdünnten weingeistigen Lösungen fluoresciren prachtvoll himmelblau. Leicht löslich auch in verdünnten Alkalien, aber aus diesen Lösungen schon durch Kohlensäure gefällt.

Scoparin. **Scoparin:** $C_{21}H_{22}O_{10}$. Zugleich mit Spartein, einem Alkaloide in *Spartium scoparium* enthalten. Kleine sternförmig gruppirte Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Von Alkalien wird es mit gelbgrüner Farbe

gelöst. Mit Kalihydrat verschmolzen, liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure.

Laserpitin: $C_{24}H_{36}O_7$. Ist in der Wurzel von *Laserpitium latifolium* enthalten, und wird daraus durch Weingeist ausgezogen. Laserpitin.

Farblose, geruch- und geschmacklose rhombische Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, sowie in Chloroform. Sie schmelzen bei 114° und sublimiren, stärker erhitzt, unzersetzt. Bei der Behandlung mit Kalihydrat zerfällt es in Angelicasäure und einen harzartigen Körper von pfefferartigem Geruch (Laserol) nach der Gleichung:



Aloin: $C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Ist der wirksame Bestandtheil der Aloë, des eingedickten und als Arzneimittel angewendeten Saftes mehrerer Aloëarten (*Aloë spicata* und *Aloë Barbadosis*). Die geschätzteste Sorte ist die *Aloë lucida* s. *Capensis*. Sie kommt in röthlich-braunen, glänzenden Säulen von eigenthümlichem Geruch und widrig bitterem Geschmack in den Handel. Durch Extraction mit Wasser und Eindampfen im luftleeren Raum erhält man daraus das Aloin. Aloin.

Das Aloin bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, die in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind, anfangs süßlich, dann bitter schmecken, bei $100^{\circ}C$. ihr Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und bei höherer Temperatur zersetzt werden. Auch durch Kochen mit Säuren und Alkalien zersetzt sich das Aloin unter Bildung harzartiger Producte. Mit Brom verbindet es sich zu einem in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, dem Tribromaloin: $C_{17}H_{15}Br_3O_7$. Mit Salpetersäure behandelt, geht das Aloin in Aloëtinsäure: $C_7H_2(NO_2)_3O$, ein orangefarbenes Pulver, dann in Chrysamminsäure (S. 630) über. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Alorcinsäure: $C_9H_{10}O_3 + H_2O$ (vgl. S. 572).

Pikrotoxin: $C_{12}H_{14}O_5$. Dieser in den sogenannten Kokkelkörnern: den Früchten von *Menispermum Cocculus*, vorkommende Bitterstoff wird daraus durch kochenden Alkohol, oder durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Farblose, glänzende Blättchen, die einen unerträglich bitteren Geschmack besitzen und in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. Die Lösungen reduciren alkalische Kupferoxydlösungen. Das Pikrotoxin ist äusserst giftig und wirkt schon in kleiner Dosis Schwindel erregend. Es ist der wirksame Bestandtheil der Kokkelskörner. Pikrotoxin.
ist sehr giftig.

Cascarillin: $C_{12}H_{18}O_4$. In der *Cortex Cascarillae* und dem daraus bereiteten Extract enthalten. Kleine farblose Prismen von intensiv bitterem Geschmack, bei 205° schmelzend, schwerlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und Aether. In concentrirter Schwefelsäure zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löslich, aus welcher Wasser grüne Flocken fällen. Nichtflüchtig. Cascarillin.

670 Indifferente stickstofffreie Verbind. zweifelhafter Constitution.

Santonin
ist der
wirksame
Bestand-
theil des
Wurm-
samens.

Santonin: $C_{15}H_{18}O_3$. Ist im Wurmsamen: den Blumenköpfen von *Artemisia santonica* s. *Vahlia*, dessen wirksamer Bestandtheil das Santonin ist, enthalten. Man gewinnt es daraus, indem man den Wurmsamen mit Kalkmilch auskocht und den Auszug durch Salzsäure fällt. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Prismen, die farb- und geruchlos sind und schwach bitter schmecken und sich am Lichte rasch gelb färben, wobei sie nicht selten zerspringen. Die Krystalle erleiden dabei weder eine Gewichtsveränderung, noch eine Aenderung der Zusammensetzung. Das Santonin schmilzt bei $168^{\circ}C$. und erstarrt krystallinisch; wird es plötzlich abgekühlt, so erstarrt es amorph. Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Farbe einer alkoholischen Kalilösung ist vorübergehend carminroth. In alkoholischer Lösung dem directen Sonnenlichte ausgesetzt geht es unter Bildung von Ameisensäure und anderer Producte in Photosantonin, $C_{23}H_{34}O_6$, über, welches in farblosen, bei 64 bis 65° schmelzenden Blättern krystallisirt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Santonin Santanol, $C_{15}H_{18}O$, welches in Nadeln krystallisirt, bei 135° schmilzt und das allgemeine Verhalten eines Phenols zeigt.

Santonin-
säure.

In Alkalien löst sich das Santonin zu Salzen der Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, auf, welche einbasisch ist und deren Salze krystallisirbar sind. Die freie Säure stellt weisse lichtbeständige, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, in Alkohol sehr leicht lösliche Krystalle dar, welche bis auf 120° erhitzt, in Santonin und Wasser zerfallen. Wird santoninsaures Baryum längere Zeit mit Barythydrat gekocht, so verwandelt es sich in das Baryumsalz der isomeren Santonsäure, welche in grossen, rhombischen Krystallen krystallisirt und sich von der Santoninsäure durch ihre weit grössere Beständigkeit unterscheidet. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 161 bis 163° und lässt sich durch Kochen mit Wasser nicht in Santonin zurückverwandeln. Behandelt man sie aber mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor, so geht sie in das dem Santonin wahrscheinlich isomere Metasantonin über: farblose, bei 160.5° schmelzende, bei 238 bis 240° ohne Zersetzung sublimirbare Nadeln, löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Columbin.

Columbin: $C_{21}H_{22}O_7$, neben Berberin in der Columbowurzel (von *Cocculus palmatus*) enthalten. Farblose, bitter schmeckende Krystalle.

Quassiin.

Quassiin: $C_{10}H_{12}O_3$, der bittere Bestandtheil in dem Holze von *Quassia amara* und *excelsa*. Intensiv bitter schmeckende, farblose Krystallblättchen, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und leicht schmelzbar.

Smilacin.

Smilacin: $C_{18}H_{30}O_6$, in der Sassaparille (der Wurzel verschiedener Smilaxarten) enthalten. Feine, farblose Prismen, in kochendem Wasser zu einer schäumenden Flüssigkeit löslich, leicht löslich in kochendem Alkohol und in Aether.

Helenin: $C_{12}H_{16}O_2$, Bestandtheil der Wurzel von *Inula Helenium*. Helenin.
Durch Extraction der Wurzel werden Krystalle erhalten, welche ein Gemenge von Alantcampher (vgl. S. 650) und Helenin sind; durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, worin ersterer leichter löslich in den Mutterlaugen bleibt, wird es von ihm getrennt. Farblose, bei 109 bis 111° schmelzende Nadeln, geruchlos, indifferent, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, nichtflüchtig.

Cantharidin: $C_5H_6O_2$? Das Cantharidin findet sich in verschiedenen Insecten der Gattung *Lytta*, insbesondere aber in den spanischen Fliegen oder *Canthariden* (*Meloë vesicatorius*), deren wirksamen, blasenziehenden Bestandtheil es darstellt. Aus den Canthariden durch Weingeist oder Aether ausgezogen, krystallisirt es nach dem Verdunsten der Lösung in farb- und geruchlosen kleinen Tafeln, die bei 210° C. schmelzen und in Nadeln sublimiren. In Wasser und kaltem Weingeist löst es sich nicht, wohl aber in kochendem Alkohol und in Aether. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Zersetzung löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. In Alkalien löst es sich ebenfalls auf. Innerlich wirkt es als heftiges Gift, bewirkt Magenentzündung und wirkt ausserdem sehr reizend auf das Harn- und Geschlechtesystem; äusserlich, auf die Haut gebracht, zieht es Blasen. (Daher die Anwendung der Canthariden als *Emplastrum*, *Tinctura Cantharidum* etc. als *Vesicans*.)

Cantharidin

ist der wirksame Bestandtheil der Canthariden.

Maclurin: $C_{13}H_{10}O_6$, ist im Gelbholze (von *Maclura tinctoria*) enthalten und stellt ein gelbliches, krystallinisches, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Pulver dar. Bei der trockenen Destillation liefert es Brenzkatechin. Eisenoxydsalze färbt es schwarzblau. Beim Schmelzen mit Aetzkali spaltet es sich in Phloroglucin und Protocatechusäure.

Maclurin.

Munjistin: $C_{16}H_{12}O_6$, ist neben Purpurin (S. 630) im ostindischen Krapp enthalten. Krystallisirt in gelben Tafeln, welche in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind, und löst sich in Alkalien mit carmoisinrother Farbe. Ist möglicher Weise ein Anthracenderivat. Es kann als Färbematerial benutzt werden. Färbt mit Alaun gebeizte Zeuge orangeroth, mit Eisensalzen gebeizte rothbraun.

Munjistin.

Brasilin: $C_{22}H_{18}O_7$, leicht aus den braunrothen Krusten dargestellt, welche sich aus dem käuflichen Brasilienholzextract absetzen, und zwar durch Extraction mit verdünnter Salzsäure, mit sehr schwachem Weingeist, oder auch mit siedendem Wasser. Farblose oder schwach gelbliche Krystalle, in verdünnter Natronlauge mit prachtvoller Carminfarbe löslich. Liefert bei der trockenen Destillation reichliche Mengen von Resorcin.

Hämatoxylin: $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$, ist im Campeschenholze (Blauholze) von *Haematoxylon Campechianum* enthalten, und wird daraus am

Hämatoxylin.

672 Indifferente stickstofffreie Verbind. zweifelhafter Constitution.

Besten durch Aether ausgezogen. Durchsichtige, glänzende, strohgelbe Säulen von süßem Geschmack, in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in kochendem, und in Alkohol und Aether. Mit Acetylchlorid liefert es Hexacetyl-Hämatoxylin, $C_{16}H_8(C_2H_3O)_6O_6$, seideglänzende, farblose Krystallbüschel.

Dieses geht an ammoniakhaltiger Luft in den Farbstoff Hämatein über.

Die wässrige Lösung wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert; aber bei der Gegenwart der geringsten Menge Ammoniak wird sie roth, indem das Hämatoxylin dabei in die Ammoniakverbindung des Hämateins übergeht. Das Hämatein-Ammoniak, $C_{16}H_{12}O_6, 2NH_3$, stellt violett gefärbte mikroskopische Krystalle dar, die sich in Wasser mit purpurrother Farbe lösen. Die Lösung giebt mit Metalloxyden blaue und violette Lacke.

Wegen seines Verhaltens zu Ammoniak wird das Hämatoxylin als empfindliches Reagens auf Ammoniak angewendet.

Hämatein.

Hämatein: $C_{16}H_{12}O_6$. Aus dem Hämatein-Ammoniak, der Verbindung, die sich bei Einwirkung ammoniakhaltiger Luft auf Hämatoxylin bildet, erhält man das Hämatein durch Kochen der Lösung mit Essigsäure, wobei es sich als braunrother voluminöser Niederschlag ausscheidet, der beim Trocknen eine grüne Farbe mit metallischem Reflex annimmt, aber zerrieben ein rothes Pulver giebt. Das Hämatein ist in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich.

Euxanthinsäure, Euxanthon und Euxanthonsäure.

Euxanthinsäure: $C_{19}H_{16}O_{10}$. Unter dem Namen Purree kommt aus Indien und China ein gelber Farbstoff in den Handel, dessen Abstammung noch nicht mit Sicherheit bekannt ist. Das Purree aber besteht im Wesentlichen aus dem Magnesiumsalz der Euxanthinsäure. Die Säure selbst krystallisirt in gelben Prismen, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Basen zu gelbgefärbten Salzen. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und liefert als Hauptzersetzungsproduct Euxanthon: $C_{13}H_8O_4$, gelbe Prismen. Durch Salpetersäure wird sie in Trinitroresorcin (S. 501) verwandelt. Das Euxanthon giebt mit Aetzkali geschmolzen, zunächst Euxanthonsäure: $C_{13}H_{10}O_5$, bei höherer Temperatur Hydrochinon.

Santalin.

Santalin: $C_{15}H_{14}O_5$. Bestandtheil des Sandelholzes (von *Pterocarpus santalinus*), welches zum Färben und als Zahnpulver häufig gebraucht wird; wird daraus durch Extraction des Holzes mit Weingeist, Fällen des Auszuges mit Bleizucker, und Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelsäure und Alkohol gewonnen. Das Santalin stellt schön rothe mikroskopische Krystalle dar, die in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure sind. Die alkalischen Lösungen haben eine violette Farbe und geben mit Chlorcalcium einen violetten Lack. Auch mit Bleioxyd ist das Santalin verbindbar.

Carthamin.

Carthamin: $C_{14}H_{16}O_7$, ist der rothe Farbstoff des Safflorgelbes: der getrockneten Blumenblätter von *Carthamus tinctorius*. Wird aus dem

mit Wasser erschöpften Safflor durch Soda ausgezogen; die Sodalösung wird mit Essigsäure neutralisirt, und dann durch Einlegen von Baumwolle das Carthamin darauf niedergeschlagen. Der Wolle entzieht man es abermals durch Sodalösung, und fällt es aus der Lösung durch Citronensäure. Nach dem Trocknen metallisch glänzendes, in dünnen Schichten purpurrothes Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalien mit gelbrother Farbe. In diesen Lösungen sehr rasch veränderlich. Liefert mit Kalihydrat verschmolzen Paraoxybenzoësäure und Oxalsäure.

Die flüssige Schminke (*rouge vert*) und die rothen Schminkeblätter (*rouge en feuille*) enthalten hauptsächlich Carthamin.

Carotin: $C_{18}H_{24}O$. Ist in kleinen Krystallen in den Zellen der gelben Rüben abgelagert. Durch Weingeist ausgezogen und umkrystallisirt, stellt es kleine rothbraune Würfel dar, von veilchenartigem Geruch, bei 168° schmelzend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol. Ausserdem enthalten die gelben Rüben noch Hydrocarotin: $C_{18}H_{30}O$, grosse, rhombische, in Aether lösliche, bei 126° schmelzende Tafeln. Letzteres ist auch aus der Wurzel von *Angelica archangelica* dargestellt (Angelicin).

Chlorophyll. Blattgrün. Unter dieser Benennung versteht man den verbreitetsten Farbstoff des Pflanzenreichs, den grünen Farbstoff der Blätter und aller grünen Pflanzentheile überhaupt. Derselbe ist innerhalb der Zellen, in Gestalt der sogenannten Chlorophyllkörner abgelagert. Durch Alkohol und Aether wird er den grünen Pflanzentheilen entzogen. Die so erhaltenen Lösungen erscheinen bei durchfallendem Lichte grün, bei reflectirtem roth, fluoresciren sehr stark, und geben vor den Spalt des Spectroskops gebracht, bei mässiger Concentration vier Absorptionsstufen im Roth, im Orange, im Gelb und im Grün, von welchen der zwischen B und C der stärkste ist. Bei sehr verdünnten Lösungen zeigen sich im Blau bis Violett drei Absorptionsstreifen zwischen F und G. Auch Salzsäure entzieht den grünen Pflanzentheilen einen grünen Farbstoff.

Durch das Sonnenlicht werden die Lösungen des Chlorophylls gelb gefärbt, ebenso wird seine salzsaure Lösung durch metallisches Zink verändert; nimmt man jedoch das metallische Zink heraus, und dampft die Lösung ab, so färbt sie sich wieder grün. Durch Salpetersäure wird Chlorophyll ebenfalls entfärbt. Schüttelt man eine alkoholische Chlorophylllösung mit käuflichem (toluolhaltigem) Benzol, so löst sich in letzterem ein grüner Farbstoff auf, der einen Stich ins Blaue zeigt, während im Alkohol ein goldgelber Farbstoff gelöst bleibt. Die Spectra dieser beiden Pigmente ergeben, dass das Chlorophyllspectrum eine Combination der Spectra des blaugrünen und des gelben Farbstoffs darstellt, und demnach das Chlorophyll ein Gemenge von mindestens zwei Farbstoffen ist, einem blaugrünen und einem gelben, von welchem letzterer mit dem in

674 Indifferente stickstofffreie Verbind. zweifelhafter Constitution.

etiolirten Pflanzen enthaltenen Leucophyll, und dem in Blumen und Früchten enthaltenen Anthoxanthin identisch zu sein scheint. Auch durch concentrirte Salzsäure und Aether wird das Chlorophyll in einen gelben in den Aether übergehenden, und einen blauen von der Salzsäure aufgenommenen Farbstoff zerlegt. Werden beide Farbstoffe wieder zusammen in Alkohol gelöst, so erhält man wieder eine grüne Lösung.

Curcumin

Curcumin: $C_{10}H_{10}O_3$. Die Wurzel von *Curcuma longa* und *Curcuma rotunda* giebt an Aether und Benzol einen gelbrothen Farbstoff: das Curcumin, ab. Dasselbe krystallisirt in orangegelben orthorhombischen Prismen, von schwach vanilleartigem Geruch, schmilzt bei 165° und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether, ziemlich schwierig in Schwefelkohlenstoff und Benzol in der Wärme. In kaustischen und kohlen-sauren Alkalien löst es sich mit braunrother Farbe. Säuren fällen aus diesen Lösungen das Curcumin als gelbes Pulver. Auch durch Borsäure geht die Farbe des Curcumins in Braunroth über und diese Färbung verschwindet durch verdünnte Säuren nicht, während die durch kaustische und kohlen-saure Alkalien hervorgerufene braune Färbung durch verdünnte Säuren wieder aufgehoben wird. Taucht man gelbes Curcumapapier in eine Borsäurelösung, so nimmt es nach dem Trocknen eine orangerothe Färbung an; taucht man es dann in eine alkalische Lösung, so färbt es sich schön blau. Auf diese Eigenschaften gründet sich die Anwendung der Curcuma zu Reagenspapieren (Curcumapapier), die man durch Eintauchen ungeleimten Papieres in einen weingeistigen Auszug der Curcuma und Trocknen erhält, und zur Constatirung alkalischer Reaction, sowie der Borsäure, in bekannter Weise anwendet.

dient zur
Bereitung
des Curcu-
mapapieres.

Neunter Abschnitt.

H a r z e.

Mit dem Namen Harze bezeichnet man gewisse organische aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Stoffe, welche zu den allgem reinsten Pflanzenbestandtheilen gehören, und meist gleichzeitig mit ätherischen Oelen in eigenen Behältern, den sogenannten Harzgängen, enthalten sind. Einige davon schwitzen zu gewissen Zeiten von selbst aus den Pflanzen aus, andere werden durch gemachte Einschnitte entleert. So wie sie in den Pflanzen vorkommen, sind sie keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge mehrerer. Ihre allgemeinen Charaktere sind folgende:

Die Harze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest oder festweich, zuweilen farblos und durchscheinend bis durchsichtig, meist aber gefärbt. Einige sind geruchlos, andere haben einen aromatischen Geruch, der von beigemengtem ätherischem Oele herrührt. Die rohen Harze sind niemals krystallisirt, sondern amorph, von muscheligem Bruch und gewöhnlich spröde. In vollkommen gereinigtem Zustande können aber einige auch krystallisirt erhalten werden. In der Wärme sind sie meist leicht schmelzbar, können aber nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Sie sind brennbar und brennen mit leuchtender russender Flamme. In Wasser sind sie unlöslich, löslich aber in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Doch ist ihre Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln eine sehr verschiedene. Die Harze sind, wie dies aus der Physik bekannt ist, Nichtleiter der Elektrizität und werden beim Reiben positiv elektrisch.

Im Allgemeinen sind sie kohlenstoffreich und sauerstoffarm. Ihrem chemischen Charakter nach verhalten sie sich wie schwache Säuren; ihre Auflösungen röthen häufig Lackmus und treiben zuweilen beim Kochen

Allgemeint
Charakter.

aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. In kaustischen Alkalien lösen sie sich auf, indem sie sich damit zu den sogenannten Harzseifen verbinden. Diese Lösungen schäumen in der That wie Seifenwasser und werden durch Säuren unter Abscheidung des Harzes zersetzt.

Jedes natürlich vorkommende Harz besteht, abgesehen von seinem etwaigen Gehalte an ätherischem Oel, aus mehreren Harzen, die jedoch gewöhnlich nur schwer vollständig getrennt werden können. Man pflegt die einzelnen Bestandtheile eines Harzgemenges durch die Buchstaben des griechischen Alphabetes zu unterscheiden (Alpha-, Beta-, Gammaharz etc.). Im Allgemeinen sind aber unsere Kenntnisse über die Harze noch ziemlich mangelhaft, was bei dem Charakter derselben nicht Wunder nehmen kann.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefern einige Nitrosäuren, andere Gemenge von Camphor- und Camphoronsäure (Camphresinsäure). Bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali geben sie aromatische Verbindungen, so: Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin, Phloroglucin, Orcin und Resorcin.

Eintheilung
der Harze.

Eintheilung der Harze. Man theilt die Harze gewöhnlich ein in: Hartharze, Weichharze oder Balsame, und Schleim- oder Gummiharze.

Die Hartharze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, hart und spröde, lassen sich leicht pulvern, und enthalten wenig oder gar kein ätherisches Oel.

Die Weichharze oder Balsame sind weich, knetbar, zuweilen sogar halb-flüssig (Balsame); sie stellen Auflösungen von Harzen in ätherischem Oel, oder Gemenge von ätherischem Oel und Harz dar. Bei dem Stehen an der Luft verändern sie sich dadurch, dass das ätherische Oel eine Oxydation erleidet. Sie werden dann mehr oder weniger hart und können in eigentliche Hartharze übergehen.

Die Gummi- oder Schleimharze sind Gemenge von Pflanzenschleim, Harz und ätherischen Oelen, und werden durch Eintrocknen des freiwillig, oder nach Einschnitten ausfließenden Milchsaftes verschiedener Pflanzen gewonnen. Mit Wasser zusammengerieben, geben sie eine trübe, milchige Flüssigkeit und lösen sich in Alkohol nur zum Theil. Sie finden namentlich in der Medicin Anwendung. Ihre pharmaceutische Bezeichnung ist *Gummi-Resinae*.

Gewinnung.

Gewinnung und Reinigung der Harze. Einige Harze gewinnt man durch absichtliche Einschnitte in harzreiche Bäume, andere fließen als Balsame von selbst aus und verdicken allmählich an der Luft; viele aber erhält man durch Auskochen der passend zerkleinerten Pflanzentheile mit Alkohol. Von beigemengten ätherischen Oelen trennt man die Harze durch Destillation mit Wasser, wobei das Oel mit dem Wasser übergeht; von Gummi und Schleim befreit man sie, indem man sie mit Alkohol behandelt, wobei erstere Stoffe ungelöst bleiben, während das Harz sich löst, welches dann aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt wird. Die Harze selbst versucht man gewöhnlich durch die Verschiedenheit ihrer Löslichkeitsverhältnisse in kausti-

schen und kohlen-sauren Alkalien, in kaltem und kochendem Alkohol und in Aether von einander zu trennen.

Anwendung. Die Harze finden eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Medicin und Technik. In technischer Beziehung dienen sie namentlich zur Anwendung. Bereitung der Harzfirnisse: Auflösungen von Harzen in Alkohol (Weingeistfirnisse), Terpentinöl (Terpentinölfirnisse), und fetten trocknenden Oelen (fette Lackfirnisse), die auf zu firnissende Gegenstände aufgestrichen, alsbald zu einer harten glänzenden Decke eintrocknen. Auch zur Bereitung der Harzseifen und gewisser Kitten finden einige Anwendung, während andere als Farbstoffe benutzt werden. Auf die Anwendung der Harze zur Erzeugung von Leuchtgas wurde bereits im ersten Theile a. a. O. hingewiesen. Wir werden, uns an obige Eintheilung haltend, von den Harzen nur die praktisch-wichtigeren beschreiben.

I. Balsame und Weichharze.

Terpentin.

Ursprünglich verstand man unter dem Namen Terpentin das halb- Terpentin. flüssige Harz von *Pistacia Terebinthinus* (cyprischer oder syrischer Terpentin), heutzutage aber versteht man darunter Gemenge von Terpentinöl und Harz, welche durch Einschnitte in die Rinde von mehreren zur Familie der *Coniferen* gehörenden Bäumen gewonnen werden. Von den im Handel vorkommenden Sorten wird der deutsche Terpentin hauptsächlich von *Pinus sylvestris*, der nordamerikanische von *Pinus palustris*, der französische von *Pinus maritima*, der Strassburger von Abiesarten, der venetianische (*Terebinthina veneta*) von *Pinus Larix*, der ungarische von *Pinus Pumilio*, endlich der canadische Balsam von *Abies balsamea* gesammelt. Der Terpentin stellt eine mehr oder weniger klare, durchsichtige, blassgelbe, zähe, klebrige Masse von balsamischem Geruch und scharf bitterem Geschmack dar, die in Weingeist vollkommen löslich ist, und an der Luft sich unter Verharzung des Oels mehr und mehr verdickt. Der gemeine Terpentin von Tannen und Fichten enthält nicht selten geringe Mengen von Ameisen- und Bernsteinsäure. Der ungarische Terpentin liefert bei der Destillation mit Wasser das *Oleum templinum*.

Destillirt man Terpentin mit Wasser, so geht Terpentinöl über und es bleibt der sogenannte gekochte Terpentin (*Terebinthina cocta*) zurück, eine gelbliche, leicht zerreibliche Masse von schwachem Geruch. Destillirt man den Terpentin ohne Zusatz von Wasser, so bleibt das Colophonium oder Geigenharz zurück, dessen Anwendungen bekannt sind. Das Colophonium ist gelblichbraun, durchscheinend, spröde und glänzend, leicht schmelzbar, in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen leicht löslich. Digerirt man es längere Zeit mit Weingeist, so enthält der Weingeist Abiätinsäure: $C_{20}H_{30}O_2$ gelöst, die sich aus kochendem Weingeist beim Verdünnen mit Wasser in Krystallblättchen ausscheidet, welche unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Benzol

Abiätin-
säure und
Pimarsäure.

sind und bei 129° schmelzen. Ihre Salze sind amorph. Eine damit isomere Säure, Pimarsäure, bildet den Hauptbestandtheil des Galipot, des im Handel vorkommenden Harzes von *Pinus maritima*. Sie krystallisirt in harten Krusten, schmilzt bei 149°, ist schwerer löslich wie die Abiätinsäure und geht bei der Destillation in Abiätinsäure über. Ihre Salze krystallisiren zum Theil. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Colophonium Isophtalsäure, Trimellithsäure und schliesslich Terebinsäure.

Das durch Umschmelzen gereinigte Fichtenharz heisst weisses Harz. Durch Wiederholung dieser Operation, wobei sich das Harz allmählich bräunt, erhält man das burgundische Pech (*Pix flava*, Schusterpech).

erubalsam. **Perubalsam.**

Dieser als Gewürz Anwendung findende Balsam stammt von *Myroxylon peruiferum*, einem Baume des südlichen Amerika, und stellt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch dar. Der Perubalsam enthält Zimmtsäure, zimmtsäures Benzyl (Cinnamein), benzoësaures Benzyl und Harze, die nicht näher studirt sind. Zuweilen scheint er auch zimmtsäures Cinnamyl (*Styracina*, S. 561) zu enthalten. Im sogenannten weissen Perubalsam, einer aus Centralamerika stammenden Varietät, wurde ein krystallisirbarer Stoff: Myroxocarpin, $C_{24}H_{36}O_3$, aufgefunden, der durch Verdunsten des alkoholischen Auszuges erhalten wird.

tolu-
alsam. **Tolubalsam.**

Dieser Balsam, von *Myrospermum toluiferum* stammend, ist in frischem Zustande hellgelb und dünnflüssig, wird aber mit der Zeit dunkler und erhärtet zu einer festweichen Masse. Er besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, und giebt bei der Destillation mit Wasser geringe Mengen eines zu den Camphenen zählenden ätherischen Oels, Tolen: $C_{10}H_{16}$. Ausserdem enthält der Tolubalsam freie Zimmtsäure, benzoësaures und zimmtsäures Benzyl und zwei Harze, von denen das eine leicht, das andere schwer in kaltem Alkohol löslich ist. Für sich destillirt liefert er Toluol: C_7H_8 .

torax. **Storax.**

Von *Liquidamber styraciflua* stammend. Braune, dickflüssige Masse von starkem, eigenthümlichem Geruch. Sie enthält Styrol (vgl. S. 529), Styracin (vgl. S. 591), freie Zimmtsäure, Benzylalkohol und nicht näher studirte Harze. Dient zu Ofenlack, Räucherkerzchen u. dergl.

opaiv.-
alsam. **Copaivabalsam.**

Man gewinnt den Copaivabalsam durch Einschnitte aus mehreren in Brasilien wachsenden *Copaifera*-Arten. Er stellt ein dem Terpent in ähnliches, hellgelbes, durchsichtiges Liquidum von dicklicher Consistenz, eigenthümlich balsamischem Geruch und bitterlich-scharfem,

kratzendem Geschmack dar, und ist ein Gemenge eines zu den Camphe-
nen zählenden ätherischen Oels und zweier Harze, von denen eines kry-
stallisirbar ist und sauren Charakter besitzt: Copaiwasäure: $C_{20}H_{30}O_2$. Copaiva-
säure.
Zur Darstellung der Copaiwasäure entfernt man aus dem Copaiwabalsam
das ätherische Oel durch Destillation mit Wasser, und zieht aus dem
Rückstande die Säure durch Steinöl aus, worin das andere Harz unlöslich
ist. Die Copaiwasäure krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, langen
Prismen, die in Alkohol, Aether, vielen Oelen und Ammoniak löslich sind.
Der Copaiwabalsam findet als Heilmittel in der Medicin Anwendung.

II. H a r t h a r z e.

Benzoëharz.

Benzoëha

Wird auf Sumatra, Borneo und Siam aus *Styrax Benzoin* durch
Einschnitte in Rinde und Holz des Baumes gewonnen, und stellt harzartig
glänzende, spröde Massen von gelblichbrauner Farbe dar, welche weiss-
liche, durchscheinende Körner (sogenannte Mandeln) eingesprengt ent-
halten. Der Geruch ist sehr angenehm balsamisch. Neben einer geringen
Menge eines ätherischen Oeles enthält das Benzoëharz Benzoësäure
(daraus schon durch Sublimation darstellbar, S. 547), zuweilen auch freie
Zimmtsäure und drei verschiedene Harze (Alpha-, Beta- und Gamma-
harz). Bei der trockenen Destillation liefert es Benzoësäure und
Phenol, mit Aetzkali geschmolzen Benzoësäure, Paraoxybenzoë-
säure, Protocatechusäure und Brenzkatechin.

Gummilack.

Gummi-
lack.

Dieses Harz fliesst aus mehreren ostindischen Feigenarten (*Ficus*
religiosa und *Indica*) auf den Stich eines Insectes: der Lackschild-
laus (*Coccus Lacca*), aus, welches in die verletzte Stelle seine Eier
legt. Es kommen verschiedene Sorten davon in den Handel. Noch auf
den Zweigen sitzend heisst es im Handel Stocklack, davon abgelöst
Körnerlack, und im gereinigten, geschmolzenen Zustande Schellack.
Die äusseren Eigenschaften dieser verschiedenen Sorten zeigen demgemäss
Verschiedenheiten. Der Schellack bildet spröde, braune, durchscheinende
Stücke, die in der Wärme leicht zu einer dicken Flüssigkeit schmelzen,
und in Weingeist in allen Verhältnissen löslich sind; auch in Essig- und
Salzsäure ist er löslich, aber unvollständig in Aether. In Alkalien ist er
ebenfalls löslich, durch Chlor wird er gebleicht (gebleichter Schellack).
Der Gummilack ist ein Gemenge mehrerer Stoffe. Seine Hauptanwen-
dung (als Schellack) ist die zur Siegelackfabrikation und zur Bereitung
von Firnissen, Kitten und Polituren für Tischler.

Harz von *Ficus rubiginosa*.

Sycoceryl-
alkohol.

Dieses Harz, die Ausschwitzung eines australischen Baumes: *Ficus*
rubiginosa, enthält den Essigsäureester eines dem Benzylalkohol isomeren

Alkohols: des Sycocerylalkohols: $C_{18}H_{30}O$ (vergl. S. 476), ausserdem ein amorphes Harz: das Sycoretin. Beide Bestandtheile lassen sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol von einander trennen.

opal.

Copal.

Der Copal wird in Ost- und Westindien aus verschiedenen *Hymenaea*-Arten gewonnen. Er stellt ein im äusseren Ansehen dem Bernstein ähnliches gelbliches bis bräunliches, durchsichtiges bis durchscheinendes Harz von grossem Glanze und muscheligen Brüche dar, ist geschmack- und geruchlos, spröde und lässt sich leicht pulvern. Zuweilen schliesst er Insecten ein. In Alkohol ist er nur schwierig löslich, in Aether quillt er zuerst auf und löst sich dann. Die aufgequollene Masse mischt sich mit heissem Alkohol (Copalfirniss). Die einzelnen Harze des Copals (es sind drei einigermaßen isolirt) sind noch wenig studirt. Der Copal findet zu Firnissen (zum Lackiren) eine ausgedehnte Anwendung.

dammaraharz.

Dammaraharz.

Stammt von *Dammara Australis*, einer Conifere Neu-Seelands, und von *Dammara Orientalis*. Weisse bis gelbe, dem Copal sehr ähnliche Masse, spröde, von glänzendem Bruch, und beim Schmelzen terpenarartigem Geruche. Enthält mindestens zwei Harze: die in heissem Weingeist lösliche Dammarsäure: weisse krystallinische Körner, und das darin unlösliche Dammaran. Wird zu Firnissen angewendet.

Aehnliche Hartharze sind:

Olibanum.
-
andarac.
ilemi.

Olibanum (Weihrauch), von *Boswellia serrata* und *floribunda*, Bäumen Ostindiens und Abessiniens. Auf Kohlen gestreut oder überhaupt erhitzt, einen balsamischen Geruch verbreitend. Sandarac, von *Thuja articulata*. Aehnlich wie die obigen. Elemiharz, von *Amyris elemifera*. Im frischen Zustande, da es ein zu den Camphenen gehörendes ätherisches Oel (Elemiöl) enthält, weich, wird aber an der Luft bald hart. Von balsamischem Geruch und Geschmack. In heissem Alkohol löslich, beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus (Amyrin). Animeharz, von *Hymenaea Courbaril*. Dem obigen sehr ähnlich.

anime.

Bernstein.

Bernstein.

Der Bernstein ist ein fossiles Harz vorweltlicher Pinienarten und findet sich am häufigsten im Sande und angeschwemmten Lande an der Ostseeküste, wo er durch die Fluthen ausgespült und dann auf der See gefischt, oder auch wohl am Lande gesammelt wird. Er findet sich aber ausserdem ziemlich häufig in Braunkohlenlagern als Begleiter bituminösen Holzes, seltener in Kiesel- und Thonlagern. Häufig hält er Insecten eingeschlossen, von welchen kein einziges unter den lebenden angetroffen wird, doch sind sie denen ähnlich, die jetzt noch auf Nadelhölzern nisten.

Der Bernstein ist hart, spröde, glasglänzend, durchscheinend bis durchsichtig, blassgelb, auch wohl weiss, geschmack- und geruchlos, verbreitet aber beim Schmelzen einen aromatischen Geruch. Beim Reiben wird er stark elektrisch. Er ist schwerer als Wasser (specif. Gewicht

1.065), unlöslich darin, in Alkohol, Aether, den ätherischen und fetten Oelen dagegen theilweise löslich. Wird er geschmolzen, so löst er sich dann in Alkohol und Terpentinöl leicht auf. Der in den Lösungsmitteln unlösliche Theil des Bernsteins wird *Bernsteinbitumen* genannt. Bei der trockenen Destillation liefert er Bernsteinsäure, Bernsteinöl: (*Oleum Succini*), ein Gemenge verschiedener Oele von unangenehm brenzlichem Geruch, Wasser, brennbare Gase, während das sogenannte Bernsteinbitumen zurückbleibt. Mit Salpetersäure behandelt, giebt der Bernstein ein moschusartig riechendes Product (künstlicher Moschus), viel Bernsteinsäure und wie es scheint, auch Camphor (Japan-camphor). Auch beim Erhitzen mit Kalilauge scheint Camphor erzeugt zu werden.

Oleum succini.

Der Bernstein wird zu Schmucksachen gedreht (die grösseren und reineren Stücke), er dient aber ausserdem zur Bereitung des officinellen *Oleum Succini*, zur Bereitung der Bernsteinsäure (kaum mehr) und zu Firnissen.

Guajakharz.

Guajakharz

Dieses Harz stammt von *Guajacum officinale*, einem in Westindien gedeihenden Baume und kommt in grossen, aussen blaugrünen, im Bruche braunen, glänzenden, spröden Massen, oder in runden, tropfenförmigen Kugeln in den Handel. Es hat einen schwachen, aromatischen Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack. Das Guajakharz charakterisirt sich unter Anderem dadurch, dass es sich durch oxydierende Agentien blau färbt. Seine alkoholische Lösung: die Guajactinctur, wird durch Ozon, durch atmosphärische Luft unter der Einwirkung des Lichtes und der Elektrizität, ferner durch Salpetersäure, Superoxyde, die Oxyde der edlen Metalle, durch Chlor, Brom und Jod, endlich auch durch gewisse organische Stoffe, z. B. frische Kartoffeln, gewisse Pilze u. a. m., blau.

Ausser verschiedenen Harzen hat man im Guajak die der Benzoösäure sehr ähnliche krystallisirbare Guajacylsäure: $C_6H_8O_3$, und die ebenfalls krystallisirbare Guajakharzsäure: $C_{24}H_{26}O_4$, aufgefunden. Letztere Säure giebt bei vorsichtiger Destillation Guajacol und Pyroguajacin, beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure. Der trockenen Destillation unterworfen liefert das Guajakharz neben Wasser: Guajacen: C_5H_8O , ein bei $118^\circ C$. siedendes, stark lichtbrechendes Oel von stark aromatischem, betäubendem Geruch, Guajacol und Kreosol (vergl. S. 500 u. 519), endlich

Guajacylsäuren.

Guajakharzsäure.

Guajacen und Pyroguajacin.

Pyroguajacin: $C_{13}H_{22}O_3$. Der Benzoösäure ähnliche, irisirende, in Alkohol lösliche Blättchen, vollkommen indifferent, durch Eisenchlorid grün gefärbt. Mit Aetzkali geschmolzen liefert es Protocatechusäure und eine nicht näher studirte Säure von der Formel $C_9H_{10}O_3$.

Jalappenharz.

Jalappenharz.

Die im Handel vorkommenden Jalappenharze stammen von zwei verschiedenen Species amerikanischer Windenarten, nämlich *Convolvulus*

Schiedeanus und *Convolvulus Orizabensis*. Beide enthalten S. 661 und 662 näher beschriebene Glykoside. Die Jalappenharze finden wegen ihrer purgirenden Eigenschaften arzneiliche Anwendung.

Scammonium.

cammo-
ium.

Das Scammoniumharz soll der an der Luft erhärtete Milchsaft der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* L., einer im Orient heimischen Pflanze, sein. Doch ist seine Abstammung noch nicht sichergestellt. Es ist dem Jalappenharze in seinem Aeusseren und seinem allgemeinen chemischen Verhalten sehr ähnlich und ist, wie letzteres, ein Glykosid. Bei Behandlung mit Säuren oder Barytwasser spaltet es sich in Scammonolsäure und Traubenzucker. Die Spaltungsproducte des Scammoniumharzes sind wahrscheinlich identisch mit denen des Jalappenharzes. Das Scammonium wirkt stark purgirend.

Erwähnenswerth sind ferner:

anthor-
rhoharz.

Xanthorrhöhaharz, Acaroidharz, von *Xanthorrhoea hastilis*, ist wegen der bedeutenden Menge Trinitrophenol, die es bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert, erwähnenswerth. Bei der trockenen Destillation liefert es Phenol. Mit Aetzkali zusammengeschmolzen Paraoxybenzoësäure, Protokatechusäure, Brenzkatechin und Orcin.

rachen-
lut.

Drachenblut, *Sanguis Draconis*, von *Daemonorops Draco* und anderen Palmarten. In Palmblätter gehüllte Stangen, oder in Palmblätter gewickelte olivengrosse rundliche Massen von lebhaft rother Farbe. Mit rother Farbe in Alkohol löslich. Enthält etwas Benzoësäure und giebt bei der Destillation Toluol, Metastyrol, C_8H_8 , und Benzoësäure. Mit Aetzkali geschmolzen giebt es Paraoxybenzoësäure, Protokatechusäure, Benzoësäure und Brenzkatechin. Findet als Färbematerial Anwendung.

loë.

Aloë. Der eingedickte Saft mehrerer Aloëarten. Die geschätzteste Sorte ist die *Aloë lucida s. Capensis*. Kommt in röthlich braunen, glänzenden Stücken von eigenthümlichem Geruch und widrig bitterem Geschmack in den Handel. Es enthält Aloïn (vergl. S. 669) und Aloëresinsäure: $C_{15}H_{16}O_7$. Giebt bei der trockenen Destillation Aloësol: $C_8H_{12}O_3$, und mit Kali oxydirt: Paraoxybenzoësäure und Orcin.

III. Schleimharze. (*Gummi-resinae*.)

Asa foetida.

sa
otida.

Dieses von *Narhex Asa foetida* (Stinkasant) stammende Schleimharz stellt derbe, unregelmässige, röthliche Massen von widrigem, lauchartigem Geruch dar. In der Kälte ist es spröde, in der Wärme zähe und klebrig. Es enthält ein schwefelhaltiges ätherisches Oel, wahrscheinlich eine Allylverbindung, von dem der Geruch des Harzes stammt, Ferulasäure (vergl. S. 579), ein nicht näher studirtes Harz und Gummi. Bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali liefert es Protocatechusäure und Resorcin. Die *Asa foetida* findet als Arzneimittel Anwendung.

Weitere Schleimharze sind:

ummi
mmonia-
um.

Gummi-Resina Ammoniacum, von *Dorema Ammoniacum* (Persien und Armenien). Blassgelbliche, wachsartig glänzende Körner oder derbere Massen.

In der Kälte spröde, in der Wärme weich. Von starkem und unangenehmem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack. Mit Aetzkali verschmolzen giebt es Resorcin.

Gummi-Resina Euphorbium. Der eingetrocknete Milchsafte von *Euphorbia officinarum*. Schmutziggelbe Körner, wachsglänzend, von brennend scharfem Geschmack. Gummi Euphorbium.

Gummi-Resina Galbanum, von *Galbanum officinale*, einer im Orient gedeihenden Pflanze. Durchscheinende Körner, oder bräunlich gelbe, wachstartig glänzende Masse, weich, zähe und klebend, von starkem unangenehmem Geruch. Giebt bei der trockenen Destillation Umbelliferon (s. S. 668) und mit Kali oxydirte Resorcin. Gummi Galbanum.

Gummi-Resina Guttae, von *Stalagmitis Cambogioides* und *Cambogia Gutta* (Ceylon). Der eingetrocknete Milchsafte dieser Pflanzen. Safrangelbe, glänzende Kuchen, unregelmässige Stücke, oder Cylinder. Spröde, mit Wasser gelb abfärbend, von scharfem Geschmack. Lässt sich leicht zu einem schön gelben Pulver zerreiben, und ist in Alkohol und Ammoniak mit rother Farbe löslich. Findet als Malerfarbe und als Purgans Anwendung (giftig). Mit Aetzkali verschmolzen, liefert es Isuvitinsäure, Brenzweinsäure und Phloroglucin. Gummi Guttae.

Gummi-Resina Myrrhae, von *Balsamodendron Myrrha*, einem in Arabien und Abessinien wachsenden Baume. Gelb- bis rothbraune Stücke von balsamischem Geruch. Schmilzt in der Wärme. Besteht aus Harzen, Gummi und ätherischem Oel. Gummi Myrrhae.

Sagapenum, aus dem Milchsafte der in Persien vorkommenden *Ferula persica* gewonnen. Gelbweisse oder braunrothe Körner, oder braune, durchscheinende klebrige Massen von lauchartigem Geruch, von einem ätherischen Oele herrührend; es enthält zwei verschiedene Harze. Liefert mit schmelzendem Aetzkali behandelt, Resorcin. Sagapenum

Opoponax. In der Levante durch Einschnitte in die Wurzel einer Umbellifere: *Pastinacca Opoponax*, gewonnen. Bräunliche, auf dem Bruche wachsglänzende Körner, nach Liebstöckel und Ammoniakgummi riechend, von bitterem, balsamischem Geschmack. Enthält ein bei + 50° schmelzendes Harz, welches von Alkalien mit rother Farbe gelöst wird. Giebt mit Kali verschmolzen Protokatechusäure und Brenzkatechin. Opoponax.

Kautschuk. Federharz, *Gummi elasticum*.

Kautschuk

Unter diesem Namen kommt der eingetrocknete Milchsafte mehrerer in Südamerika und Ostindien wachsender Pflanzen: *Siphonia elastica*, *Ficus elastica* und gewisser *Urceola*- und *Artocarpus*-Arten in den Handel. In dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, erhärtet der Saft und verwandelt sich zuletzt in eine zähe, elastische Masse. Gewöhnlich werden thönerne flaschenförmige Formen damit überzogen und diese dann an der Sonne oder am Feuer getrocknet. Durch den Rauch wird die ursprünglich weisse Masse geschwärzt. Reines Kautschuk dagegen ist farblos und durchsichtig. Das Kautschuk ist geruch- und geschmacklos und, wie auch dem Laien bekannt, von ausgezeichneter Elasticität. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0.92 bis 0.96. In der Kälte ist es hart, in der Wärme aber wird es weich. Ueber 120° C. erhitzt, schmilzt es und bleibt dann Jahre lang weich; bei 200° C. fängt es an sich zu zersetzen; der trockenen

Destillation unterworfen, liefert es mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe (worunter Kautschin: $C_{10}H_{16}$). Entzündet brennt es mit leuchtender Flamme und starker Russbildung. Das Kautschuk klebt leicht aneinander, besonders an frischen Schnittflächen. Unter seinen physikalischen Eigenschaften ist noch hervorzuheben, dass es Nichtleiter der Elektrizität ist und eine eigenthümliche Porosität für gewisse Flüssigkeiten besitzt. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, ebenso in Alkohol; in Aether und Steinöl quillt es auf und löst sich zum Theil. Die besten Lösungsmittel dafür sind: Terpentinöl, Steinkohlentheeröl, Chloroform und Benzol. Von Alkalien und von Chlor wird es nicht angegriffen, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Das Kautschuk enthält keinen Sauerstoff und seine Zusammensetzung soll der Formel C_5H_8 entsprechen. Man erhält es rein, wenn man seine Auflösung in Chloroform durch Alkohol fällt.

vulcanisir-
tes Kaut-
schuk.

Unter vulcanisirtem Kautschuk versteht man Kautschuk, welches mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff behandelt ist. Solches Kautschuk enthält etwa 2 bis 3 Proc. Schwefel, ist in Chloroform und Terpentinöl unlöslich, behält bei jeder Temperatur seine Elasticität bei, gewinnt überhaupt an Elasticität und erweicht in der Wärme weniger leicht.

Ebonit.

Imprägnirt man es mit noch mehr Schwefel, so geht es in eine harte hornartige Masse über (Ebonit, Vulcanit), welche zu Kämmen und dergleichen verarbeitet wird.

Der Milchsaft, aus welchem das Kautschuk gewonnen wird, wird auch als solcher in den Handel gebracht. Man gewinnt daraus Kautschuk, indem man den Saft mit Wasser verdünnt, wobei sich das Kautschuk an der Oberfläche abscheidet. Durch Waschen mit Wasser wird es weiter gereinigt und schliesslich auf porösen Unterlagen getrocknet.

Anwendun-
gen des
Kautschuks.

Die Anwendungen des Kautschuks sind bekannt. Es dient zum Wegwischen der Bleistiftstriche, zu Schuhen, wasserdichten Zeugen (Makintosh), zu Röhren, um luftdichten Verschluss bei chemischen Apparaten zu erzielen, zu Ueberzügen für Telegraphendrähte, in der Chirurgie zu Sonden und Kathetern, zu Kitten für Glas (15 Gran Kautschuk in 4 Loth Chloroform gelöst und mit $2\frac{1}{2}$ Loth Mastix versetzt) und zu ähnlichen Zwecken mehr.

Gutta-
percha.

Gutta-Percha.

Dieser dem Kautschuk sehr ähnliche Stoff wird aus dem Milchsaft eines in Ostindien wachsenden Baumes: der *Isonandra Percha*, aus der Familie der *Sapoteen*, in ganz ähnlicher Weise wie Kautschuk gewonnen. Es besitzt eine braune Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und kaum elastisch, wird aber bei der Temperatur des kochenden Wassers weich, biegsam, elastisch und ist dann leicht zu formen. Gutta-Percha löst sich in denselben Lösungsmitteln auf wie Kautschuk, und wird daraus durch Alkohol und Aether gefällt. Von Flusssäure wird es nicht angegriffen und deshalb werden Gefässe von Gutta-Percha zur Aufbewahrung wässriger Flusssäure angewendet. Es

enthält verschiedene Harze, darunter ein krystallisirbares und kommt in seiner Zusammensetzung dem Kautschuk nahe. Bei der trockenen Destillation giebt es ähnliche Producte wie dieses. Gutta-Percha lässt sich endlich ebenso wie Kautschuk vulcanisiren und findet ähnliche Anwendungen wie dieses. Unter Anderem dient es auch zum Abformen von Holzschnitten.

A n h a n g.

Gallenstoffe.

Die Galle, bekanntlich ein Secret der Leber der höheren Wirbelthiere, ist eine meist dickliche, schleimige, fadenziehende, gelb- bis braungrün gefärbte Flüssigkeit, welche ausser Wasser und den anorganischen Salzen des Blutes die Natriumsalze zweier eigenthümlicher organischer Säuren: der Gallensäuren, Cholesterin, Bilineurin (vergl. S. 258) und eigenthümliche Farbstoffe: Gallenpigmente enthält. Wir handeln diese Stoffe anschliessend an die Harze ab, da sie mit letzteren in mancherlei Beziehung Uebereinstimmung zeigen.

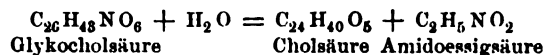
1. Gallensäuren.

Glykocholsäure: $C_{26}H_{43}NO_6$,

Glykocholsäure.

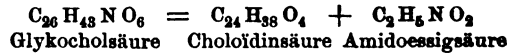
stellt haarfeine, farblose Nadeln dar, die anfangs voluminös, beim Trocknen zusammenschwinden und dann eine papierartige, seidenglänzende Masse bilden. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich, leicht löslich in Alkohol, aber wenig löslich in Aether. Die wässrige Lösung schmeckt süss, hinterher intensiv bitter und röthet Lackmus. Aus den alkoholischen Lösungen krystallisirt sie beim Verdunsten nicht, sondern scheidet sich als harzartige Masse aus. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich sodann. Mit Schwefelsäure und Zucker versetzt, giebt sie eine intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit. Man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart der Galle nachzuweisen. Man versetzt die auf Galle zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Zuckerlösung, hierauf vorsichtig, unter Vermeidung zu starker Erhitzung, mit reiner concentrirter Schwefelsäure.

Kocht man Glykocholsäure längere Zeit mit Barytwasser, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Amidoessigsäure und eine stickstofffreie Säure: Cholsäure:



Sie spaltet sich durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Amidoessigsäure und Cholsäure.

Dieser Vorgang ist vollkommen analog jenem der Spaltung der Hippursäure in Benzoëssäure und Amidoessigsäure, und es ist die Glykocholsäure als Cholamidoglycolsäure aufzufassen, d. h. eine mit Amidoessigsäure gepaarte Cholsäure. Kocht man sie längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so spaltet sie sich in Amidoessigsäure und eine harzartige stickstofffreie Säure, die Choloïdinsäure:



Wird Glykocholsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so scheidet sich ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher amorpher Niederschlag ab: Cholonsäure: $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_5$, eine schwache harzartige Säure.

Die Glykocholsäure ist, wie es scheint, einbasisch und bildet mit Basen neutral reagirende Salze. Die mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die mit schweren Metalloxyden sind meist unlöslich. Sie krystallisiren nicht, wenn man ihre Lösungen eindampft, wohl aber auf Zusatz von Aether.

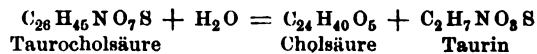
Glykocholsaures Natrium: $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{NaNO}_6$, ist ein Bestandtheil der Galle. Aus alkoholischen Lösungen scheidet es sich auf Zusatz von Aether in grossen, glänzend weissen, gewöhnlich strahlenförmig gruppirten Nadeln ab.

Darstellung. Die Glykocholsäure wird am einfachsten aus Ochsengalle dargestellt, indem man dieselbe im Wasserbade zur Trockne bringt, den Rückstand mit Alkohol extrahirt, den Alkohol abdestillirt, den mit Wasser verdünnten Destillationsrückstand mit Kalkmilch gelinde erwärmt, filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung versetzt. Die sich als Krystallbrei ausscheidende Glykocholsäure reinigt man durch wiederholtes Auflösen in Kalkwasser und Fällung durch verdünnte Schwefelsäure.

Taurocholsäure: $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NO}_7\text{S}$.

Findet sich ausser in der Rindsgalle, vorwiegend in jener des Menschen, ausschliesslich in jener des Hundes, aber auch in der Galle anderer Säugethiere, der Süsswasserfische, Frösche und Schlangen, ebenfalls an Alkalien gebunden. Feine seideglänzende Nadeln, an der Luft sehr rasch zerfliessend; unter Aether getrocknet allmählich in eine durchsichtige amorphe Masse übergehend. Schmeckt bitter, löst sich in Wasser und Alkohol leicht, nicht aber in Aether. Die Lösungen reagiren deutlich sauer, die alkoholischen zeigen rechtsseitige Circumpolarisation. Beim Erwärmen wird sie zersetzt. Auch beim Eindampfen der wässerigen Lösungen dieser Säure findet eine partielle Zersetzung statt.

Mit Barytwasser gekocht, spaltet sich die Taurocholsäure unter Wasseraufnahme in Taurin und Cholsäure:



Bei der Behandlung mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Choloïdinsäure und Taurin. Die Constitution der Taurocholsäure ist daher eine ähnliche, wie jene der Glykocholsäure. Wie die letztere die Elemente

s geht mit
uren ge-
cht in
oloidin-
ure und
ycin
er.

uko-
olsäure
ke.

erstellung.

taurochol-
säure.

erfällt
ch Al-
n in
säure
Taurin.

der Amidoessigsäure und Cholsäure minus Wasser enthält, so die erstere die Elemente von Taurin und Cholsäure minus Wasser, sie ist eine mit Taurin gepaarte Cholsäure. Gegen Schwefelsäure und Zucker (Gallenreaction) und gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Taurocholsäure ganz so wie die Glykocholsäure.

Mit Basen bildet sie Salze, von denen die mit Alkalien in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Längere Zeit mit Aether in Berührung, krystallisiren sie. Ihre wässerige Lösung wird durch Säuren nicht gefällt, ebenso wenig durch Bleizucker.

Taurocholsäure Salze.

Die glykocholsauren ebenso, als die taurocholsauren Salze werden durch Fermente in ähnlicher Weise zerlegt (Gallengährung), wie durch Säuren und Alkalien. Die Glykocholsäure zerfällt nämlich dadurch in Cholsäure und Amidoessigsäure, welche sich weiter in Ammoniak und Essigsäure spaltet; die Taurocholsäure in Cholsäure und Taurin; die Cholsäure ist bei dieser Zersetzung in einer gewissen Periode durch Choloïdinsäure ersetzt.

Gallengährung.

Darstellung. Hundegalle wird eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug durch Thierkohle entfärbt, abermals eingedampft, mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen, und mit viel Aether versetzt. Der allmählich herausfallende Absatz von taurocholsauren Alkalien wird in Wasser gelöst, mit Bleiessig und Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat von Schwefelblei auf ein kleines Volumen verdunstet, und die Taurocholsäure durch einen grossen Ueberschuss von Aether gefällt.

Darstellung

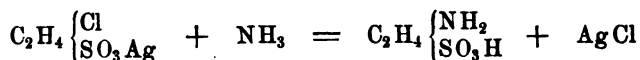
Gereinigte Ochsen-galle. Wenn man Ochsen-galle im Wasserbade zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, so bleibt der Gallenschleim ungelöst. Schüttelt man das Filtrat mit Knochenkohle, so wird die Lösung entfärbt, und enthält nun ausser den Natriumsalzen der Glyko- und Taurocholsäure nur noch Fett und gewisse anorganische Salze. Das Fett entfernt man durch Schütteln der wässerigen Lösung mit Aether und hat nun eine Lösung, die nach dem Verdunsten im Wasserbade die gereinigte Ochsen-galle giebt, eine amorphe, in der Wärme knethbare, hygroskopische Masse, die vollkommen getrocknet, ein gelblich-weisses Pulver darstellt von intensivem, bittersüßem Geschmack. In Wasser und in Alkohol löst sich die gereinigte Galle zu einer seifenartig schäumenden Flüssigkeit. Wird die concentrirte alkoholische Lösung mit Aether versetzt, so fällt eine anfangs zähe, amorphe Masse aus, die sich bei längerem Stehen in nadelförmige Krystalle verwandelt, und nun die sogenannte krystallisirte Galle darstellt. Die Krystalle sind ein Gemenge von glyko- und taurocholsaurem Natrium.

Gereinigt Ochsen-galle.

Taurin: $C_2H_7NSO_3$. Dieses Spaltungsproduct der Taurocholsäure krystallisirt in grossen, wasserklaren, glänzenden, monoklinen Säulen, löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, und ist unlöslich in Alkohol und Aether. Schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich in höherer Temperatur. Seine wässerigen Lösungen reagiren neutral und verhält es sich überhaupt völlig indifferent. In Mineralsäuren löst es sich auf, scheidet sich aber aus diesen Lösungen unverändert wieder aus. Behandelt man es mit salpetriger Säure, so wird es unter Entwicklung von Stickstoffgas in Isäthionsäure (vgl. S. 262) verwandelt.

Taurin.

Das Taurin kann auf synthetischem Wege erhalten werden, und zwar durch Erhitzen von chloräthylsulfonsaurem Silber mit concentrirtem wässrigem Ammoniak auf 100°:



Chloräthylsulfonsaures Silber

Taurin

Nach dieser Bildungsweise kann man es als Amidoäthylsulfonsäure betrachten; doch stimmt diese Anschauung zu seiner völligen Indifferenz wenig.

Vorkommen
und Dar-
tellung.

Das ergiebigste Darstellungsmittel des Taurins ist, Ochsen- galle so lange faulen zu lassen, bis Essigsäure starke Niederschläge giebt, dann mit Essigsäure auszufällen, das Filtrat im Wasserbade zur Trockne zu bringen und den Rückstand mit starkem Alkohol zu behandeln, der das Taurin ungelöst lässt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es gereinigt.

Taurin als solches ist in verschiedenen Organen der Plagiostomen, im Pferde- fleische, den Molluskenmuskeln und in einigen Geweben von Säugethieren aufgefunden.

Cholsäure.

Cholsäure. Syn. Cholalsäure: $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$. Dieses Spaltungsproduct der Glyko- und der Taurocholsäure stellt vollkommen wasserklare, durchsichtige, bald aber undurchsichtig werdende tetraëdrische Krystalle dar, die einen intensiv bitteren, hinterher süßlichen Geschmack zeigen, in Wasser wenig, dagegen ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Ihre Lösungen zeigen rechtsseitige Polarisation. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus stark, und treibt die Kohlensäure aus kohlen- sauren Alkalien aus. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Gegen Zucker und Schwefelsäure verhält sie sich wie die Gallensäuren, sie färbt sich nämlich damit schön purpurroth. Die Cholsäure bildet mit Alkalien leicht lösliche, krystallisirbare Salze. Die übrigen Salze sind entweder schwerlöslich, oder unlöslich.

Darstellung.

Am leichtesten erhält man sie durch längeres Kochen von Glykocholsäure mit Barytwasser, Zersetzung des gebildeten cholsauren Baryums durch Salzsäure, und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Cholsäure aus Weingeist.

Beim Erhitzen bis auf 200° C. und beim Kochen mit Säuren ver- wandelt sich die Cholsäure in die amorphe

Choloïdinsäure.

Choloïdinsäure: $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$, die, wie beistehende Formel zeigt, H_2O weniger enthält als die Cholsäure. Die Choloïdinsäure ist eine amorphe, in kochendem Wasser schmelzbare Masse, die in Wasser unlöslich ist, sich wenig in Aether, aber leicht in Alkohol löst. Ihre Salze sind amorph. Erhitzt man sie auf 300° C., oder kocht man sie anhal- tend mit Salzsäure, so verwandelt sie sich in

Dyslysin.

Dyslysin: $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_3$. Es treten demnach aus der Cholsäure zuerst 1, dann 2 Wassermolecüle aus, wobei sie sich zuerst in Choloïdinsäure und dann in Dyslysin verwandelt. Das Dyslysin ist ein in Alkohol und Wasser unlösliches, in Aether wenig lösliches Pulver, welches indifferent

ist, und mit weingeistiger Kalilösung behandelt, wieder in Choloïdinsäure und später in Cholsäure übergeht.

Behandelt man Cholsäure, oder Choloïdinsäure mit Salpetersäure, so bilden sich zahlreiche Zersetzungsproducte. Wird die Zersetzung in einem Destillationsapparate vorgenommen, so gehen Essigsäure, Valeriansäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Nitrocholsäure (Nitracrol) und Cholacrol über, während Oxalsäure, Choloïdinsäure und Cholesterinsäure im Rückstande bleiben.

Zersetzungsproducte der Chol- und Choloïdinsäure durch Salpetersäure

Nitrocholsäure (Nitracrol): $C_8H_4N_8O_{11}$? Das Kaliumsalz dieser Säure erhält man durch Behandlung des bei der Destillation neben den flüchtigen Säuren übergelassenen, schweren, betäubend riechenden Oeles: eines Gemenges von Cholacrol und Nitrocholsäure. Das nitrocholsaure Kalium: $C_8H_2K_2N_8O_{11}$, krystallisirt ähnlich wie Blutlaugensalz in citronengelben Krystallen, die schon bei $100^\circ C$. verpuffen. Die Nitrocholsäure scheint ein Gemenge von Trinitroform (vergl. S. 102) und dem unten folgenden Cholacrol zu sein.

Nitrocholsäure.

Cholacrol: $C_8H_{10}N_4O_8$. Blassgelbes, betäubend riechendes schweres Oel, bei $100^\circ C$. unter Explosion sich zersetzend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Cholacrol.

Choloïdinsäure: $C_{16}H_{24}O_7$. Die Choloïdinsäure krystallisirt in haarfeinen, sich papierartig zusammenlegenden Prismen, die in Alkohol löslich sind. Sie reagirt sauer und bildet leicht zersetzbare Salze.

Choloïdinsäure.

Cholesterinsäure: $C_8H_{10}O_5$. Gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Bildet meist unkrystallisirbare Salze, von denen die mit Alkalien leicht löslich sind. Das Silbersalz ist krystallisirbar.

Cholesterinsäure.

Der Glyko- und Taurocholsäure sehr ähnlich sind die Hyoglykocholsäure: $C_{27}H_{43}NO_5$ und die Hyotaurocholsäure: $C_{27}H_{45}NO_6$, welche in der Schweinegalle enthalten sind und beim Kochen mit Säuren und Alkalien in Amidoessigsäure und Taurin einerseits, und in die der Cholsäure sehr ähnliche Hyocholsäure: $C_{25}H_{40}O_4$, zerfallen. In der Gänsegalle ist ebenfalls eine eigene, der Taurocholsäure übrigens sehr ähnliche Säure, die Chenotaurocholsäure: $C_{29}H_{49}NO_6$, enthalten, welche beim Kochen mit Barytwasser Chenocholsäure: $C_{27}H_{44}O_4$, und Taurin liefert.

Säuren der Schweine- und Gänsegalle.

Lithofellinsäure: $C_{70}H_{36}O_4$. Die Lithofellinsäure, zu den Gallensäuren jedenfalls in sehr naher Beziehung stehend, ist ein Bestandtheil gewisser orientalischer Bezoare. Unter dieser Bezeichnung werden Concretionen aus den Pansen verschiedener Wiederkäuer verstanden. Die orientalischen Bezoare sollen von *Capra Aegagrus* und *Antilope Dorias* stammen.

Lithofellinsäure.

Krystallisirt in farblosen, kleinen, sechsseitigen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schmeckt bitter und zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem sie zuerst geschmolzen ist. Mit Zucker und Schwefelsäure giebt sie die Reaction der Gallensäuren. Ihre Salze sind nur zum Theil krystallisirbar. Die mit Alkalien sind in Wasser, aber nicht in Kali und in Salzlösungen löslich.

2. Cholesterin.

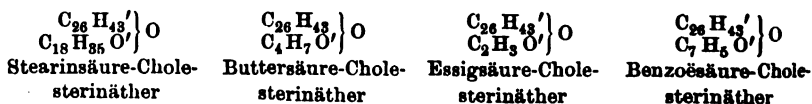


Cholesterin. Dieser, früher auch Gallenfett genannte Körper, ein Bestandtheil der Galle der höheren Thierclassen, sowie auch der in den Gallengängen und der Gallenblase zuweilen sich bildenden Gallensteine, ist ausserdem im Gehirn und Rückenmark, in hydropischen Transsudaten und Cysten, im Blute, im Eiter, in obsoleten Tuberkeln, in Echinococcusbälgen, degenerirten Ovarien und Hoden, in Krebsgeschwülsten, im Meconium, den Excrementen, endlich auch noch zuweilen im Auswurf bei Tuberculose enthalten; aber keineswegs, wie man früher meinte, in seinem Vorkommen auf das Thierreich beschränkt, sondern auch in Pflanzen nachgewiesen, namentlich in den Erbsen und anderen Hülsenfrüchten, in den Maiskörnern sowie im Olivenöl.

Das Cholesterin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, sich fettig anführenden Blättchen. Unter dem Mikroskop erscheint es in dünnen, vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln, deren Ränder und Winkel nicht selten unregelmässig ausgebrochen erscheinen. Es ist geschmack- und geruchlos, vollkommen neutral, schmilzt bei 145° C., kann unzersetzt bei 360° C. sublimirt werden, und liefert bei der trockenen Destillation ein angenehm nach Geranium riechendes Oel. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löslich dagegen in siedendem Alkohol, woraus es beim Erkalten sich in Krystallen ausscheidet, löslich endlich in Aether. Auch Seifenlösungen, fette Oele, sowie Auflösungen von gereinigter Galle nehmen einen Theil davon auf. Letzterer Umstand ist deshalb von Bedeutung, weil das Cholesterin in der Galle gelöst vorkommt, obgleich es in Wasser vollkommen unlöslich ist. Seine Auflösungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Das Cholesterin verhält sich wie ein einwerthiger Alkohol und verbindet sich mit Säuren unter Austritt von H_2O .

Seinem chemischen Verhalten nach erscheint das Cholesterin als ein einwerthiger Alkohol. Es verbindet sich nämlich mit Säuren unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu Estern. Von den Estern des Cholesterins sind bis nun dargestellt:



Ester des Cholesterins.

Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen des Cholesterins mit den Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° C. durch mehrere Stunden. Die Ester des Cholesterins sind fest, krystallisirbar, leichter schmelzbar als das Cholesterin, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, und nahezu unlöslich in kaltem. In Aether sind sie mehr oder weniger löslich, aber unlöslich in Wasser. Ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften halten die Mitte zwischen jenen der Wachsorten und denen der

Harze. Durch tagelanges Kochen mit kaustischen Alkalien werden sie in Cholesterin und die betreffende Säure zerlegt.

Weiterhin sind Natriumcholesterylal, $C_{26}H_{43}NaO$, und Cholesterylchlorid, $C_{26}H_{43}Cl$, dargestellt.

Durch Schwefelsäure und Phosphorsäure wird das Cholesterin in mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{26}H_{42}$ zerlegt, welche man Cholesteriline genannt hat. Cholesteriline.

Chlor giebt mit Cholesterin ein Substitutionsproduct, nach der Formel $C_{26}H_{37}Cl_7O$ zusammengesetzt. Brom liefert ein Additionsproduct: Cholesterindibromid: $C_{26}H_{44}OBr_2$, kleine dünne nadelförmige, in Alkohol schwer, in Aether leicht, in Wasser gar nicht lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen unter Verkohlung schmelzen. Durch Natriumamalgam wird es wieder in Cholesterin zurückverwandelt. Durch Salpetersäure oxydirt, liefert das Cholesterin neben flüchtigen fetten Säuren, worunter Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure, Cholesterinsäure: $C_8H_{10}O_5$, die auch aus den Gallensäuren erhalten wird und dort beschrieben ist. Es ist auch hierdurch ein naher Zusammenhang des Cholesterins mit den Gallensäuren angedeutet. Cholesterinsäure.

Darstellung. Cholesterin-Gallensteine werden mit kochendem Wasser, welches Gallenfarbstoff, Gallensäuren und anorganische Salze aufnimmt, vollkommen erschöpft, und hierauf gepulvert mit Alkohol ausgekocht. Man filtrirt kochend heiss, worauf beim Erkalten das Cholesterin sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt. Darstellung.

Isocholesterin, dem Cholesterin isomer, kommt im Wollfette vor und scheidet sich aus seinen Lösungen in Aether und Aceton in feinen, durchsichtigen Nadeln, aus Alkohol aber als gallertige Masse aus. Es schmilzt schon bei 137 bis 138°. Liefert wie das Cholesterin Ester, ein Chlorid etc. Isocholesterin.

Dem Cholesterin sehr ähnliche Körper sind das Ambrain: ein Bestandtheil der Ambra, wahrscheinlich ein Krankheitsproduct der Pottwale und Castorin, im Castoreum oder Bibergeil enthalten, endlich das Ambrain und Castorin.

Excretin: $C_{20}H_{36}O$, ein Bestandtheil der menschlichen Excremente, farblose seideglänzende Krystallnadeln, unlöslich in kaltem und heissem Wasser, sich in kochendem Wasser allmählich in eine weiche, gelbe, harzartige Masse verwandelnd; leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Schmilzt bei 92 bis 96° zu einer harzartigen nicht wieder krystallisirenden Masse; stärker erhitzt, verbrennt es ohne Rückstand. Excretin.

3. Gallenpigmente.

Man hat aus der Galle und aus Gallensteinen durch mehr oder weniger umständliche Verfahrungsweisen verschiedene braune, braunrothe, rothgelbe und grüne Pigmente dargestellt und sie nach ihrer Farbe Cholepyrrhin, Bilphäin, Bilirubin, Bilifulvin, Bilifuscin, Biliverdin und Biliprasin genannt. Der Mangel an Krystallisationsfähigkeit Gallenpigmente.

aber, welcher die meisten dieser Farbstoffe charakterisirt, sowie an sonstigen scharf unterscheidenden Merkmalen macht es sehr schwierig, zu beurtheilen, welche davon als chemische Individuen, und welche als Gemenge zu betrachten sind; in welchem Verhältnisse sie endlich zu den ursprünglichen in der Galle enthaltenen Farbstoffen stehen, die, wie die Erfahrung lehrt, zu den veränderlichsten Substanzen gehören. Nicht nur unter dem Einflusse der Luft und chemischer Agentien verändern sich die letzteren nämlich sehr rasch, sondern in der Galle selbst sind sie verschieden, wie die verschiedene Farbe der Galle beweist. Die genauer studirten Gallenpigmente sind nachstehende:

Bilirubin. $C_{16}H_{13}N_2O_3$. Rein dargestellt, amorphes orangegelbes Pulver, oder aus Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform sich ausscheidend, klinorhombische kleine Prismen, wenig löslich in Wasser, Aether und Wasser, leicht in kochendem Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. In Alkalien mit rothgelber Farbe löslich. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft allmählich grün, wobei das Bilirubin in Biliverdin übergeht. Seiner Lösung in Chloroform kann es durch Schütteln mit Kalilauge vollständig wieder entzogen werden. Aus den alkalischen Lösungen wird es durch Salzsäure gefällt.

In wässrigen alkalischen Lösungen ruft Zusatz von Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, zuerst eine rein grüne, dann blaue, violette, rothe und endlich gelbe Färbung hervor. (Sehr empfindliche Reaction zum Nachweise der Gallenpigmente in icterischem Harne etc.) In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Bilirubin mit bräunlicher Farbe. Trägt man diese Lösung in Wasser ein, so scheiden sich dunkelgrüne Flocken ab, die sich in Weingeist mit prächtig violetter Farbe lösen. Die ammoniakalischen Lösungen des Bilirubins werden durch Calcium-, Baryum-, Blei- und Silbersalze gefällt. Die Calciumverbindung ist getrocknet dunkelgrün mit metallischem Glanze. Das Bilirubin findet sich besonders reichlich in Ochsen gallensteinen.

Hämatoidin, ein in verschiedenen Blutextravasaten aufgefundener Körper ist mit dem Bilirubin, wenn nicht identisch, doch sehr nahe verwandt.

Biliverdin. $C_{16}H_{13}N_2O_4$, entsteht, wenn Bilirubin mit verdünnter Sodalösung übergossen, einige Tage lang unter wiederholtem Durchleiten von Sauerstoff sich selbst überlassen wird. Die so erhaltene grüne Lösung wird mit Salzsäure gefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag in absolutem Alkohol gelöst, und aus den Lösungen das Biliverdin durch Wasser gefällt.

Grünes Pulver, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, löslich in Alkohol mit blaugrüner Farbe, löslich in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit gesättigt grüner Farbe. Löslich in Eisessig und sich aus dieser Lösung in grünen, wenig ausgebildeten rhombischen Blättchen ausscheidend. Die alkalischen Lösungen geben mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure dieselben Farbenscheinungen wie Bilirubinlösungen.

Bei längerem Stehen der alkalischen Lösungen an der Luft geht Biliverdin in Biliprasin über. Soll in der Placenta der Hündin enthalten sein und ist möglicher Weise auch Bestandtheil grüngefärbter Galle.

Bilifuscin: $C_{16}H_{20}N_2O_4$. Schwarzbraune, amorphe, glänzende Bilifuscin Masse, zerrieben ein dunkelbraunes Pulver gebend, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, in Weingeist leicht mit brauner Farbe löslich. Auch in Alkalien löslich und daraus durch Säuren ausgeschieden. Verbindet sich ebenfalls mit einigen Basen zu unbeständigen Verbindungen.

Biliprasin: $C_{16}N_{22}N_2O_6$. Glänzende, schwarze Masse, gepulvert Biliprasin grünlich-schwarz, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, in Weingeist leicht mit grüner Farbe; auch in Alkalien löslich.

Ihren Formeln nach stehen diese Pigmente zu einander in sehr nahen Beziehungen.

Urobilin. Hydrobilirubin. Ein Farbstoff, der durch Behandlung Urobilin. von Bilirubin mit Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure, aber auch durch Einwirkung reducirender Agentien auf Hämatin (Blutfarbstoff) erhalten werden kann, und auch aus Hunde- und Menschengalle, aus den Fäces und aus dunkelgefärbten Fieberharnen dargestellt wurde. Er scheint ein Spaltungsproduct des Blutfarbstoffs zu sein, und wären die eigentlichen Gallenpigmente: Bilirubin und Biliverdin, Zwischenstufen dieser Umwandlung des Blutfarbstoffs. Getrocknet, amorphe, harzähnliche, rothbraune Masse, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform mit braungelber, bei Verdünnung mit gelber, schliesslich bei starker Verdünnung mit schwach rosenrother Farbe. Die Lösungen reagiren neutral, fluoresciren sehr stark, stärker noch auf Zusatz von Chlorzink. Das Urobilin löst sich in verdünnten Alkalien zu gelben Lösungen, welche auf Säurezusatz roth werden. Saure rothe Lösungen geben spectroscopisch untersucht, ein dunkles, schwarzes Absorptionsband zwischen Grün und Blau, entsprechend der Fraunhofer'schen Linie F. In alkalischen Lösungen ist dieses Band schwächer und etwas nach links verschoben. Liefert mit Metalllösungen in rothen Flocken sich abscheidende Metallverbindungen.

Zehnter Abschnitt.

Alkaloïde.

gemeiner
Charakter.

In vielen Pflanzen, namentlich aber in gewissen Pflanzenfamilien, so den *Papaveraceen*, *Solaneen*, *Cinchonaceen* und *Apocynen* finden sich eigenthümliche an Säuren gebundene organische Basen, deren basischer Charakter in der Regel ein sehr ausgesprochener ist (daher der Name Alkaloïde von ihrer chemischen Aehnlichkeit mit den Alkalien), und welche die wirksamen Bestandtheile durch ihre Heilkräfte oder ihre Giftigkeit ausgezeichneter Pflanzen sind, so zwar, dass die Wirkung zahlreicher als Heilmittel angewandter Pflanzen und Pflanzenextracte von ihrem Gehalte an Alkaloïden abhängig erscheint.

Die Alkaloïde verbinden sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen, bläuen geröthetes Lackmuspapier und bräunen Curcuma, haben meist einen intensiv bitteren Geschmack, sind theils flüchtig, theils nichtflüchtig, in Wasser meist nur schwierig löslich, und werden durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Metawolframsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid (als dem Platinsalmiak ähnliche Doppelverbindungen) Goldchlorid und Jodkalium-Jodquecksilber gefällt. Aus diesen Verbindungen werden sie durch Alkalien wieder in Freiheit gesetzt.

Ihrer Zusammensetzung nach bestehen sie entweder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und sind daher sauerstofffrei, oder sie enthalten ausser den obigen Elementarbestandtheilen auch noch Sauerstoff.

Die sauerstofffreien Alkaloïde sind flüchtig, die sauerstoffhaltigen nichtflüchtig.

Die flüchtigen und sauerstofffreien sind Aminbasen, d. h. sie leiten sich vom Ammoniak ab; die nichtflüchtigen und sauerstoffhaltigen sind vielleicht theilweise Ammoniumbasen. Doch ist ihre Constitution meist noch nicht genügend aufgeklärt. Ein einziges Alkaloïd ist bisher künstlich dargestellt.

Darstellung. Die flüchtigen Alkaloide werden im Allgemeinen durch Allgemein Methoden ihrer Gewinnung. Destillation der sie enthaltenden Pflanzen und Pflanzentheile mit Wasser und einem fixen Alkali dargestellt. Kali oder Natron macht sie nämlich aus ihren Salzen, welche eben die betreffenden Pflanzen enthalten, frei und sie gehen dann mit den Wasserdämpfen über. — Die nichtflüchtigen dagegen erhält man gewöhnlich auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser erschöpft, dem etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure zugesetzt ist. Die Salze des Alkaloides enthaltenden Auszüge werden eingedampft, und letzteres aus dem Rückstande durch kohlensaures Kalium, durch Kalk oder Magnesia gefällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, der das Alkaloid aufnimmt.

I. Flüchtige Alkaloide.

Flüchtige Alkaloide

Coniin: $C_8H_{15}N$. Ist in allen Theilen des Schierlings (*Conium maculatum*), am Reichlichsten aber, wie es scheint, den reifen Samen enthalten und bedingt die hohe Giftigkeit dieser Pflanze. Farbloses, öliges Liquidum von 0.89 specif. Gewicht; riecht durchdringend betäubend, schmeckt brennend und ist ein sehr heftiges Gift. Siedet bei 163.5° , löst Wasser auf, welches sich beim Erwärmen wieder abscheidet, da es in kaltem Wasser leichter löslich ist, wie in warmem. In Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse löslich. Das Coniin ist eine starke einsäurige Base, es neutralisirt die Säuren vollständig. Die Coniinsalze sind zum Theil krystallisirbar, aber im Allgemeinen sehr zerfließlich. Coniin-Platinchlorid: $2(C_8H_{15}N)2HCl, PtCl_4$, krystallisirt in gelben Prismen, die in kochendem Alkohol löslich sind. Coniin.

Bei Zutritt der Luft wird das Coniin ziemlich rasch unter Braunfärbung zersetzt, wobei Ammoniak gebildet wird. Aehnlich verhalten sich seine Salze. Oxydirende Agentien führen es in normale Buttersäure über. Leitet man trockne salpetrige Säure in Coniin ein, und setzt hierauf Wasser zu, so scheidet sich Azoconhydrin: $C_8H_{16}N_2O$, als hellgelbes Oel ab, welches mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, in Stickstoff, Wasser und den flüssigen Kohlenwasserstoff: Conylen: C_8H_{14} , zerfällt. Letzteres ist dem Acetylen ähnlich, und vereinigt sich direct mit 1 Mol. Brom. Conylen.

Methylconiin: $C_8H_{14}(CH_3)N$, findet sich häufig im rohen Coniin des Handels, und wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Coniin in der Wärme und im zugeschmolzenen Rohre erhalten. Aethylconiin: $C_8H_{14}(C_2H_5)N$, wird in analoger Weise dargestellt. Beide Basen gehen durch abermalige Behandlung mit den Jodiden der Alkoholradicale in die Jodide der Ammoniumbasen Diäthylconiumhydroxyd und Methyläthylconiumhydroxyd über, aus welchen durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser die Basen selbst abgeschieden werden. Methylconiin und Aethylconiin.

Das Coniin ist, wie aus allen diesen Thatsachen hervorgeht, eine Imidbase, der wahrscheinlich die rationelle Formel $C_8H_{14}'' \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} N$ zukommt.

Darstellung. Man erhält Coniin am leichtesten durch Destillation der Schierlingssamen mit verdünnter Kalilauge. Man neutralisirt das Destillat mit Schwefelsäure, dampft ein, behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das schwefelsaure Coniin löst und zerlegt das durch Verdunsten des Alkohols gewonnene Salz durch Destillation mit Kalilauge.

Paraconiin: $C_8H_{15}N$. Diese mit dem Coniin isomere Base bildet sich bei der Behandlung von (normalem) Butylaldehyd mit alkoholischem Ammoniak, wobei zunächst eine nicht näher studirte Base: Dibutyraldin: $C_8H_{17}NO$, entsteht, welche aber mit wenig Alkohol längere Zeit auf 180 bis 200° in einem verschlossenen Gefäße erhitzt in Paraconiin übergeht. Gleich dem Coniin in Geruch, physiologischer Wirkung, specif. Gewicht (0.913 bei 0°) und Siedepunkt: 168 bis 170°, ist aber optisch inactiv und hat eine vom Coniin abweichende Constitution insoferne, als es keinen durch Alkoholradicale vertretbaren Wasserstoff mehr enthält; mit Jodäthyl liefert es nicht Aethylconiin, sondern das Jodid einer Ammoniumbase. Es erscheint demnach als Nitrilbase.

Conhydrin: $C_8H_{17}NO$, ist eine in *Conium maculatum* neben Coniin vorkommende organische Base genannt, die farblose, irisirende Krystallblättchen darstellt, welche schon unter 100° C. vollständig sublimiren. Das Conhydrin ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, reagirt stark alkalisch, und kann das Ammoniak aus seinen Salzen austreiben. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird es unter Verlust von 1 Mol. Wasser in Coniin übergeführt. Das Conhydrin ist nicht so giftig, wie das Coniin.

Nicotin: $C_{10}H_{14}N_2$. Ist in den Blättern und Samen der verschiedenen Tabackssorten (*Nicotiana Tabacum*) in wechselnder Menge enthalten. Feiner Havannataback enthält nur etwa 2 Proc., in schlechteren Tabackssorten sind bis zu 7 Proc. enthalten. Auch der Tabacksrauch enthält Nicotin. Farbloses, an der Luft bald nachdunkelndes, öliges Liquidum von 1.048 specif. Gew. Es schmeckt brennend, hat einen schwachen, beim Erhitzen jedoch betäubenden Tabacksgeruch, und ist höchst giftig. Es siedet bei 250° C. unter partieller Zersetzung, lässt sich aber im Wasserstoffgasstrom unzersetzt destilliren. Das Nicotin löst sich ziemlich schwer in Wasser, ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch, ist eine zweisäurige Base und bildet mit Säuren leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze. Nicotin-Platinchlorid: $C_{10}H_{14}N_2, 2HCl, PtCl_4$, ist ein gelber, in Weingeist wenig löslicher Niederschlag.

Mit Brom in ätherischer Lösung behandelt, liefert das Nicotin bromwasserstoffsäures zweifach gebromtes Nicotinbromid, $C_{10}H_{12}Br_2N_2, HBr$, in hellrothen glänzenden Prismen, die beim Kochen mit Wasser in bromwasserstoffsäures Dibromnicotin, $C_{10}H_{12}Br_2N_2, HBr$, übergehen. Kali scheidet daraus Dibromnicotin ab, welches weisse nadelartige, in Alkohol leicht lösliche Krystalle darstellt. Bei der Oxydation

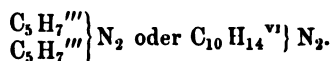
mit rauchender Salpetersäure oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht

Nicotinsäure: $C_{10}H_8N_2O_3$, concentrisch gruppirte Büschel farb-
loser Krystalle, in höherer Temperatur schmelzend und ohne Zersetzung
sublimirend, in kaltem Wasser wenig, in kochendem und in Alkohol leicht
löslich, unlöslich in Aether. Zeigt das Verhalten einer Amidosäure
und verbindet sich mit Säuren und mit Metallen zu salzartigen Verbindungen.
Liefert auch ein prachtvoll krystallisirendes salzsaures Platindoppelsalz.
Ihr Calciumsalz mit Kalk destillirt, liefert Pyridin (s. unten); mit Brom und Wasser auf 120° erhitzt, spaltet sie sich in Kohlensäure, Bromoform und bromwasserstoffsäures Pyridin.

Nicotin-
säure.

Das Nicotin muss als eine Nitrilbase betrachtet werden, denn mit Jodäthyl behandelt, geht es in das Jodid einer stark alkalischen, nicht flüchtigen Ammoniumbase: Aethylnicotinhydroxyd, über. Seine rationale Formel dürfte daher sein:

Aethyl
nicotin-
oxydhydrat



Darstellung. Tabacksblätter werden wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung wird eingedampft, hierauf mit kautischem Kali destillirt, und das Destillat mit Aether, welcher das Nicotin aufnimmt, geschüttelt. Man dunstet den Aether ab und destillirt das rückständige Nicotin im Wasserstoffgasstrome.

Darstellung

Sparteïn: $C_{15}H_{26}N_2$. In *Spartium scoparium* enthalten. Frisch destillirt ein farbloses, dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, von einem Geruch, der an den des Anilins erinnert und von sehr bitterem Geschmack. Es scheint ein narkotisches Gift zu sein, reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren unter Bindung von 2 Mol. derselben, vollständig. Bei $287^\circ C$. siedet es. In Wasser ist es wenig löslich, und wird in Berührung damit bald opalisirend. An der Luft bräunt es sich. Die Sparteïnsalze sind grossentheils amorph. Das Platindoppelsalz: $C_{15}H_{26}N_2, 2HCl, PtCl_4$, krystallisirt in grossen gelben Krystallen.

Sparteïn.

Gegen Jodäthyl verhält es sich wie Nicotin und ist eine keinen vertretbaren Wasserstoff mehr enthaltende tertiäre Diaminbase.

Darstellung. Das Sparteïn wird aus dem Pfiemenkraut dargestellt, indem man das wässrige Decoct der Pflanze, welches beim Erkalten gallertartig erstarrt, mit etwas salzsäurehaltigem Wasser behandelt, die salzsaure Lösung concentrirt und hierauf mit Natronlauge destillirt. Aus dem Destillat wird die Base durch Kochsalz abgeschieden, durch Natrium getrocknet und durch Rectification gereinigt.

Darstellung

II. Nichtflüchtige Alkaloide.

Es gehören hierher die meisten arzneilich wichtigen Pflanzenbasen. Sie sind gewöhnlich fest, meist krystallisirbar, geruchlos, von bitterem Geschmack, in Wasser wenig löslich, leichter in kochendem Alkohol.

Nicht-
flüchtige
Alkaloide.

Alkaloide des Opiums.

Alkaloide des Opiums. Im Opium, dem durch Einritzen der halbreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* ausfliessenden und nachher eingedickten Milchsafte, einem sehr wichtigen Arzneimittel, sind neben Mekonsäure und anderen Pflanzensäuren, bisher folgende Alkaloide nachgewiesen:

Morphin, Codein, Thebain, Narcein, Papaverin, Narcotin, Pseudomorphin, Rhoeadin, Mekonidin, Laudanin, Codamin, Lantophin, Opianin, Kryptopin, Metamorphin, Protopin, Laudanosin und Hydrocotarnin. Es ist sehr fraglich, ob alle diese Basen als constante Bestandtheile des Opiums anzusehen sind, oder ob sie nicht vielmehr gewissen Entwicklungsphasen und Bodenverhältnissen der Pflanze, oder vielleicht auch bestimmten Zersetzungen und Uebergängen der constant vorkommenden Alkaloide entsprechen. Viele davon endlich sind nur in so kleinen Mengen im Opium enthalten, dass es grosser Massen von Opium bedarf, um sie daraus zu isoliren. Wir werden daher nur die wichtigeren Opiumalkaloide näher besprechen. Von allen Alkaloiden sind Morphin und Narcotin in den verschiedenen Opiumsorten bei weitem in grösster Menge vorhanden.

Morphin. **Morphin:** $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Das Morphin ist das wichtigste aller Opiumalkaloide, da von ihm die Wirkung des Opiums abhängig ist, und es eines der wirksamsten und am häufigsten angewandten Arzneimittel darstellt.

Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, oder stellt durch Ammoniak aus seinen Lösungen gefällt, eine weisse pulverige Masse dar, schmeckt schwach bitter und besitzt deutlich alkalische Reaction. Beim Erwärmen schmilzt es zuerst unter Verlust seines Krystallwassers und wird in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser, Aether, Chloroform und Benzol ist es nur sehr wenig (1 Thl. bedarf 1000 Thle. kaltes und 500 Thle. kochendes Wasser zur Lösung), in Alkohol dagegen viel leichter löslich. Mit 1 Mol. Säure verbindet es sich zu Salzen, welche im Allgemeinen leichter löslich sind; aus ihren Lösungen wird es aber durch Ammoniak, ebenso durch andere Alkalien, oder alkalische Erden gefällt. Im Ueberschuss der Letzteren ist der Niederschlag wieder löslich. Das Morphin wirkt rein narcotisch und ist daher in grösseren Dosen ein heftiges tödtliches Gift. Seine Auflösungen bewirken eine Drehung der Polarisationssebene nach links.

Eine Auflösung von Morphin in concentrirter Schwefelsäure auf $100^{\circ}C$. erwärmt, färbt sich nach dem Erkalten mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, prachtvoll blutroth (Erkennungsmittel für Morphin). Aehnlich wirkt unterchlorigsaures Natrium. In Berührung mit Zucker und Schwefelsäure färbt es sich schön purpurroth. Eisenchlorid bewirkt in der neutralen schwefelsauren Lösung des Morphins eine vorüber-

gehende, dunkelblaue Färbung. Wird Morphin mit Natronkalk erhitzt, so entwickelt sich Methylamin.

Da die Wirkungen der Morphinsalze denen des Morphins vollkommen gleichen, und sie in Wasser und Alkohol leichter löslich sind, werden sie in der Medicin vorzugsweise angewendet, und zwar namentlich das essigsäure und das salzsaure Morphin. Morphin-
salze.

Salzsaures Morphin: $C_{17}H_{19}NO_3, HCl + 3 H_2O$. Krystallisirt in feinen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Platinchlorid erzeugt in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag von Morphin-Platinchlorid: $2 (C_{17}H_{19}NO_3) 2HCl, PtCl_4$. Salzsaures
Morphin.

Essigsäures Morphin, das wohl am häufigsten angewendete Präparat, bildet zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche kleine Nadeln, oder ein weisses, sehr bitter schmeckendes Pulver. Essigsäures
und

Schwefelsäures Morphin: $2 (C_{17}H_{19}NO_3) H_2SO_4 + 5 H_2O$, krystallisirt in seidenglänzenden Prismen. Schwefel-
sures
Morphin.

Das Morphin ist eine tertiäre Aminbase; es enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr; denn behandelt man es mit Jodäthyl, so erhält man das Jodid einer Ammoniumbase: $C_{19}H_{24}NO_3, J$.

Im Uebrigen ist seine Constitution unbekannt.

Darstellung. Es giebt viele Methoden der Gewinnung des Morphins. Eine der zweckmässigsten ist folgende: Man erschöpft das Opium mit Wasser, setzt Kalkmilch im Ueberschuss zu, wodurch das anfänglich mit der Mekonsäure und anderen Basen gefällte Morphin wieder gelöst wird, und fügt zu der concentrirten Lösung Salmiak, wo dann das Morphin gefällt wird, indem der Salmiak sich mit dem Kalk in Chlorcalcium und freies Ammoniak umsetzt, in welchem das Morphin unlöslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Darstellung

Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure bei 150° , durch Erhitzen von salzsaurem Morphin mit concentrirter Chlorzinklösung, ebenso aber auch durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure geht das Morphin unter Wasseraustritt in eine sehr merkwürdige neue Base über, in

Apomorphin: $C_{17}H_{17}NO_2$, im freien Zustande ein weisses, sich aber an der Luft rasch grün färbendes Pulver, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Das einmal grün gewordene Apomorphin löst sich in Wasser und Alkohol mit grüner, in Aether und Benzol mit rosapurpurner, in Chloroform mit violetter Färbung. Einsäurige Base. Die Base selbst, sowie ihre Salze haben eine von dem Morphin total abweichende physiologische Wirkung. Sie bewirken nämlich in sehr kleiner Dose schon Erbrechen. Apo-
morphin.

Codein, Methylmorphin: $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. Krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen des rhombischen Systems mit 1 Mol. Krystallwasser, wasserfrei aber in Octaëdern. Es zeichnet sich vor den übrigen Opiumalkaloïden durch seine viel leichtere Löslichkeit in Wasser aus; es schmilzt bei $150^{\circ}C$., zersetzt sich in höherer Temperatur, reagirt alka-

lisch und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich; auch in Ammoniak ist es löslich, unlöslich dagegen in Kali. Es scheint ebenfalls narcotisch zu wirken.

Die Codeïnsalze sind neutral, krystallisirbar und in Wasser löslich.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure bildet sich zunächst das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base: salzsaures Chlorocodid, $C_{18}H_{20}ClNO_2, HCl$, aus welchem durch kohlen-saures Natrium die chlorhaltige Base als weisses Pulver gefällt wird. Wird aber salzsaures Chlorocodid oder Codeïn längere Zeit mit rauchender Salzsäure auf 140 bis 150° erhitzt, so entstehen Apomorphin und Chlormethyl. Chlorwasserstoffsaures Chlorocodid mit Wasser auf 130 bis 140° erhitzt, spaltet sich in Salzsäure und salzsaures Codeïn. Bei kurzem Erhitzen von salzsaurem Codeïn mit concentrirter Chlorzinklösung auf 170 bis 180° entsteht salzsaures Apocodeïn, $C_{18}H_{19}NO_2, HCl$, aus welchem Salze durch Behandlung mit Natriumcarbonat Apocodeïn, $C_{18}H_{19}NO_2$, eine gummiartige röthliche Base in Freiheit gesetzt wird. Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt es Methylamin und Trimethylamin.

Darstellung. Darstellung. Das Codeïn wird durch Ammoniak nicht gefällt, es bleibt daher bei der Darstellung des Morphins in der Lösung, aus der man Morphin und Narcotin durch Ammoniak abgeschieden hat. Die Lösung wird eingedampft, aus der concentrirten Lösung das Codeïn durch Kali gefällt, und der Niederschlag mit Aether behandelt, der das Codeïn aufnimmt und beim Verdunsten in Krystallen absetzt.

Narcotin. **Narcotin:** $C_{22}H_{23}NO_7$. Das Narcotin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, ist ohne Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Seine Lösungen drehen die Polarisationssebene nach rechts. Bei 176° C. schmilzt es, wird aber in höherer Temperatur zersetzt. Die physiologischen Wirkungen des Narcotins sind nicht genügend constatirt, jedenfalls ist es weniger giftig, als das Morphin. Es ist eine nur schwache einsäurige Salzbasis, die mit Säuren krystallisirbare Salze bildet, die theilweise durch Wasser schon zersetzt werden. Sie schmecken bitter und werden aus ihren Auflösungen durch Kali und Kalk gefällt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Narcotin zu einer gelben Lösung auf, welche beim Erwärmen zuerst blutroth, dann dunkelviolett wird. Erhitzt man es mit Wasser auf 250°, so bildet sich Trimethylamin; erhitzt man es mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure, so treten successive drei Methylgruppen als Methylchlorid- oder Jodid aus, und es bilden sich drei neue noch wenig studirte Basen: Dimethylnarcotin: $C_{21}H_{21}NO_7$, Methylnarcotin: $C_{20}H_{19}NO_7$, und Narcotin: $C_{19}H_{17}NO_7$.

Mecoonin. Bei längerem Erhitzen mit Wasser spaltet sich das Narcotin in Mecoonin: $C_{10}H_{10}O_4$, einen im Opium fertig gebildeten indifferenten, leicht löslichen krystallisirbaren Körper und in

Cotarnin: $C_{12}H_{13}NO_3$, eine starke, in farblosen Prismen krystalli-

sirende organische Base, die deutlich alkalisch reagirt, sehr bitter schmeckt, in kochendem Wasser leicht löslich ist und sich mit Säuren zu wohl krystallisirbaren Salzen vereinigt. Das Platindoppelsalz erhält man auch unmittelbar durch Behandlung von Narcotin mit Platinchlorid. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht es in eine stickstofffreie Säure: Cotarninsäure: $C_{11}H_{12}O_3$, die wahrscheinlich zweibasisch ist, in gut krystallisirende Apophyllensäure: $C_8H_7NO_4$, und in salpetersaures Methylamin über.

Oxydirende Agentien verwandeln Narcotin in Cotarnin, Opiansäure (S. 592) unter Umständen (bei Anwendung verdünnter Salpetersäure) auch in Hemipinsäure (S. 592) und Meconin.

Darstellung. Das Narcotin wird aus dem Opiumauszuge durch Ammoniak, zugleich mit Morphin gefällt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Aether, so löst dieser das Narcotin auf. Ein grosser Theil des Narcotins, welches im Opium enthalten ist, bleibt aber bei der Extraction desselben mit Wasser ungelöst zurück, und kann daraus durch salzsäurehaltiges Wasser ausgezogen werden. Aus dieser Lösung fällt man es durch kohlen-saures Natrium aus. Darstellung

Thebain: $C_{19}H_{21}NO_3$. Farblose Krystalle, alkalisch reagirend, von scharfem Geschmack und wenig löslich in Wasser. Das salzsaure Salz ist sehr giftig und geht beim Kochen mit Salzsäure in zwei isomere Basen: Thebenin und Thebaicin über. Thebain

Narcein: $C_{23}H_{29}NO_9$. Farblose, kleine Prismen von schwach bitterem Geschmack, leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Aether. Bei 145° schmelzbar. Wird von Jod blau wie Stärke gefärbt, wenn nicht ein zu grosser Ueberschuss von Jod angewendet wird. Wirkt schlafbringend. Narcein.

Papaverin: $C_{21}H_{21}NO_4$. In Wasser unlösliche, farblose Prismen; giebt schön krystallisirte Salze, wird mit concentrirter Schwefelsäure blau und ist nicht giftig. Geht durch verdünnte Salpetersäure leicht in Nitropapaverin: $C_{21}H_{20}(NO_2)O_4$, über, farblose, dünne, bei 163° schmelzende Prismen, sich am Lichte rasch gelb färbend. Liefert mit Säuren krystallisirbare Salze. Papaverin.

Oxymorphin (Pseudomorphin): $C_{17}H_{19}NO_4$. Glänzendes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver. Nur in Alkalien löslich. Auch die Salze sind schwer löslich. Oxymorphin.

Rhoeadin: $C_{21}H_{21}NO_6$. Kleine weisse, bei 232° schmelzende Prismen, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ammoniak, Sodalösung und Kalkwasser; theilweise sublimirbar. Nicht giftig. Ist im Opium, aber auch in Papaver Rhoëas enthalten. Rhoeadin.

Die Formeln der übrigen aus dem Opium dargestellten Alkaloide sind:

Mekonidin: $C_{21}H_{23}NO_4$, **Laudanin:** $C_{20}H_{23}NO_4$, **Codamin:** $C_{20}H_{23}NO_4$, **Lantophin:** $C_{23}H_{25}NO_4$, **Kryptopin:** $C_{21}H_{23}NO_5$, **Protopin:** $C_{20}H_{19}NO_5$, **Laudanosin:** $C_{21}H_{17}NO_4$, **Hydrocotarnin:** $C_{12}H_{15}NO_3$. Formeln der übrigen Opiumalkaloide.

Alkaloide der Cinchoneen.

Alkaloide
der Cin-
choneen.

In den Rinden verschiedener *Cinchona*-Arten, die unter der generellen Bezeichnung Chinarinden in den Handel gebracht werden und sehr wirksame Arzneimittel darstellen, kommen neben Chinasäure, Chingarbsäure, Chinarith, anorganischen Salzen u. dgl. verschiedene Alkaloide vor, von denen die wichtigsten die Basen der echten Chinarinden: Chinin und Cinchonin sind.

Ausserdem gehört hierher das dem Chinin isomere Conchinin, das dem Cinchonin isomere Cinchonidin, und die nur in gewissen Chinarinden vorkommenden Basen: Paricin (Zusammensetzung unbekannt), Chinamin, $C_{20}H_{26}N_2O_2$, und Paytin, $C_{21}H_{24}N_2O_2$.

Man nimmt an, dass in den gelben Rinden, besonders *China regia*, das Chinin vorherrsche, in den grauen das Cinchonin, während in den rothen beide Basen etwa in gleicher Menge vorhanden wären. Die anderen Alkaloide scheinen auf einzelne Rinden beschränkt zu sein. Das wichtigste von allen diesen Alkaloiden ist das

Chinin.

Chinin: $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Aus ätherischer Lösung krystallisirt diese Base mit 3 Mol. Krystallwasser in seideglänzenden Nadeln, aus seinen Lösungen in Säuren wird es aber als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der zu einer weissen erdigen Masse eintrocknet. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, auch in kochendem ziemlich schwierig; 1 Thl. Chinin bedarf nämlich 900 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung; leichter löslich ist es übrigens in Kalkwasser und solchem, welches etwas Ammoniak oder Chlorkalium enthält. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Seine Lösungen fluoresciren. Alkoholische Lösungen des Chinins lenken die Polarisationssebene des Lichtes nach links ab. Das Chinin schmeckt intensiv und nachhaltig bitter, reagirt alkalisch und schmilzt erhitzt zu einer harzartigen Masse, bei etwa $120^{\circ}C.$; in höherer Temperatur zersetzt es sich.

Ist ein sehr
wichtiges,
durch kein
anderes zu
ersetzen-
des Fieber-
mittel.
Chininsalze.

Chinin wirkt mit grosser Sicherheit fiebertreibend, und dem Gehalte an diesem Alkaloide verdanken auch die Chinarinden ihren Ruf als Fiebermittel.

Reaction
auf Chinin.

Das Chinin, eine zweisäurige Base, verbindet sich mit Säuren zu neutralen und sauren Salzen. Die meisten sind krystallisirbar, sie schmecken intensiv bitter und werden ausser durch Alkalien, Platinchlorid und Gerbsäure, auch durch Oxalsäure gefällt. Die neutralen Salze sind in Wasser ziemlich schwierig löslich, die sauren reagiren sauer und sind leicht löslich. Setzt man zur Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser und hierauf sogleich kaustisches Ammoniak, so färbt sie sich schön grasgrün. Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung des Chinins, da es sehr charakteristisch und in hohem Grade empfindlich ist.

Schwefel-
saures
Chinin.

Schwefelsaures Chinin, neutrales: $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)H_2SO_4 + 8H_2O$. Dieses Salz ist das in der Medicin als *febrifugum* am häufigsten gebrauchte

Chininpräparat. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die an der Luft bald Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen. In reinem Wasser ist es schwierig, in angesäuertem leicht löslich, ebenso in Alkohol. Seine Lösungen zeigen die Erscheinung der Fluorescenz (sie schillern prachtvoll blau) in ausgezeichnetem Grade. Es schmeckt intensiv bitter.

Schwefelsaures Chinin, einfach saures: $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$, ist ebenfalls krystallisirbar. Längere Zeit bei $100^{\circ}C$. getrocknet, leuchtet es im Dunkeln. Es ist leicht löslich.

Schwefelsaures Chinin, zweifach saures, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2H_2SO_4 + 7H_2O$, erhält man, wenn man das einfach saure Salz in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure löst und die Lösung über Schwefelsäure concentrirt. Zarte, weisse Prismen, sehr leicht löslich in kaltem, noch leichter in heissem Wasser, schwieriger in Weingeist. Am Lichte färben sich die Krystalle braunroth. Die wässerigen Lösungen des Salzes zeigen ausgezeichnete Fluorescenz.

Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem Chinin mit Essigsäure und alkoholischer Jodtinctur, so scheiden sich alsbald Krystalle einer ebensowohl durch ihre Zusammensetzung, wie durch ihr optisches Verhalten merkwürdigen Verbindung: des

Schwefelsauren Jodchinins: $C_{20}H_{24}N_2O_2J_2 \cdot H_2SO_4 + 5H_2O$, aus. Schwefel-
saures
Jodchinin.
Dasselbe krystallisirt in grossen dünnen Platten, welche das Licht wie Turmalin polarisiren. Im reflectirten Lichte erscheinen sie grün metallglänzend, wie die Flügeldecken der Canthariden, im durchfallenden fast farblos. Legt man zwei Platten so aufeinander, dass sich ihre Längsrichtungen im rechten Winkel schneiden, so lassen sie kein Licht mehr durch.

Salzsaures Chinin (einfach saures), $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Auch dieses Salz wird als Arzneimittel vielfach angewendet. Ebenso das valeriansaure Chinin.

Darstellung des Chinins. Das Chinin ist am reichlichsten in der Darstellung
Königs-Chinarinde: *China regia* von *Cinchona Calisaya* (2 bis 3 Proc. neben 0·2 bis 0·3 Proc. Cinchonin) enthalten und wird daraus gewonnen, indem man die Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, aus der Lösung durch kohlen-saures Natrium, oder Magnesia die Basen ausfällt, und aus dem Niederschlage das Chinin durch Aether auszieht. Das schwefelsaure Chinin erhält man im Grossen, indem man die Chinarinden mit salzsäurehaltigem Wasser erschöpft, die Lösung durch kohlen-saures Natrium fällt und den Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt. Man neutralisirt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und erhält beim Verdunsten schwefelsaures Chinin krystallisirt, während schwefelsaures Cinchonin in der Mutterlauge bleibt.

Das Chinin ist eine tertiäre Diaminbase, denn es giebt mit Jodmethyl und Jodäthyl nichtflüchtige, stark alkalische Ammoniumbasen.

Cinchonin: $C_{20}H_{24}N_2O$. Krystallisirt in kleinen vierseitigen Cinchonin
Prismen, die intensiv bitter schmecken, in kochendem Wasser schwer, in Alkohol leichter, aber gar nicht in Aether löslich sind. Die Lösungen reagiren alkalisch. Bei $257^{\circ}C$. schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es wirkt weniger fiebertreibend als das Chinin, gleicht ihm aber in seinem übrigen Verhalten sehr. Seine Lösungen sind dextrogyr. Mit Kalihydrat erhitzt, liefert es wie auch das Chinin Chino-

lin und homologe Basen (s. u.); es bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen, die denen des Chinins gleichen, aber leichter löslich sind als diese. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin bildet grosse perlmutterglänzende Krystalle.

Mit Chlor und Brom liefert das Cinchonin Substitutionsderivate. Behandelt man Dibromcinchonin: $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$, mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man eine dem Chinin isomere, aber damit nicht identische Base: Oxycinchonin. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure geht Cinchonin in Cinchoninsäure: $C_{20}H_{14}N_2O_4$ über. Diese aber verwandelt sich bei fortgesetzter Oxydation in zwei isomere Säuren, Chinolsäure und Cinchomeronsäure: $C_{11}H_8N_2O_6$.

Cinchonin-
säure.

Cinchoninsäure: $C_{20}H_{14}N_2O_4$, krystallisirt aus wässriger Lösung, wenn nicht zu lange gekocht, mit 4 Mol. Krystallwasser in demantglänzenden, prismatischen Krystallen, welche an der Luft verwittern, sehr schwer löslich in Weingeist, unlöslich in Aether, aber löslich in Wasser sind. Die Krystalle werden unter Wasser erhitzt, milchweiss. Nach anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung krystallisirt wasserfreie Säure in dem Caffein ähnlichen feinen Nadeln, die in Wasser viel löslicher sind, wie die wasserhaltige Säure. Ihre verdünnten Lösungen liefern bei freiwilliger Verdunstung wieder Krystalle der wasserhaltigen Säure. Die Cinchoninsäure zersetzt sich beim Erhitzen und ist eine starke zweibasische, krystallisirende Salze bildende Säure. Mit Platinchlorid liefert sie ein in orangegelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz: $C_{20}H_{14}N_2O_4$, $2HCl$, $PtCl_4$. Mit rauchender Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren oxydirt zerfällt sie geradeauf in zwei isomere Säuren:

Chinol-
säure.

a) **Chinolsäure:** $C_{11}H_8N_2O_6$, leichte wollige Krystallnadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, am leichtesten in Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Mineralsäure oder Essigsäure. Aetzkali oder Ammoniak färben sie vorübergehend lebhaft carminroth. Verbindet sich mit Salzsäure zu einer sehr losen Verbindung. Mit Aetzkali geschmolzen liefert sie Kaliumnitrat, mit Brom Hexabromchinolin: C_9HBr_6N . Die Säure ist nichtflüchtig.

Cinchome-
ronsäure.

b) **Cinchomeronsäure:** $C_{11}H_8N_2O_6$, warzenförmig vereinigte Nadeln, wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, am Besten in salpetersäurehaltigem Wasser. Nichtflüchtig. Die Säure ist dreibasisch und liefert krystallisirende Salze. Liefert kein Platindoppelsalz und beim Schmelzen mit Aetzkali kein Kaliumnitrat. Ihr Calciumsalz mit überschüssigem Kalk destillirt, giebt Pyridin (s. unten). Mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, giebt sie

Oxycincho-
meronsäure.

Oxycinchomeronsäure: $C_{11}H_8N_2O_8$. Farblose, zu Krusten vereinigte glänzende Blättchen und Tafeln, löslich in Wasser und Weingeist, wenig in Aether. In ihren stark sauer schmeckenden Lösungen bringt Eisenvitriol eine blutrothe Färbung hervor, die auf Zusatz von Säuren verschwindet.

Behandelt man Cinchomeronsäure oder Oxycinchomeronsäure mit Natriumamalgam, so entweicht sämtlicher Stickstoff als Ammoniak und man erhält

Cinchonsäure: $C_{11}H_{14}O_9$. Schwierig krystallisirbarer Syrup, von stark und angenehm saurem Geschmack, nichtflüchtig, amorphe Salze liefernd. Liefert bei der trockenen Destillation

Pyrocinchonsäure: $C_{10}H_{10}O_5$, neben Kohlensäure und Wasser. Bei 95° schmelzende Krystallmasse, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Aus Aether krystallisirend tafelförmige, gut ausgebildete, perlmutterglänzende Krystalle. Ihre Salze sind schwer rein darzustellen. Giebt mit Natriumamalgam erhitzt die wenig studirte, grösstentheils sublimirbare Hydropyrocinchonsäure: $C_{10}H_{16}O_7$.

Darstellung. Am reichsten an Cinchonin (über 2 Proc.) sind die grauen Chinarinden (*China Loza*, *China Iuanuco*). Die Darstellung des Cinchonins, resp. die Trennung desselben von Chinin ist beim Chinin angegeben. Sie beruht auf der leichteren Krystallisirbarkeit des schwefelsauren Chinins, oder auf der Löslichkeit des Chinins in Aether.

Auch das Cinchonin ist eine tertiäre Diaminbase.

Conchinin: $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$. Diese dem Chinin isomere Base findet sich vorzüglich in der sogenannten Pitayarinde in ziemlicher Menge, aber auch in *China amygdalifolia* und *ovata*, sowie in ostindischer *Calisayarinde* und in dem Chinoidin, einem harzartigen, braunen, durch Fällung der Mutterlaugen des Chinins mit Alkalien erhaltenen Handelsproducte, welches als billiges Fiebermittel Anwendung findet.

Krystallisirt in grossen, glasglänzenden Prismen, die in Aether sehr schwer, in Alkohol aber leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. Die Lösungen drehen die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts. Die Conchininsalze unterscheiden sich von den Chininsalzen hauptsächlich dadurch, dass sie in Wasser leichter löslich sind. Das salzsaure Salz: $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2HCl + H_2O$, ist am leichtesten löslich in Alkohol. Die wässrige fluorescirende Lösung giebt mit Chlorwasser und Ammoniak grüne Färbung. Das neutrale schwefelsaure Salz ist $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)H_2SO_4 + 2H_2O$.

Cinchonidin: $C_{20}H_{24}N_2O$. Diese dem Cinchonin isomere Base kommt in einigen Chinarinden des Handels: namentlich der *Cinchona rosulenta*, einer Subspecies der *Cinchona succirubra* vor.

Wasserfreie, grosse, glasglänzende Krystalle, die bei $175^\circ C$. schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. In Aether sind sie ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Weingeist. Seine Lösungen drehen die Polarisationssebene des Lichtes nach links, während die des damit isomeren Cinchonins dieselbe nach rechts drehen. Das salzsaure Salz: $C_{20}H_{24}N_2O, HCl + 2H_2O$, krystallisirt in wohlausgebildeten monoklinen

Doppelpyramiden. Liefert mit Brom und dann mit Kali behandelt Bioxychinonid: $C_{20}H_{24}N_2O_3$.

Chinamin: $C_{20}H_{26}N_2O_2$, in der *China succirubra* in kleiner Menge vorkommend, stellt lange, weisse, leichte Prismen dar, die bei 172° schmelzen; kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem, leicht löslich in Alkohol, siedendem Aether, Ligroin und Benzin. Die freie Base schmeckt kaum bitter, wohl aber zeigen die Salze ausgesprochen bitteren Geschmack. Die Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, fluoresciren nicht und reduciren Goldlösung. Ist eine einsäurige Base und liefert krystallisirbare Salze. Das Platindoppelsalz ist leichter in Wasser löslich, wie jene aller übrigen Chinalkaloide.

Paytin: $C_{21}H_{24}N_2O_2$, in einer von Payta ausgeführten weissen Chinarinde aufgefunden, und Paricin in der ostindischen *Calisaya succirubra* enthalten und noch nicht analysirt, verhalten sich den eigentlichen Chinaalkaloiden im Allgemeinen ähnlich.

Als Chinicin und Cinchonicin bezeichnete amorphe Basen sind Zersetzungsproducte der krystallisirten.

Alkaloide der Strychnen.

In den Früchten und auch anderen Theilen der *Strychnos*-Arten (Familie *Apocynaceae*), namentlich in den Samen und der Rinde von *Strychnos Nux vomica* und *Strychnos Ignatii*, ferner in dem Holze von *Strychnos colubrina* sind zwei sehr giftige Alkaloide enthalten, nämlich:

Strychnin $C_{21}H_{23}N_2O_2$

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$.

Strychnin: $C_{21}H_{23}N_2O_2$. Ist vorzugsweise in den sogenannten Brechnüssen: *Nux vomica* (Krähenaugen), enthalten: den in den Früchten des Krähenaugenbaums (*Strychnos Nux vomica*) liegenden platten Samen, die bekanntlich sehr giftig sind, und auch als Arzneimittel gebraucht werden. Ebenso ist in den Samen von *Strychnos Ignatii*, eines Schlingstrauches der Philippinen, die unter dem Namen Ignatiusböhen (*fabae St. Ignatii*) bekannt sind, Strychnin enthalten und zwar reichlicher als in den übrigen Strychnen.

Das Strychnin krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, die einen ausserordentlich bitteren Geschmack besitzen, und in Wasser und wasserfreiem Alkohol kaum löslich sind; in kochendem wasserhaltigen Alkohol, in Benzol und Chloroform sich dagegen auflösen. Die Lösungen reagiren alkalisch und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Beim Erhitzen zersetzt sich das Strychnin ohne zu schmelzen. Es ist eines der stärksten Gifte, mit einer besonderen Beziehung zum motorischen Theile des Nervensystems. Schon sehr kleine Mengen genügen, um bei Thieren heftige tetanische Krämpfe hervorzurufen; wenige

Centigramme tödten Menschen unter den Erscheinungen des Starrkrampfs. In Minimaldosen findet es aber als Arzneimittel bei Nervenlähmungen etc. Anwendung.

Mit Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren Salzen, die leichter löslich sind als das reine Strychnin, sowie dieses höchst bitter schmecken und selbem an giftiger Wirkung nicht nachstehen.

Von den Strychninsalzen werden folgende ärztlich angewendet:

Salpetersaures Strychnin: $C_{21}H_{22}N_2O_2, HNO_3$. Krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln, verpufft beim Erhitzen schwach und ist in Wasser und Weingeist löslich. Es ist das am häufigsten ärztlich angewendete Strychninsalz.

Strychninsalz.

Salpetersaures Strychnin

Schwefelsaures Strychnin: $2(C_{21}H_{22}N_2O_2), H_2SO_4 + 7H_2O$, stellt kleine, in kaltem Wasser lösliche Prismen dar.

Schwefelsaures Strychnin

Salzsaures Strychnin: $C_{21}H_{22}N_2O_2, HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. In Wasser leicht lösliche Krystallwarzen. Platinchlorid fällt aus der Lösung Strychnin-Platinchlorid: $2(C_{21}H_{22}N_2O_2) 2HCl, PtCl_4$.

Salzsaures Strychnin

Essigsaures Strychnin ist ein sehr leicht lösliches Salz.

Essigsaures Strychnin

Die Auflösungen der Strychninsalze werden durch Rhodankalium krystallinisch gefällt.

Das Strychnin lässt sich durch zwei sehr charakteristische Reactionen erkennen, auch wenn nur sehr geringe Mengen desselben vorhanden sind. Fügt man nämlich zu reinem Strychnin etwas chromsaures Kalium und dann etwas concentrirte Schwefelsäure, so tritt eine schön violettblaue Färbung ein, die allmählich in Roth übergeht. Durch Bleisuperoxyd und concentrirte Schwefelsäure, die eine Spur von Salpetersäure enthält, tritt eine intensive dunkelblaue Färbung ein, die alsbald in Violetthroth übergeht. Auch mit Strychninsalzen treten beide Reactionen ein.

Erkennung des Strychnins.

Darstellung. Man stellt das Strychnin gewöhnlich aus den Krähenaugen dar. Dieselben werden gepulvert mit kochendem Wasser erschöpft, die Lösung zur Syrupsdicke abgedampft und mit Kalkhydrat vermischt. Der Niederschlag, welcher Strychnin und Brucin enthält, wird mit Alkohol ausgekocht und die Lösung verdampft, wobei das Strychnin zuerst auskrystallisirt.

Darstellung

Brucin: $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. Diese Base ist steter Begleiter des Strychnins, findet sich aber besonders reichlich, nach Einigen ohne Strychnin in der falschen Angusturarinde.

Brucin.

Es krystallisirt mit 4 Molekülen Krystallwasser in farblosen, vierseitigen Prismen, die in Wasser wenig, nicht in Aether, aber leicht in Alkohol löslich sind. Zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem es sein Krystallwasser verloren hat, schmeckt intensiv bitter und wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, nur minder heftig. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Durch Salpetersäure wird es charakteristisch roth gefärbt, eine Eigenschaft, die dem Strychnin abgeht. Um zu sehen, ob Strychnin Brucin beigemischt enthält, hat man daher nur mit Salpetersäure zu behandeln. Bei der

Kann in Strychnin übergeführt werden.

Cacotelin.

Behandlung mit verdünnter Salpetersäure in gelinder Wärme liefert es neben Kohlensäure, einem rothen Farbstoffe, und einem gelblichen Harze, Strychnin: $(C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4O = C_{21}H_{22}N_2O_3 + 2H_2O + 2CO_2)$. Bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure entwickelt sich salpetrig-saures Methyl, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine schwache Nitrobase: $C_{20}H_{22}(NO_2)_2O_5$: Cacotelin, in gelben Krystallen aus, während die Lösung Oxalsäure enthält. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert das Brucin Methylalkohol.

Die Salze des Brucins sind krystallisirbar, und denen des Strychnins sehr ähnlich, nur löslicher.

Darstellung.

Darstellung. In der Mutterlauge, aus der bei der Darstellung des Strychnins dieses auskrystallisirt ist, bleibt noch Brucin und ein Theil des Strychnins. Man neutralisirt mit sehr verdünnter Salpetersäure, und lässt die Salze auskrystallisiren, wobei ebenfalls wieder zuerst das salpetersaure Strychnin krystallisirt, während das salpetersaure Brucin in der Mutterlauge bleibt. Man löst letzteres in Wasser und fällt das Brucin durch Ammoniak aus.

Curarin.

Curarin: $C_{10}H_{15}N?$, ist der wirksame Bestandtheil des Curare oder javanischen Pfeilgiftes, welches von den Javanesen aus dem Milchsafte von Strychnos Tienté und vielleicht auch anderer Strychnosarten bereitet wird. Das Curarin stellt farblose sehr bitter schmeckende Krystalle dar und ruft in geringster Dose subcutan injicirt, rasch Lähmung und Tod hervor. Giebt mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure eine rein blaue Färbung.

Alkaloïde der Ranunculaceen und Colchiceen.

Alkaloïde der Ranunculaceen und Colchiceen.

Diese sind gewöhnlich sehr scharf schmeckend und bewirken heftige Entzündungen der Schleimhäute. Sie finden sich in verschiedenen Theilen der hierher gehörigen Pflanzen, namentlich aber in den Wurzeln und Samen. Es gehören hierher:

Veratrin: $C_{32}H_{52}N_2O_8$

Jervin: $C_{30}H_{46}N_2O_3$

Delphinin: $C_{24}H_{35}N O_2$

Colchinin: $C_{17}H_{19}N O_5$

Der Name dieser Alkaloïde deutet vielfach schon ihr Vorkommen an. Wir handeln nur das Veratrin und Colchicin ausführlicher ab:

Veratrin.

Veratrin: $C_{32}H_{52}N_2O_8$. Dieses Alkaloïd kommt im Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*), und in der weissen Nieswurzel (*Veratrum album*) vor. Das Veratrin krystallisirt in farblosen, kleinen, an der Luft verwitternden Prismen, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether sind. Es schmeckt scharf, ist sehr giftig und erregt in sehr geringer Menge als Staub und in Auflösung heftiges Niesen. In der

Wärme schmilzt es leicht zu einer harzartigen Masse, und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Schwefelsäure wird es gelb, roth und zuletzt violett. In concentrirter Salzsäure löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die gekocht sich allmählich violettroth färbt. Seine Salze sind noch wenig gekannt.

Die Darstellung dieser Base ist ähnlich der der vorhergehenden.

Colchicin: $C_{17}H_{19}NO_5$, in allen Theilen von *Colchicum autumnale* Colchici enthalten. Farblose, amorphe Masse von bitterem und zugleich kratzendem Geschmack. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt bei 140° , und zeigt nur sehr schwach ausgesprochene basische Eigenschaften. Ist giftig und bewirkt schon in kleinen Dosen Erbrechen und Durchfall. Geht mit verdünnten Säuren erwärmt in das isomere Colchicein über, welches eine krystallisirbare schwache Säure ist.

In ihrem Vorkommen vereinzelter stehende Alkaloide.

Atropin: $C_{17}H_{23}NO_3$. Ist in allen Theilen von *Atropa Belladonna* Atropin. und *Datura Stramonium* enthalten, welche beide Pflanzen, namentlich aber der Saft, sehr giftig sind und als Arzneimittel mehrfach angewendet werden.

Krystallisirt in feinen weissen Prismen, schmeckt unangenehm bitter und scharf, und ist in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erwärmen auf 90° schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Auflösung, auch seiner Salze, ist das Atropin leicht zersetzbar, unter Bildung von Ammoniak. Ist sehr giftig, und bewirkt in kleinster Menge starke Pupillenerweiterung.

Mit Barytwasser oder mit Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, spaltet es sich in Tropasäure: $C_9H_{10}O_3$ (vergl. S. 572), und in eine neue Base: Tropin.

Das Tropin, $C_8H_{15}NO$, krystallisirt aus Aether, in auch in Wasser und Alkohol leicht löslichen, farblosen, bei 61° schmelzenden Tafeln. Es bildet gut charakterisirte, krystallisirbare Salze.

Darstellung des Atropins. Sie ist eine ähnliche, wie jene der übrigen Darstell nichtflüchtigen Alkaloide. Die zu Anfang der Blüthezeit gesammelte Tollkirsche wird ausgepresst, das Albumin des Saftes durch Aufkochen coagulirt und das Filtrat, bis auf ein geringes Volumen eingedampft, mit Kalilauge und Chloroform geschüttelt. Hierbei nimmt das Chloroform das Atropin auf, und lässt es nach dem Abdestilliren des Ersteren zurück. Durch Binden an Schwefelsäure, Fällen aus der Lösung durch kohlensaures Kalium, und Umkrystallisiren aus Weingeist wird es rein erhalten.

Das früher unter dem Namen Daturin bekannte, aus Stechapfel dargestellte Alkaloïd ist mit Atropin identisch.

krystallisirbare Salze, und wird durch Oxydationsmittel wieder in Berberin zurückverwandelt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Berberin zwei stickstofffreie Säuren, von welchen die eine, in ihrem Aussehen der Gallussäure sehr ähnlich, die Formel $C_8H_8O_4$ hat; sie ist wahrscheinlich der Protocatechusäure (vergl. S. 575) homolog.

Aus der Berberiswurzel erhält man das Berberin durch Extraction mit Wasser, Aufnehmen des Rückstandes der wässerigen Lösung in Weingeist und Verdunsten zur Krystallisation.

Harmalin: $C_{13}H_{14}N_2O$, ist neben dem untenstehenden Harmin in den Samen von *Peganum Harmala*, der in Südrussland heimischen Steppenraute, enthalten. Harmalin

Perlmutterglänzende, farblose, allmählich sich röthlich färbende Krystalschuppen, wenig löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann. Einsäurige, krystallisirbare Salze liefernde Base. Mit Cyanwasserstoffsäure behandelt, geht es in eine neue Base: Hydrocyanharmalin: $C_{14}H_{15}N_3O$, über, und liefert mit Salpetersäure erhitzt: Nitroharmalin: $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O$. Andere Oxydationsmittel verwandeln es in einen rothen Farbstoff (Harmalarith).

Harmin: $C_{13}H_{12}N_2O$. Diese Base, neben Harmalin in der Steppenraute vorkommend, kann auch aus dem letzteren durch vorsichtige Oxydation erhalten werden. Farblose, glänzende, rhombische Säulen, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol. Schwächere einsäurige Base wie Harmalin, jedoch krystallisirbare Salze liefernd. Harmin.

Darstellung. Man erhält beide Basen, indem man die Harmalalassen mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure extrahirt, und die Lösung mit Kochsalz versetzt, wodurch beide Basen als salzsaure Salze ausgeschieden werden. Man löst den Absatz in Wasser, und fällt durch Zusatz von wenig Ammoniak zuerst das Harmalin, und sodann durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak das Harmin aus.

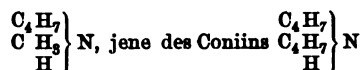
Piperin: $C_{17}H_{19}NO_3$. Ist in den verschiedenen Pfefferarten, namentlich *Piper nigrum* et *P. longum*, enthalten. Piperin.

Es krystallisirt in farblosen, wohl ausgebildeten, bei 100° schmelzenden Prismen, ist nichtflüchtig, geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen schmecken scharf, pfefferartig. Es reagirt neutral und verbindet sich überhaupt nur schwierig mit Säuren. In kalter concentrirter Salpetersäure löst es sich mit dunkelrother Farbe. Wird Piperin mit Natronkalk erhitzt, so entweicht eine flüchtige organische Base: das Piperidin, $C_5H_{11}N$, und im Rückstande bleibt eine harzartige, stickstoffhaltige Säure. Erhitzt man Piperin mit alkoholischer Kalilösung, so spaltet es sich unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Piperinsäure (vergl. S. 576) und Piperidin.

ellung. Darstellung. Man erhält das Piperin durch Auskochen von weissem Pfeffer mit Alkohol, Eindampfen des alkoholischen Auszuges, Behandlung des Rückstandes mit Wasser, und nachherige Extraction des mit etwas Kalihydrat versetzten Rückstandes mit Alkohol. Beim Verdunsten scheidet sich das Piperin aus, und wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

idin. Piperidin: $C_5H_{11}N$, welches auch direct aus den Pfeffersamen, durch Destillation des alkoholischen Auszuges derselben mit Kalihydrat vortheilhaft dargestellt werden kann, ist eine farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, die bei $106^\circ C$. siedet. Mit Säuren bildet es meist leicht krystallisirbare, neutrale Salze.

Das Piperidin ist eine Imidbase; es enthält noch 1 At. durch Alkoholradicale vertretbaren Wasserstoffs, wie sein Verhalten zu den Jodiden der Alkoholradicale ergibt. Es kann dieses Wasserstoffatom durch Alkohol-, aber auch durch Säureradiale substituirt werden. Seine Formel kann geschrieben werden:



Methylpiperidin: $C_5H_{10}(CH_3)N$, und Aethylpiperidin: $C_5H_{10}(C_2H_5)N$, sind farblose, bei 118° und 128° siedende Flüssigkeiten. Auch ein Benzoylpiperidin: $C_5H_{10}(C_7H_5O)N$, ist dargestellt.

in. Sinapin: $C_{16}H_{23}NO_5$. In den Samen von *Sinapis alba* als sulfocyanosaures Sinapin enthalten. Ist im freien Zustande nicht bekannt, da es sehr leicht zersetzbar ist. Das sulfocyanosaure Sinapin: $C_{16}H_{23}NO_5$, $CNSH$, erhält man, indem man gelbes Senfmehl, durch Auspressen von fettem Oel befreit, zuerst mit kaltem, dann mit heissem Alkohol extrahirt, den alkoholischen Auszug destillirt, um den Alkohol zu entfernen, und im Destillationsrückstande eine leichtere Flüssigkeitsschicht von einer schwereren durch Abgiessen trennt; aus der schwereren krystallisirt bei weiterem Abdampfen das Salz in farblosen feinen Nadeln; es ist schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol und schmilzt bei 130° . Die übrigen Salze des Sinapins krystallisiren ebenfalls. Kocht man sie mit Kali- oder Barythydrat, so zersetzt sich das Sinapin in Bilineurin und in Sinapinsäure: $C_{11}H_{13}O_5$ (s. S. 592).

in. Cytisin: $C_{20}H_{27}N_3O$, Alkaloid aus *Cytisus Laburnum*, in den Samen, den Rinden und den unreifen Schoten enthalten. Strahlig krystallinische Masse, bitterlich und kaustisch schmeckend, bei 154.5° schmelzend, bei höherer Temperatur sublimirend. Löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Sehr starke Pflanzenbase, das Ammoniak aus seinen Salzen austreibend. Das salpetersaure Salz krystallisirt leicht und schön. Die Darstellungsmethode (aus den Samen) ist eine sehr umständliche.

Es sind noch viele andere Alkaloide aus verschiedenen Pflanzen dargestellt, aber zum Theil nur sehr wenig gekannt, und namentlich ihre Alkaloidnatur mehrfach noch zweifelhaft. Wir führen nament-

lich auf: Hyoscyamin aus *Hyoscyamus niger* und *albus*, Emetin aus der Wurzel von *Cephaelis Ipecacuanha*, Aconitin aus *Aconitum Napellus*, Sanguinarin aus *Sanguinaria canadensis*, Corydalin aus den Wurzelknollen von *Corydalis tuberosa*.

Pyridin- und Chinolinbasen.

Pyridinbasen. Diese Basen finden sich im Steinkohlentheer und in dem, durch trockne Destillation thierischer stickstoffhaltiger Stoffe erhaltenen sogenannten Thieröle: *Oleum Dippellii animale*. Sie können als Ammoniakderivate wasserstoffärmerer Aldehyde angesehen werden, und sind zum Theil auch im sogenannten „Vorlauf“ des Rohspiritus an Essigsäure gebunden enthalten.

Sie sind mit den Basen der Anilinreihe isomer. Es sind folgende bekannt:

Pyridin	C ₅ H ₅ N
Picolin	C ₆ H ₇ N
Lutidin	C ₇ H ₉ N
Collidin	C ₈ H ₁₁ N
Parvolin	C ₉ H ₁₃ N
Corindin	C ₁₀ H ₁₅ N
Rubidin	C ₁₁ H ₁₇ N
Viridin	C ₁₂ H ₁₉ N

Alle diese Basen sind Nitrilbasen, wie ihr Verhalten gegen Jodäthyl, mit dem sie die Jodide von Ammoniumbasen geben, zeigt. Ihre Radicale sind aber grossentheils noch unbekannt.

Man erhält diese Basen aus dem rectificirten Steinkohlentheer und dem Thieröl, indem man mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die saure Lösung bis zur Austreibung nicht basischer flüchtiger Stoffe kocht und hierauf mit Kalihydrat destillirt, wobei die gemengten Basen übergehen; man befreit sie durch Schütteln mit Kalihydrat von Wasser und trennt sie hierauf durch fractionirte Destillation. Zuletzt destilliren Methylamin, Trimethylamin, Butylamin und Amylamin, hierauf folgen sich in nachstehender Ordnung die Basen:

Pyridin: C₅ H₅ N. Farblose, in jedem Verhältniss in Wasser lösliche, und bei 118·5° C. siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Bildet mit Säuren in Wasser leicht lösliche Salze. Geht in Berührung mit metallischem Natrium in die polymere Base Dipyridin, C₁₀H₁₀N₂ über. Wird bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Nicotinsäure und Cinchomeronsäure mit überschüssigem Kalk und beim Erhitzen von Nicotinsäure mit Brom und Wasser neben anderen Producten erhalten.

Picolin: C₆ H₇ N. Diese mit Anilin isomere Base kommt zugleich mit diesem und Leucolin im Steinkohlentheer und Knochenöl vor. Sie

bildet sich aber ausserdem in reichlicher Menge bei der trockenen Destillation von Acrolein-Ammoniak, und bei der Behandlung von Tribromallyl mit alkoholischem Ammoniak. Hierbei entsteht zuerst Dibromallylamin, welches bei fortgesetztem Erhitzen unter Austritt des Broms in Picolin übergeht. Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und brennend bitterem Geschmack, die bei 135°C. siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich verdunstet. Das Picolin löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt alkalisch und bildet mit Säuren schwierige krystallisirbare, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Chlorkalk färbt es nicht violett wie Anilin. Mit übermangansaurem Kalium oxydirt, liefert es Dicarboxypyridinsäure, $C_7H_5NO_4 = C_5H_3N \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$ dem Naphtalin ähnliche Blättchen, löslich in kochendem Wasser.

Lutidin. **Lutidin:** C_7H_9N . Bei 154°C. siedendes, leichtes, in Wasser wenig lösliches Oel, aromatisch riechend, mit Säuren leicht lösliche Salze bildend.

Collidin. **Collidin:** $C_8H_{11}N$. Bildet sich als Hauptproduct beim Erhitzen von Aldehyd-Ammoniak, entsteht aber auch beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit alkoholischem Ammoniak. Farbloses, bei 179°C. siedendes, in Wasser unlösliches Oel, von alkalischer Reaction, leicht löslich in Alkohol und Aether, mit Säuren zerfliessliche Salze bildend.

Parvulin. **Parvulin:** $C_9H_{13}N$, siedet bei 188°. Ist, noch nicht genau studirt, in den bei höherer Temperatur übergelassenen Antheilen der obengenannten Oele enthalten. Ebenso **Corindin**, $C_{10}H_{15}N$, bei 211°, **Rubidin**, $C_{11}H_{17}N$, bei 230°, und **Viridin**, $C_{12}H_{19}N$, bei 251° siedende Flüssigkeit.

Chinolinbasen. Bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin und verschiedener anderer nichtflüchtiger Basen mit Kalihydrat erhält man als Destillat eine ölige Flüssigkeit von basischen Eigenschaften. Man hat sie früher für eine bestimmte Base gehalten und Chinolin genannt, es hat sich aber später gezeigt, dass sie ein Gemenge mehrerer Basen ist, worunter Picolin, Lutidin und Collidin, die bei der fractionirten Destillation zuerst übergehen; über 200°C. aber destilliren andere flüchtige Basen über, nämlich:

Leucolin. **Chinolin (Leucolin):** C_9H_7N . Bei 238°C. siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von 1.085 specif. Gewicht, mit Säuren meist leicht krystallisirende Salze bildend. Bei 260°C. destillirt **Lepidin:** $C_{10}H_9N$, und bei 268°C. **Cryptidin:** $C_{11}H_{11}N$. Beides ölige Flüssigkeiten von basischen Eigenschaften.

**Lepidin und
Cryptidin.**

Erwärmt man Chinolin mit Amyljodid, so erhält man Amyl-Chinolinjodid: C_9H_{11} , C_9H_7NJ , welches beim Erwärmen mit Kali einen schönen blauen Farbstoff: $C_{28}H_{35}N_2J$, liefert. Derselbe krystallisirt in prachtvoll grünen Blättchen mit metallischem Reflex, die

bei 100° schmelzen, in Wasser und Aether unlöslich, in warmem Alkohol aber leicht löslich sind. Lepidin liefert einen ausserordentlich ähnlichen Farbstoff, $C_{30}H_{39}N_2J$. Beide werden unter dem Namen Cyanin in den Handel gebracht und können als Reagentien auf Säuren und Basen benutzt werden. Die intensiv dunkelblaue weingeistige Lösung derselben wird durch alle, auch die schwächsten Säuren entfärbt und die farblose, nur eine Spur von Säure enthaltende Lösung durch alle Basen wieder blau gefärbt.

Elfter Abschnitt.

Albuminstoffe. Eiweisskörper.

Allgemeiner
Charakter.

Unter dem Namen Albuminstoffe oder Eiweisskörper begreift man eine Gruppe stickstoffhaltiger Verbindungen, die im Thier- und Pflanzenreiche sehr allgemein verbreitet sind und daselbst theils gelöst (in Wasser, theilweise unter Beihülfe von Salzen), theils ungelöst und dann entweder histologisch organisirt, oder vollkommen amorph und aufgeschwemmt vorkommen.

In Lösung gehören sie zu den wichtigsten Bestandtheilen der thierischen Nahrungssäfte (Blut, Chylus, Lymphe); im organisirten Zustande nehmen sie an der Bildung der meisten thierischen Gewebe, unter der Form von Körnchen, Kernen, Zellen und Fasern Theil. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass einige Albuminstoffe ausserhalb des Organismus unter Umständen krystallisiren können, allein es scheint gewiss, dass sie innerhalb des lebenden Organismus niemals krystallisirt vorkommen.

Alle bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, und zwar ist die procentische Zusammensetzung der einzelnen Albuminstoffe eine ziemlich übereinstimmende. Bei ihrer Verbrennung bleibt stets etwas Asche zurück, welche hauptsächlich aus phosphorsaurem Calcium besteht. Sie besitzen weder sauren noch basischen Charakter und sind nichtflüchtig.

Albumin-
stoffe
sind meist
in zwei
Modifica-
tionen be-
kannt, einer
löslichen
und einer
unlöslichen.

Sie treten meist in zwei Modificationen auf: in einer löslichen und einer unlöslichen. In der löslichen Modification finden sie sich in den Säften des Thier- und Pflanzenleibes, in der unlöslichen entweder organisirt oder amorph. Die lösliche Modification geht zuweilen von selbst in die unlösliche über, oder sie kann in dieselbe künstlich durch Kochen, durch Behandlung mit Säuren oder gewissen Fermenten übergeführt werden.

Die lösliche Modification, bei niederer Temperatur verunstet, stellt gelbliche, durchscheinende, dem arabischen Gummi ähnliche Massen dar, die ohne Geruch und Geschmack, in Wasser löslich, aber in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Die unlösliche Modification ist im frisch gefällten Zustande weiss, flockig, klumpig, geruch- und geschmacklos, und erscheint unter dem Mikroskop als ein amorphes, körniges Gerinnsel. Im getrockneten und gereinigten Zustande stellt die unlösliche Modification gelbliche hornartig durchscheinende, zu einem gelblichen Pulver zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlösliche Massen dar.

Die Lösungen der Albuminstoffe werden durch die meisten Metall-oxyde gefällt. Die Niederschläge sind Verbindungen der Albuminstoffe mit den Oxyden, die gewöhnlich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder zum Theil löslich, aber auch in überschüssigen Albuminstoffen nicht unlöslich sind. Die Kupferoxydverbindungen der Eiweisskörper sind unlöslich oder wenig löslich in Wasser, lösen sich in kalihaltigem Wasser mit blauvioletter Farbe und werden aus dieser Lösung durch Neutralisation mit Säuren wieder gefällt.

Die wässrige Lösung der Albuminstoffe wird ferner durch Alkohol, Mineralsäuren, durch Gerbsäure, zuweilen auch durch Essigsäure und Kohlensäure gefällt; sie dreht die Polarisationssebene des Lichtes nach links.

Von kaustischen Alkalien werden die Albuminstoffe sämmtlich zu gesättigt-gelben Flüssigkeiten gelöst, wobei jedoch eine partielle Zersetzung stattfindet. Durch Säuren entstehen in den alkalischen Lösungen Niederschläge; concentrirte Salzsäure löst sie mit violetter Farbe, concentrirte Essigsäure löst sie ebenfalls; in der essigsäuren Lösung bewirken Ferrocyanium und Ferridcyanium, sowie Kaliumplatin-cyanür Niederschläge. Concentrirte Salpetersäure färbt sie beim Erhitzen gelb (Xanthoproteinsäure), Jod bewirkt ebenfalls eine intensiv gelbe Färbung (gutes Reagens unter dem Mikroskop), salpetersaures Quecksilberoxyd, welches salpetrige Säure enthält (Millon's Reagens), bewirkt damit beim Erwärmen bis auf 100° C. eine charakteristisch rothe Färbung. Mit Zucker und Schwefelsäure behandelt, färben sie sich schön purpurviolett. Beim Erhitzen schmelzen sie, bräunen sich, blähen sich auf unter Ausstossung eines Geruchs nach verbranntem Horn, und hinterlassen eine grauweisse, Kalk und Phosphorsäure enthaltende Asche. Bei der trockenen Destillation geben sie empyreumatische Oele (Dippels-Oel) und reichliche Mengen von kohlenurem Ammonium.

Alle Eiweisskörper sind eminent säulniissfähig und hiermit steht ihre Wirkung als Fermente, zu deren wirksamsten sie gehören, jedenfalls im Zusammenhange.

Mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, geben sie zahlreiche Zersetzungsproducte, von denen folgende mit Sicherheit nach-

Zer-
setzungs-
producte
der Albu-
minate.

Eiweisskörper.

718

Leisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure und Benzoësäure, die Aldehyde der Essig-Valeriansäure, Propionsäure, Buttersäure und Benzoësäure (Bittermandelöl)säure, Ammoniak werden dabei ausserdem organische flüchtige Basen **Neldet.**

Mit Schwefelsäure gekocht liefern sie Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, flüchtige Fettsäuren und Ammoniak.

Bei der Zerlegung mit Salzsäure und Zinnchlorür: Glutaminsäure, Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin und Ammoniak. Mit Barytwasser acht Tage lang auf 150° erhitzt: Leucin, Amidönanthylsäure, Amidovaleriansäure, zwei stickstoffhaltige Säuren, welche durch ihre Zusammensetzung der Asparaginsäure und Glutaminsäure sehr nahe stehen, Kohlensäure, Ammoniak und schweflige Säure. Bei weniger lang andauernder Einwirkung des Baryts entstehen krystallisirbare intermediäre Producte, welche man als Verbindungen betrachten kann, entstanden durch Vereinigung mehrerer Molecule Leucin oder seiner Homologen, mit Asparaginsäure oder einer isomeren Säure unter Wasserabspaltung. Durch Schmelzen mit Kalihydrat entstehen unter Entwicklung von Wasserstoffgas und reichlichen Mengen von Ammoniak dieselben Producte. Ausserdem aber ein krystallinischer Körper, der nach seinem ganzen Verhalten Indol ist.

Bei der Verdauung durch die Verdauungsfermente liefern sie die sogenannten Peptone, unter der Einwirkung des Pankreassecretes aber auch Asparaginsäure und Indol.

Durch die Fäulniss werden ebenfalls bedeutende Mengen flüchtiger Fettsäuren, Ammoniak, Schwefelammonium und flüchtige organische Basen, Leucin und Tyrosin erzeugt.

Salpetersäure bewirkt neben Zucker- und Kleesäure die Bildung eines gelben, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Stoffes, den man Xanthoproteinsäure genannt hat. Durch Königswasser werden daraus mehrere Producte erzeugt, worunter zwei chlorhaltige: ein flüchtiger: Chlorazol und ein nichtflüchtiger syrupartiger.

Bei der Zersetzung durch Brom und Wasser entstehen Kohlensäure, Bromanil, Tribromamidobenzoësäure, Bromoform, Bromessigsäure, Dibromessigsäure, Brombenzoësäure, Capronsäure, Oxalsäure, Asparaginsäure, Malaminsäure, Leucinimid und Ammoniak.

Man glaubte früher aus den Eiweisskörpern durch Kochen derselben mit Kalilauge den Schwefel, welchen sie enthalten, als Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kalium vollständig eliminiren zu können und nannte den, aus diesen gekochten kalischen Lösungen durch Essigsäure sich abscheidenden, für schwefelfrei gehaltenen Körper Protein (von *πρωτεῖν*, ich nehme den ersten Platz ein), indem man ihn für das Radical sämtlicher Albuminstoffe ansah und letztere als Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff, Schwefel, Phosphor (?), Amid etc. betrachtete. Daher der Name Proteinverbindungen für die Albuminstoffe. Ein schwefelfreies Protein giebt es aber nicht, und es ist gegenwärtig die Theorie und so ziemlich auch die Bezeichnung verlassen.

Ueber die chemische Constitution der Eiweisskörper lässt sich trotz zahlreicher Untersuchungen gegenwärtig kaum noch eine Vermuthung wagen. Da sie so sehr leicht zersetzbar sind, und alsbald in sehr tief eingreifender Weise zersetzt werden, so gelingt es nicht aus den Zersetzungsproducten eine rationelle Formel derselben zu construiren, denn es fehlen bei allen diesen Zersetzungen die Anfangsglieder und die Producte sind secundäre. Auch ihr Molekulargewicht ist so hoch, dass selbst die Aufstellung einer empirischen Formel Schwierigkeiten findet. Alles, was aus den verschiedenen Zersetzungsproducten der Albuminstoffe hervorgeht, ist die Thatsache, dass als ihre nächsten Zersetzungsproducte Leucin und seine Homologen, Asparagin und Asparaginsäure und Glutaminsäure, sowie auch Tyrosin anzusehen sind.

Die Albuminstoffe enthalten:

Kohlenstoff	52·7	bis	54·5	Proc.
Wasserstoff	6·9	"	7·3	"
Stickstoff	15·4	"	16·5	"
Sauerstoff	20·9	"	23·5	"
Schwefel	0·8	"	2·0	"

Die Eiweisskörper haben eine sehr hervorragende physiologische Bedeutung: einerseits als die Hauptbestandtheile aller Säfte und Gewebe des Thierkörpers und ein auch nie fehlender Bestandtheil des Pflanzenorganismus, andererseits als wesentlicher Bestandtheil aller wirklichen Nahrungsmittel. Für die Theorie der Ernährung war der Nachweis, dass die Albuminstoffe der Thier- und Pflanzenfresser nicht allein identisch sind, sondern dass auch in den Pflanzen Stoffe vorkommen, die in ihrer Zusammensetzung und den meisten ihrer Eigenschaften den thierischen Albuminstoffen genau parallel gehen, von epochemachender Wichtigkeit.

Wir versuchen in Nachstehendem eine gedrängte Charakteristik der wichtigeren Eiweisskörper, wie sie gegenwärtig angenommen werden, wobei wir jedoch ausdrücklich bemerken, dass die Eigenschaften der einzelnen hierher gehörigen Körper von verschiedenen Autoren abweichend angegeben werden, und die Unterschiede häufig nur in dem Verhalten derselben gegen ein oder das andere Lösungs- oder Fällungsmittel bestehen.

A. Thierische Eiweisskörper.

Albumin mit seinen Varietäten. Die unter der Bezeichnung Albumin zusammengefassten Eiweisskörper sind im Allgemeinen dadurch charakterisirt, dass sie in Wasser löslich sind, und aus diesen Lösungen beim Erhitzen in der unlöslichen Modification niedergeschlagen (coagulirt)

werden. Durch *sehr* verdünnte Säuren, durch kohlensaure Alkalien, und durch *Chlornatrium* werden sie aus diesen Lösungen nicht gefällt.

Serumalbumin, Bestandtheil aller Ernährungsflüssigkeiten, des *Blutes*, des Chylus, der Lymphe etc., pathologisch auch im Harne auf*weisend*. Wird aus Blutserum, oder noch besser aus Hydroceleflüssigkeit dargestellt, indem man diesen Flüssigkeiten sehr verdünnte Essigsäure so lange tropfenweise zufügt, bis ein flockiger Niederschlag entstanden ist, hierauf filtrirt, das Filtrat im Vacuum oder bei + 40° (nicht darüber), in flachen Schalen auf ein kleines Volumen verdunstet, nachdem man es mit etwas Soda nahezu neutralisirt hat, und die concentrirte Lösung der Dialyse (durch vegetabilisches Pergament) unterwirft. Wenn alle Salze diffundirt sind, verdunstet man die auf dem Dialysator zurückbleibende Flüssigkeit in einer Schale bei + 40° oder im Vacuum zur Trockne. So erhalten, ist es eine gelbliche, gummiähnliche etwas hyroskopische Masse, sich in Wasser völlig zu einer klebrigen, opalisirenden aber nicht fadenziehenden Flüssigkeit lösend. Die Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab (specif. Drehung — 56°), werden durch Schütteln mit Aether nicht coagulirt, wohl aber durch Alkohol; dieser Niederschlag ist unmittelbar nach dem Fällen in Wasser löslich, wird aber nach kurzer Zeit unlöslich darin. Kohlensäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure fallen, wenn die Temperatur nicht zu hoch und die Säuren nicht zu concentrirt waren, Serumalbuminlösungen nicht. Im anderen Falle, und wenn die Einwirkung zu lange gedauert hat, wird das Serumalbumin mehr oder weniger rasch in andere schwerer lösliche Albuminstoffe (Syntonine) verwandelt. Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure erzeugen in den wässerigen Lösungen im Ueberschuss der Säuren lösliche Niederschläge. Das Serumalbumin selbst löst sich in concentrirter Salzsäure auf; Wasser bewirkt in dieser Lösung einen im Ueberschuss des Wassers leicht löslichen Niederschlag. Ganz neutrale wässrige Lösungen von Serumalbumin coaguliren bei + 72 bis + 73°, Säuren und Salze erhöhen, Alkalien erniedrigen die Gerinnungstemperatur.

Wenn man blutkörperchenfreies Serum durch gutes Pergamentpapier dialysirt und dadurch von allen Salzen vollständig befreit, sollen die so erhaltenen Serumalbuminlösungen nach dem schwachen Ansäuern mit Essigsäure weder durch Kochhitze noch durch Alkohol mehr gefällt werden (?).

Eieralbumin.

Kann in ähnlicher Weise aus Eierweiss dargestellt werden, wie das Serumalbumin aus Blutserum etc. und besitzt sehr ähnliche Eigenschaften. Unterscheidet sich vom Serumalbumin in folgenden Punkten: Die wässerigen Lösungen lenken den polarisirten Strahl weniger stark nach links ab (specif. Drehung — 35.5°). Salzsäure in geringer Menge zugesetzt, bewirkt in den Lösungen keine Fällung; im Ueberschusse dagegen eine in concentrirter Salzsäure schwerlösliches Coagulum. Aether bewirkt

Paraglobulin etc.

beim Schütteln Fällung, während Serumalbuminlösung gefällt werden.

721

Paraglobulin, ein im Blutserum, den Blutzellen, in der flüssigkeit und wohl auch in anderen thierischen Flüssigkeiten enthaltener Eiweissstoff, welcher aus serösen Flüssigkeiten durch vorsichtige Neutralisation mit sehr verdünnten Säuren, durch Einleiten von Kohlensäure, theilweise auch schon durch blosses Verdünnen mit Wasser fällbar ist. Von dem Serumalbumin unterscheidet sich das Paraglobulin vorzugsweise dadurch, dass es 1) aus seinen Lösungen in salzhaltigem Wasser durch Verdünnung mit Wasser viel leichter ausgefällt wird wie Serumalbumin; 2) dass es im gefällten Zustande längere Zeit mit Wasser in Berührung, seine Löslichkeit in neutralen Alkalisalzen nicht verliert, und endlich 3) dadurch, dass es durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure in Neutralsalzen bald unlöslich wird.

Alkalialbuminate. Mässig concentrirte Lösungen kaustischer Alkalien erzeugen aus allen Eiweisskörpern als Kalium- oder Natriumalbuminat bezeichnete Stoffe, deren schwach alkalische Lösungen durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure oder Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, ebenso aber auch durch Einleiten eines Stromes von Kohlensäure gefällt werden. Versetzt man dagegen die schwach alkalische Lösung mit einer genügenden Menge von Natriumphosphat, so findet durch verdünnte Säuren auch bei gleichzeitiger Einwirkung von Siedhitze keine Fällung mehr statt. Die Lösungen werden weiterhin gefällt durch Magnesiumsulfat, durch Alkohol, durch Chlorbaryum und die Salze schwerer Metalle. Die getrockneten Albuminate quellen in Wasser auf, lösen sich darin aber nicht, auch in Essigsäure und verdünnter Kalilauge lösen sie sich langsam. In sehr verdünnter Salzsäure lösen sie sich leicht, sind aber unlöslich in Chlornatriumlösung.

Alkalialbuminate.

Casein. Käsestoff. Ein in der Milch aller Säugethiere enthaltener Eiweissstoff, der in den meisten Reactionen mit denjenigen der Alkalialbuminate übereinstimmt, sich aber dadurch von ihnen unterscheiden soll, dass er aus seinen Lösungen durch Labmagen coagulirt wird, seine Lösungen stärker circumpolarisiren, und dadurch, dass aus ihm ein weit grösserer Theil des Stickstoffs durch Barytwasser leicht abgespalten wird, wie aus Alkalialbuminaten.

Casein.
Käsestoff.

Myosin. Hauptbestandtheil des durch Todtenstarre geronnenen Muskelbündelinhalts, vor der Gerinnung im lebenden Muskel Bestandtheil des Muskelplasmas, d. h. des flüssigen Inhalts der Muskelröhren. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Kochsalzlösung, durch Kochen dieser Lösungen wie Serumalbumin coagulirend, durch Eintragen von festem Kochsalz ebenfalls daraus gefällt. Löslich in sehr verdünnter Sodalösung, in sehr verdünnten Säuren und Alkalien. Die alkalischen Lösungen verwandeln sich sehr rasch in Lösungen von Alkalialbuminat. Durch Alkohol wird es aus seinen Lösungen gefällt.

Myosin.

Eiweisskörper.

722

Syntonin.

aus todtstarren Muskeln durch mit Salzsäure im Wasser extrahirter Eiweissstoff. Gegenwärtig sind die durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf die schwach löslichen und coagulirten Eiweisskörper entstehenden Verdaunungsproducte, sowie auch jene Stoffe gerechnet, die aus der Ader der Eiweisskörper in concentrirter Salzsäure durch Wasser gefällt werden. Durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt und dann getrocknet, eine cohärente weisse Masse, unlöslich in Wasser und in Chlornatriumlösung, löslich in höchst verdünnter Salzsäure, in Kalkwasser, kaustischen und kohlensauren Alkalien. Aus der Auflösung in Kalkwasser coagulirt es beim Erhitzen wie Albumin.

Blutfibrin.

Blutfibrin. Blutfaserstoff. Im Blute, im Chylus, der Lymphe und pathologisch in einigen serösen Exsudaten findet sich, so lange sich die genannten Flüssigkeiten im Bereiche des lebenden Organismus befinden, ein Körper (fibrinogene Substanz) aufgelöst, welcher, wenn diese Flüssigkeiten der lebenden Gefässwand und damit dem Lebensinflusse entzogen werden, unter dem Einflusse theilweise ungekannter Momente, namentlich aber eines den Blutkörperchen angehörenden Bestandtheils: des Paraglobulins (fibrinoplastische Substanz), welcher in das Blutplasma diffundirt, nach längerer oder kürzerer Zeit von selbst in jenen Körper übergeht, den wir Blutfibrin nennen und auf dessen Unlöslichwerden die Gerinnung des aus der Ader gelassenen, oder des in den Adern von Leichen befindlichen Blutes beruht. Der geronnene Blutfaserstoff stellt im feuchten frischen Zustande eine gelblich, auch wohl graulich-weiße, fest-weiche, elastisch-zähe Masse von scheinbar faseriger Structur dar, welche geruch- und geschmacklos und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Getrocknet besitzt sie alle den unlöslichen Albuminstoffen zukommenden Eigenschaften und lässt sich in diesem Zustande auch von anderen Gliedern der Gruppe durchaus nicht unterscheiden. Der feuchte geronnene Blutfaserstoff löst sich in Essigsäure und Alkalien leichter auf, als andere Albuminstoffe; in salzsäurehaltigem Wasser quillt er zu einer gallertartigen Masse auf, ohne sich zu lösen, dagegen löst er sich in gewissen Salzen mit alkalischer Basis, namentlich in Salpeterlösung, wenn er mehrere Stunden lang bei 30° bis 40° C. damit digerirt wird. In Berührung mit Wasserstoffsperoxyd bewirkt er eine sehr lebhaftige Zersetzung desselben, wobei unter Aufbrausen Sauerstoff entweicht.

Auf dem Unlöslichwerden des Fibrins beruht die Gerinnung des Blutes.

Eigenschaften des geronnenen Blutfaserstoffs.

B. Pflanzliche Eiweisskörper.

Kleber.

Kleber. In den Cerealien ist eine Substanz enthalten: der Kleber, der in grösster Menge aus dem Weizenmehl erhalten wird, indem man selbes mit Wasser zu einem Teige anmacht, diesen hierauf in ein Lein-

wandsäckchen einbindet und dann mit Wasser
Stärkemehl und andere Stoffe vollkommen entfernt
bleibt er dann als eine gelblich-graue, zähe, elastische Masse, bis das

Behandelt man diese bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Kalihydrat, so löst sie sich nahezu vollständig auf, und auf Zusatz von Essigsäure in geringem Ueberschuss aus dieser Lösung der Kleber reiner gefällt. Extrahirt man den gewaschenen Niederschlag vollständig mit Weingeist, Alkohol und Aether, so bleibt Glutencasein zurück: eine weissgraue, getrocknet erdige Masse von den allgemeinen Charakteren der unlöslichen Eiweisskörper. Aus den alkoholischen Lösungen scheidet sich beim Concentriren zuerst Glutenfibrin ab, eine bräunlich gelbe, nach dem Trocknen hornartige Masse. Charakteristisch für diesen Körper ist die Eigenschaft, aus seiner Lösung in kochendem Weingeist sich beim Erkalten fast vollständig wieder abzuscheiden. In der Lösung sind nach der Abscheidung noch zwei früher unter der Bezeichnung Pflanzenleim zusammengeworfene Stoffe: Mucedin und Gliadin enthalten, welche aus ihrer verdünnten weingeistigen Lösung durch Fällung mit 90 proc. Alkohol, worin das Mucedin unlöslich ist, getrennt werden. Sämmtliche Kleberstoffe liefern bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure und Asparaginsäure.

Beim Keimen der Samen geht das Glutencasein in einen löslichen noch nicht rein dargestellten Eiweisskörper über, Diastas genannt. Er ist dadurch merkwürdig, dass er bei 70° grosse Massen von Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln vermag (vergl. S. 397). Er ist im Malz und Malzauszug enthalten.

Pflanzencasein. Legumin. In den Hülsenfrüchten, den Bohnen, Erbsen und Linsen, ferner in vielen ölreichen Samen, wie den Mandeln, kommt ein Albuminstoff vor, welcher mit dem Casein der Milch alle wesentlichen Eigenschaften gemein hat. Man stellt ihn dar, indem man Bohnen, Erbsen, Linsen oder Wicken gepulvert mit sehr schwach alkalischem Wasser extrahirt, die decantirten Lösungen mit verdünnter Essigsäure ausfällt, den Niederschlag abermals in schwach alkalischem Wasser löst, wieder mit Essigsäure fällt, und den Niederschlag mit Weingeist und Aether auswäscht. Nach dem Trocknen grauweisse, brüchige, erdige Masse, sich leicht in ein stäubendes Pulver verwandelnd; sehr leicht löslich in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten, auch in Chlornatriumlösung. Es wird aus seinen Auflösungen durch Lab, durch Essigsäure, durch Alkohol u. s. w. niedergeschlagen und seine Lösung gerinnt beim Sieden nicht, sondern bildet wie die Milch beim Abdampfen eine sich immer wieder erneuernde Haut. Nach längerem Stehen unter Wasser löst es sich nicht mehr vollständig in Chlornatriumlösung auf. Durch längeres Stehen wird die Leguminlösung unter Bildung von Milchsäure sauer. Ein vom Legumin in seinen Reactionen etwas abweichender

Eiweisskörper.

724

Conglutin.

aus den gelben und blauen Lupinen, sowie aus den Wurzeln erhalten: Conglutin. Legumin und Conglutin. Stoff wird aus der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Asparaginsäure und Lävulinsäure, Leucin und Tyrosin. Bei der Oxydation mit Kaliummanganat giebt Conglutin flüchtige Fettsäuren (vorwiegend Caprinsäure) und Asparaginsäure.

• Pflanzenalbumin ist in allen Pflanzensäften aufgelöst, besonders im Saft der als Gemüse benutzten krautartigen Gewächse. Es ist sehr schwierig rein zu erhalten, gleicht aber, so weit man es kennt, durchaus dem Thieralbumin.

H ä m o g l o b i n .

Hämoglobin.

In den rothen Blutzellen ist als färbender Bestandtheil ein eisenhaltiger, zu den Eiweisskörpern in naher Beziehung stehender, das Hämoglobin enthalten. Wenn das Blut dem Lebenseinflusse entzogen ist, kann das Hämoglobin nach verschiedenen Methoden krystallisirt erhalten werden, und zwar wird seine Krystallisation vorzüglich durch solche Momente hervorgerufen, welche die Blutzellen, sei es durch einfache Lösung, sei es durch chemische Veränderungen zum Verschwinden bringen. Am Leichtesten erhält man krystallisirtes Hämoglobin aus Hunde- oder Pferdeblut, indem man das defibrinirte Blut mit dem vielfachen (10-fachen) Volumen Kochsalzlösung vermischt, bei niederer Temperatur so lange stehen lässt, bis sich der grösste Theil der Blutzellen abgesetzt hat, das Blutzellensediment mit Aether schüttelt, den Aether entfernt und die filtrirte Hämoglobininlösung nach dem Abkühlen auf 0° mit kaltem Weingeist versetzt bei — 5° bis — 10° einige Tage stehen lässt. Die sich abscheidenden Hämoglobinkrystalle werden durch Umkrystallisiren, durch Lösen in Wasser, abermaliges Fällen mit Alkohol etc. gereinigt. Die aus dem Blute verschiedener Thierspecies erhaltenen Hämoglobinkrystalle unterscheiden sich durch ihre Krystallform (hexagonal und rhombisch), so wie durch ihre etwas abweichenden Löslichkeitsverhältnisse. Die Hämoglobinkrystalle enthalten im Mittel in 100 Thln. Kohlenstoff 54·00, Wasserstoff 7·25, Stickstoff 16·25, Eisen 0·42, Schwefel 0·63, Sauerstoff 26·45.

cyhämo-
obin.

Bei Luftzutritt dargestellt enthält das Hämoglobin chemisch locker gebundenen Sauerstoff (Oxyhäoglobin). Die Krystalle sind blutroth, durchsichtig, doppelt-brechend, seideglänzend, und verwandeln sich unter 0° getrocknet und gepulvert in ein hellziegelrothes Pulver. Ueber 0° getrocknet nehmen sie eine mehr blaurothe Farbe an, indem sie ihren Sauerstoff verlieren (reducirtes Hämoglobin). Beim Erhitzen verbrennen sie unter Hinterlassung von reinem Eisenoxyd. In Wasser sind die Hämoglobinkrystalle alle löslich, doch ist ihre Löslichkeit für die verschiedenen Blutarten eine verschiedene.

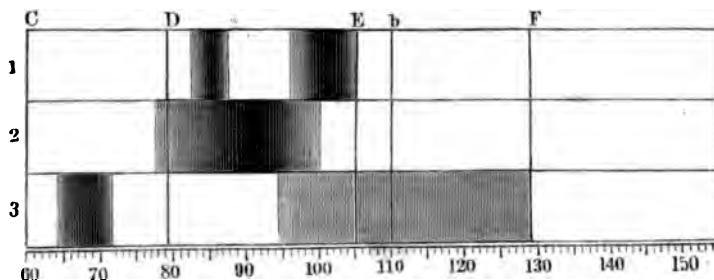
Das durch eine wässrige Hämoglobinlösung, oder durch verdünntes Blut hindurchgegangene Licht erzeugt ein charakteristisches Spectrum. Dasselbe zeigt nämlich zwei dunkle Streifen (Absorptionsstreifen) zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E des Sonnenspectrums in Gelb und Grün (Fig. 18, 1). Leitet man in die Lösung Kohlensäure, oder behandelt man sie mit etwas Ammoniak oder Schwefelammonium, so werden diese Streifen durch einen einzigen schlecht begrenzten breiteren, in der Mitte zwischen D und E liegenden ersetzt (Fig. 18, 2). Schüttelt man aber nur die Lösungen wieder mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, so treten die beiden Streifen wieder hervor.

Optisol
Verhal

Aus dem Oxyhämoglobin treibt Kohlenoxyd den Sauerstoff aus und bildet Kohlenoxydhämoglobin. Das Hämoglobin besitzt in der That die merkwürdige Eigenschaft, sich mit gewissen Gasen, wie Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickoxyd, zu eigenthümlichen losen Verbindungen

Kohlen
oxydhä
moglobin.

Fig. 18.



zu vereinigen, die krystallisirbar sind und diese Gase sehr leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum wieder abgeben. Die Lösungen des Kohlenoxydhämoglobins liefern ebenfalls zwei Absorptionsstreifen, deren Lage aber eine von jener der Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins etwas verschiedene ist.

Das Hämoglobin ist sehr leicht zersetzbar; bei Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher noch beim Erhitzen; dabei entstehen als bis nun constatirte Zersetzungsproducte: Eiweisskörper, flüchtige Fettsäuren, worunter Ameisensäure und Buttersäure, und verschiedene eisenhaltige Pigmente (Hämatin, Hämin u. a.). Die Lösungen des Hämatins in schwefelsäurehaltigem Alkohol, welche man bei der Extraction von eingetrockneten Blutflecken mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erhält, zeigen das charakteristische Spectrum (Fig. 18, 3).

Hämat
und H

Behandelt man Blut oder Hämoglobin mit Eisessig in gelinder Wärme; so scheiden sich aus der schwarzrothen Lösung allmählich dunkelroth gefärbte Krystalle (Häminkrystalle) aus, die einer Zersetzung eines Bestandtheils der Blutkörperchen, oder des Hämoglobins ihre Entstehung verdanken und für die Erkennung des Blutes in medicolegalen Fällen von Wichtigkeit sind.

A l b u m i n o i d e .

Ulgemeiner
Charakter.

Wir bezeichnen mit diesem Namen eine Reihe dem Thierorganismus eigenthümlicher stickstoffhaltiger Stoffe, die im Allgemeinen dadurch charakterisirt sind, dass sie nicht, wie die eigentlichen Albuminstoffe vorzugsweise in Lösung und als Cytoblastem vorkommen, sondern meist selbst organisch sind und Bestandtheile der verschiedenen thierischen Gewebe bilden. Man hat sie Albuminoide genannt.

Ihre Zusammensetzung nähert sich einigermaassen jener der Albuminstoffe, doch enthalten sie weniger Kohlenstoff. In ihrem Verhalten unterscheiden sie sich von den eigentlichen Albuminstoffen vorzüglich durch ihre Nichtfällbarkeit durch Salpetersäure und Ferrocyankalium. Ihre Zersetzungsproducte stimmen im Allgemeinen mit jenen der Albuminstoffe überein.

Kochen-
m.

Knochenleim. Glutin. Zusammensetzung in 100 Thln.: Kohlenstoff 50·76, Wasserstoff 7·15, Stickstoff 18·32, Schwefel 0·56, Sauerstoff 23·21.

Unter dem Namen Leim begreift man Substanzen, die als solche im thierischen Organismus in der Regel keineswegs fertig gebildet vorkommen, sondern sich erst durch die Einwirkung kochenden Wassers auf gewisse thierische Gewebe, die man deshalb leimgebende nennt, bilden. Zu den leimgebenden Geweben gehört das Knorpelgewebe, der Knochenknorpel, das Bindegewebe, das Gewebe der Hornhaut und zum Theil das elastische Gewebe. Durch längeres Kochen gehen alle diese Gewebe unter Zerstörung ihrer histologischen Structur in Leim über. Mit dem Namen Glutin oder Knochenleim bezeichnen wir den Leim, der durch Kochen der Knochenknorpel, der Sehnen, des Bindegewebes, des Hirschhorns, der Kalbsfüsse und der Fischschuppen erhalten wird. Ein mit dem Glutin in den meisten Eigenschaften übereinstimmender aber optisch-inactiver Stoff: Pseudoglutin, wurde im leukämischen Blute aufgefunden.

Der vollkommen reine getrocknete Knochenleim ist spröde, glasartig durchsichtig, nahezu farblos, ohne Geruch und Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich in höherer Temperatur. In kaltem Wasser quillt er auf, wobei er seine Durchsichtigkeit verliert, in kochendem löst er sich zu einer dicklichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht. Wasser, welches nur 1 Proc. Leim enthält, wird beim Erkalten noch gallertartig. Durch länger fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren, dasselbe bewirkt concentrirte Essigsäure. In Alkohol und Aether ist er unlöslich.

erhalten
in
Agentien.

Von Alaunlösung, sowie von Silber-, Kupfer-, Blei-, Quecksilberoxydul- und Eisensalzen werden Glutinlösungen nicht gefällt, ebensowenig durch Ferro- und Ferridcyankalium. Versetzt man aber eine Glutinlösung mit Alaun und hierauf mit mehr Kali, als zur Fällung der reinen

Alaunlösung nöthig wäre, so entsteht ein Niederschlag, der eine Verbindung von Leim mit basisch-schwefelsaurem Aluminium ist. Gerbsäure erzeugt auch in sehr verdünnten Leimlösungen einen starken gelblichen Niederschlag von gerbsaurem Leim. Auch die leimgebenden Gewebe selbst vereinigen sich mit Gerbstoff, den sie aus einer wässerigen Lösung vollständig aufnehmen, zu Verbindungen, die nicht mehr fäulnissfähig sind; Leder (vergl. Gerbsäuren S. 581).

Bei der trocknen Destillation liefert der Leim zahlreiche ammoniakalische Zersetzungsproducte, worunter die Basen Methylamin, Butylamin etc., die Picolin- und die diesen ähnlichen Pyrrolbasen.

An der Luft geht der Knochenleim leichter und rascher in Fäulniss über, als irgend eine andere Thiersubstanz. Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert er dieselben Producte wie die Albuminstoffe, mit Schwefelsäure und Alkalien Glycin (vergl. S. 221), woher der Name Leimzucker oder Glycocoll für diesen Körper, und Leucin, nebst anderen nicht näher studirten Producten.

Gewinnung. Der Knochenleim wird als sogenannter Tischlerleim vielfach und in bekannter Weise angewendet. Zu den besseren Sorten verwendet man Pergament oder Thierhäute, zu den schlechteren: Sehnen oder Knochen. Letztere werden vor dem Kochen zur Entfernung der Knochenerde wohl auch mit roher Salzsäure ausgezogen. Die klare Leimlösung lässt man in hölzernen Formen erkalten. Am reinsten erhält man das Glutin, wenn man Bindegewebe, Hirschhorn, Kalbsfüsse oder Hausenblase bis zur völligen Lösung mit Wasser kocht, heiss filtrirt und durch längeres Behandeln der Gallerte mit kaltem Wasser, von den in kaltem Wasser löslichen Beimengungen befreit. Ausser seinen übrigen Anwendungen als Klebmittel dient der Knochenleim auch als Klärungsmittel für gerbstoffhaltige Flüssigkeiten.

Knorpelleim. Chondrin. Zusammensetzung in 100 Thln.: Kohlenstoff 49.93, Wasserstoff 6.61, Stickstoff 14.47, Schwefel 0.41, Sauerstoff 28.58. Knorpelleim.

Diese Leimart bildet sich beim Kochen der permanenten Knorpel, der Knochenknorpel vor der Ossification, der Hornhaut des Auges und vieler pathologischer Geschwülste, insbesondere des sogenannten *Enchondroms* mit Wasser. Die Eigenschaften des Chondrins stimmen mit denen des Glutins vielfach überein, namentlich gilt dies für das physikalische Verhalten, die Löslichkeitsverhältnisse und die Fähigkeit der Lösungen, beim Erkalten zu gelatiniren. Das Verhalten der Lösungen aber gegen Reagentien ist ein verschiedenes. Während nämlich Chondrin durch Essigsäure, Alaun und Metallsalze gefällt wird, ist dies bei Glutinlösungen nicht der Fall. Umgekehrt bringt Quecksilberchlorid in Glutinlösungen einen starken Niederschlag hervor, während in Chondrinlösungen nur eine Trübung entsteht. Chondrin giebt durch Schwefelsäure zersetzt nur Leucin und kein Glycin. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es unter anderen Zersetzungsproducten Traubenzucker.

Hornstoff.

Hornstoff. Keratin. Zusammensetzung in 100 Thln.: Kohlenstoff 50·86, Wasserstoff 6·78, Stickstoff 16·98, Schwefel 2·88, Sauerstoff 22·50.

Chemisch rein ist der Hornstoff noch nicht dargestellt und es ist überhaupt die chemische Natur des Hornstoffes noch nicht genügend erforscht. Zum Hornstoff rechnet man verschiedene Theile des thierischen Organismus, die in ihrer histologischen Structur mit jener der Hörner der wiederkäuenden Säugethiere Uebereinstimmung zeigen. Im jugendlichen Zustande bestehen sie alle aus kernhaltigen Zellen, welche aber bei späterer Entwicklung in kernlose Schuppchen oder Blättchen übergehen. Zellenmembran, Inhalt und Kern scheinen anfangs chemisch different zu sein. Es gehören hierher Epithelium, Epidermis, Nägel, Klauen, Horn, Haare, Wolle, Federn, Fischbein und Schildpatt.

Alle diese Gewebe sind ihrem grössten Theil nach unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; durch Kochen mit Wasser werden sie zum Theil weich, geben aber keinen Leim. Werden einige davon unter einem Drucke von mehreren Atmosphären mit Wasser gekocht, so gehen sie grösstentheils in Lösung (Haare). In sehr concentrirter Essigsäure quellen sie gallertartig auf und lösen sich, mit Ausnahme der Haare. In Alkalien lösen sie sich leicht auf; die alkalische Auflösung giebt mit Essigsäure versetzt, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag. Horn entwickelt schon mit Wasser gekocht Schwefelwasserstoff. Schwefelsäure zersetzt diese Gewebe unter Bildung von viel (4 Proc.) Tyrosin und Leucin. Salpetersäure färbt sie gelb (Xanthoproteinsäure). Die Vogelfedern und Haare gehen eine Asche, die nicht unbedeutliche Mengen von Kieselerde enthält.

Fibroin.

Fibroin: $C_{15}H_{23}N_5O_6$. Das Fibroin ist ein Bestandtheil der Seide und der sogenannten Herbstfäden.

Getrocknet stellt es eine weisse, glänzende, zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Essigsäure nur wenig lösliche Masse dar, die sich in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak löst, ebenso beim Kochen mit kaustischen Alkalien. Wird die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Fibroin wieder unverändert in Flocken aus. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen es ebenfalls auf; aus der mit Wasser verdünnten Auflösung wird es durch Gallastinctur wieder niedergeschlagen. Eine Eigenthümlichkeit des Fibroins ist es, dass es aus seinen Lösungen gefällt, stets wieder in Fadenform abgeschieden wird. Durch längeres Kochen mit Schwefelsäure wird es unter Bildung von Tyrosin, Leucin und Glycin zersetzt.

Am bequemsten erhält man das Fibroin aus Rohseide, indem man dieselbe mit kalter Natronlauge behandelt, die farblos gewordene nach etwa 18 Stunden abpresst, vollständig auswäscht, und sie hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der Rückstand ist Fibroin.

Spongion ist eine ähnliche im Badeschwamm enthaltene Substanz, die aber

bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Glycin und Leucin, aber kein Tyrosin liefert.

Conchiolin, bleibt beim Behandeln der Muschelschalen mit Salzsäure Conchiolin. als eine glänzende filzig verwebte Masse zurück, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, beim Kochen mit Wasser keinen Leim liefernd.

Seidenleim. Sericin: $C_{15}H_{25}N_5O_8$. Wird erhalten, indem man Seidenleim. Seide längere Zeit unter starkem Drucke mit Wasser auskocht, wobei der Seidenleim in Lösung geht. Leimähnliche, gelblich durchscheinende, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse. Die essigsäure Lösung giebt mit Ferrocyankalium einen grünlichen Niederschlag, die wässrige Lösung wird durch Alkohol, Gerbsäure, Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxydul und Zinnchlorid gefällt. Durch Schwefelsäure entsteht aus Seidenleim neben Leucin und Tyrosin die dem Glycin ähnliche Glyceraminsäure (Serin): $C_3H_7NO_3$.

Schleimstoff. Mucin. Mit diesem Namen bezeichnet man gewisse, Schleimstoff. aus schleimigen thierischen Flüssigkeiten gewonnene Albuminoide. Am genauesten studirt ist das Mucin aus dem schleimig-zähen Inhalt einer Balgeschwulst, und jenes aus dem Schleime der Weinbergschnecke. Zusammensetzung und Eigenschaften beider Mucine zeigen aber nicht unbedeutende Abweichungen. Das Mucin besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, den Flüssigkeiten, in welchen es sich, wenn auch in geringer Menge aufgelöst befindet, eine zähe klebrige, stark fadenziehende Consistenz zu verleihen. Seine Lösung gerinnt beim Kochen nicht, wohl aber durch Zusatz von Alkohol. Essigsäure erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, Mineralsäuren fällen den Schleimstoff ebenfalls aus seinen Lösungen, im Ueberschuss der Säure löst sich aber der Niederschlag wieder auf. Die salzsaure Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt, auch Gerbsäure und Quecksilberchlorid giebt keine Fällung. Die Lösungen des Schleimstoffs drehen die Polarisationssebene des Lichtes nach links. Beim Kochen mit Schwefelsäure liefert er Leucin und Tyrosin.

Alphabetisches Register.

A.

- Abietinsäure 677.
Absinthol 649.
Acaroidharz 682.
Acenaphten 620.
Acenaphtylen 620.
Acetal 201.
Acetaldehyd 199.
Acetamid 218.
Acetanilid 489.
Acetenylbenzol 530.
Acetnaphtalid 614.
Acetomilchsäure 283.
Aceton 209.
Acetonsäure 290.
Acetonitril 422.
Acetophenon 601.
Acetyläpfelsäure-Aethyl-
äther 329.
Acetylbromid 213.
Acetylchlorid 213.
Acetylcyanid 423.
Acetylen 374.
Acetylendibromid 374.
Acetylendichlorid 374.
Acetylenjodid 374.
Acetylschwefelsäure 374.
Acetylentetrabromid 374.
Acetylglycin 223.
Acetylglycolsäure 278.
Acetyljodid 213.
Acetylocitronensäure-
Aethyläther 344.
Acetylpersulfid 168.
Acetylsalicylsäure 566.
Acetylsulfocarbamid 456.
Acetylsuperoxyd 194.
Aconitin 718.
Aconitsäure 344.
Aconsäure 325.
Acridin 603.
Acrolein 231.
Acrolein-Ammoniak 232.
Acrylaldehyd 231.
Acrylsäure 230.
Acrylsäure Salze 230.
Adipinsäure 317.
Adipinsäure Salze 317.
Adipoäpfelsäure 317.
Adipomalsäure 332.
Adipoweiensäure 317.
Aepfelöl 181.
Aepfelsäure 328.
Aepfelsäure-Aethyläther
329.
Aepfelsäure Salze 329.
Aerugo crystallisata 164.
Aesculetin 658.
Aesculin 658.
Aethan 103.
Aethenylbenzol 529.
Aether 74.
— anaestheticus 125.
— gemischte 75.
— zusammengesetzte 75.
Aethersche Oele 652.
Aethersäuren 75.
Aethionsäure 262.
Aethomethoxalsäure 291.
Aethosilicopropionsäure-
äther 173.
Aethyl 103.
— acetyläpfelsaures 329.
— acetylcitronsaures 344.
— acrylsaures 231.
— äpfelsaures 301.
— ameisensaures 158.
Aethyl, benzoësaures 548.
— bernsteinsaures, nor-
males 309.
— buttersaures, normales
175.
— caprinsaures 187.
— capronsaures 182.
— caprylsaures 185.
— chlorkohlensaures 446.
— cyankohlensaures 439.
— cyansaures 426.
— diacetoweiensaures 338.
— essigsaures 165.
— fumarsaures 321.
— glycolsaures 276.
— heptylsaures 184.
— isobuttersaures 178.
— isocyansaures 426.
— laurinsaures 187.
— mellithsaures 590.
— myristinsaures 187.
— nitroglycolsaures 277.
— oxalsaures 300.
— palmitinsaures 188.
— propionsaures 170.
— sulfoxaminsaures 303.
— schleimsaures 406.
— sorbinsaures 241.
— valeriansaures 180.
— weinsaures 338.
Aethyläther 111.
Aethylaldehyd 199.
Aethylalkohol 103.
Aethylallyl 269.
Aethylamidoparaoxyben-
zoësaure 568.
Aethylamin 116.
Aethylaminplatinchlorid
117.

- Aethylamylanilin 489.
 Aethylanilin 489.
 Aethylbenzoesäure 557.
 Aethylbenzol 526.
 Aethylbromid 111.
 Aethylcarbylamin 422.
 Aethylchlorid 110.
 Aethylconiin 695.
 Aethylcrotonsäure 236.
 Aethylcyanide 422.
 Aethyltrimethylbenzol 529.
 Aethyltrimethylcarbinol, 141.
 Aethylsulfid 116.
 Aethyldithionsäure 120.
 Aethylen 249, 250.
 — einfach essigsäures 252.
 — zweifach essigsäures 251.
 Aethylenacetyloxychlorid 253.
 Aethylenäther 252, 253.
 — gemischte 254.
 Aethylenalanin 224.
 Aethylenalkohol 252.
 Aethylenbernsteinsäure 307.
 Aethylenbleimercaptid 254.
 Aethylenbromid 250.
 Aethylenchlorid 250.
 Aethylen-diamin 255.
 Aethylen-disulfonsäure 263.
 Aethylenharnstoff 452.
 Aethylenjodid 250.
 Aethylenmercaptan 254.
 Aethylenmilchsäure 285.
 Aethylenmonosulfonsäure 262.
 Aethylen-naphtalin 620.
 Aethylenoxyamine 256.
 Aethylenoxybromid 253.
 Aethylenoxychlorid 252.
 Aethylenoxyd 253.
 Aethylenoxyhydro-sulfid 255.
 Aethylenoxysulfid 255.
 Aethylenprotocatechusäure 576.
 Aethylenreihe 249.
 Aethylen-schwefelsäure 262.
 Aethylen-sulfhydrat 254.
 Aethylen-sulfid 254.
 Aethylen-sulfonsäuren 261.
 Aethylen-sulfonschwefelsäure 262.
 Aethylglycin 223.
 Aethylglycol 252.
 Aethylglycolamid 278.
 Aethylglycolsäure 278.
 Aethylharnstoff 451.
 Aethylhydantoin 470.
 Aethylhydro-sulfid 115.
 Aethylidenbernsteinsäure 3 4.
 Aethylisopropylisobutylphosphin 135.
 Aethylidenchlorid 250.
 Aethylidenmilchsäure 279.
 Aethyljodid 111.
 Aethylkakodyl 121.
 Aethylkalium 120.
 Aethylkohlsäure 110.
 Aethylkreatinin 470.
 Aethyl-lactamid 284.
 Aethylmalonsäure 316.
 Aethylmercaptan 115.
 Aethyl-Methyläther 115.
 Aethylmethylbenzol 526.
 Aethylnaphtalin 620.
 Aethylmilchsäure 282.
 Aethylnatrium 120.
 Aethylnicotinoxydhydrat 697.
 Aethylnitrosäure 126.
 Aethyloxalsäure 300.
 Aethyloxyd 111.
 Aethyloxydhydrat 103.
 Aethylzinkoxyd 120.
 Aethylphenol 526.
 Aethylphenylamin 489.
 Aethylphloretinsäure 371.
 Aethylphosphin 118.
 Aethylphosphinsäure 118.
 Aethylphosphorsäuren 110.
 Aethylproparyläther 375.
 Aethylreihe 103.
 Aethylsalicylsäure-Methyläther 565.
 Aethylschwefelsäure 107.
 Aethylsenföl 432.
 Aethylsulfhydrat 115.
 Aethylsulfocarbamid 456.
 Aethylsulfocarbaminsäure 457.
 Aethylsulfonsäure 120.
 Aethylsulfoxamid 304.
 Aethylsulfid 115.
 Aethyltrimethyläthan 144.
 Aethyltrisulfid 116.
 Aethyltoluol 526.
 Aethylurethan 453.
 Aethylverbindungen 103.
 Aethylweinsäure 338.
 Aethylxylol 529.
 Aethylzink 120.
 Alakreatin 469.
 Alakreatinin 470.
 Alanin 223.
 Alantcamphor 649.
 Albumine 719.
 Albuminoide 726.
 Albuminstoffe 716.
 Aldehyd 195, 593.
 Aldehyd-Ammoniak 200.
 — saures schwefligs. 200.
 Aldehydblau 532.
 Aldehydgrün 533.
 Aldehyd-Natrium, saures schwefligsäures 200.
 Aldehyde 195.
 Aldol 290.
 Alizarin 628.
 Alkaliaalbuminat 721.
 Alkalien, Einwirkung derselben auf organische Verbindungen 51.
 Alkalimetalle, Einwirkung auf organische Verbindungen 50.
 Alkaloide 694.
 — flüchtige 695.
 — nichtflüchtige 697.
 Alkarsin 96.
 Alkohol, absoluter 106.
 Alkoholate 104.
 Alkohole, aromatische 573.
 — einwerthige 68.
 — mehrwerthige 68.
 — normale 74.
 — primäre 72.
 — secundäre 72.
 — tertiäre 73.
 Alkoholometer 105.
 Alkoholometrie 105.
 Alkoholradicale, deren Verbindungen u. Beziehungen 69.
 Allantoin 460.
 Allantoxinsäure 461.
 Allantursäure 461.
 Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen 1.
 Allitursäure 462.
 Allophanamid 454.
 Allophan-säure 454.
 Alloxan 461.
 Alloxansäure 462.
 Alloxantin 462.
 Allyl 369.
 — ameisensaures 370.
 — cyansaures 426.
 — essigsäures 370.
 — oxalsaures 370.
 — salpetersaures 370.
 Allyläther 370.
 — zusammengesetzte 370.
 Allylalkohol 369.
 Allylamin 371.
 Allylbenzol 530.
 Allylbromid 370.
 Allylcarbamid 453.
 Allylcarbylamin 423.
 Allylchlorid 370.
 Allylcyanamid 456.

- Allylcyanide** 423.
Allylen 374.
Allylendiichlorid 363.
Allylhydrosulfid 371.
Allyljodid 370.
Allylmercaptan 371.
Allylmercaptid 371.
Allylsenföhl 433.
Allylsulfhydrat 371.
Allylsulfocarbamid 456.
Allylsulfid 371.
Aloë 669, 682.
Aloëetinsäure 669.
Aloëgesinsäure 682.
Aloin 669.
Aloisol 682.
Alorcinsäure 572.
Alphamidopropionsäure 223.
Alphabrompropionsäure 172.
Alphachlorpropionsäure 172.
Alphacyannaphtalin 613.
Alphadibrompropionsäure 72.
Alphadinitronaphtol 617.
Alphadioxybenzoësäure 577.
Alphajodpropionsäure 172.
Alphakresotinsäure 569.
Alphanaphtalinsulfonsäure 615.
Alphanaphtoësäure 621.
Alphanaphtol 616.
Alphadinaphtylketon 623.
Alphanitronaphtol 617.
Alphamonobromzimmtsäure 561.
Alphamononitroocin 520.
Alphaoxybuttersäure 289.
Alphaoxycapronsäure 292.
Alphaoxynaphtoësäure 622.
Alphatetramethylbenzol 525.
Alphatriphenylguanidin 511.
Alphatoluylsäure 555.
Alphatoluylsäure-Nitril 556.
Alphaxylylsäure 557.
Aluminium, mellithsaures 590.
Aluminiumäthyl 122.
Amalinsäure 474.
Amarin 595.
Ambra 691.
Ambraïn 691.
Ameisensäure 156.
Ameisensäureäther, zusammengesetzte 158.
Ameisensäure-Aldehyd, s. Ammonium, pikrinsaures 498.
Formaldehyd.
-Monoglycerid 356.
-sulfocinsäure Salze 157.
Ammelid 436.
Ammelin 436.
Amide 215.
Amidoanthrachinon 627.
Amidoazobenzol 49.
Amidoazonaphtalin, s. Diazoamidonaphtalin.
Amidobarbitursäure 462.
Amidobenzoësäure 550.
Amidobenzol 488.
Amidobernsteinsäure 311.
Amidobernsteinsäureamid 311.
Amidobuttersäure 224.
Amidocapronsäure 224.
Amidocaprylsäure 225.
Amidodiphenylimid 491.
Amidodracylsäure 550.
Amidoessigsäure 221.
Amidoessigsäure Salze 221.
Amidokresol 519.
Amidomalonsäure 305.
Amidonaphtalin 614.
Amidooenanthylsäure 225.
Amidophloroglucin 503.
Amidopropionsäuren 223.
Amidopyroweinsäure 316.
Amidosäuren 219.
Amidosalicylsäure 566.
Amidoterephtalsäure 586.
Amidotoluole 516.
Amidovaleriansäure 224.
Amidoxylol 523.
Aminbasen 77.
Ammoniak, Einwirkung desselben auf organische Verbindungen 51.
Ammoniak-Natron, linksweinsaures 340.
rechtsweinsaures 340.
Ammonium, äpfelsaures, saures 329.
- ameisensaures 158.
- bernsteinsaures, neutrales (normales) 309.
- carbaminsaures 453.
- cyansaures 426.
- essigsäures 163.
- fulminursaures 437.
- harnsaures 459.
- isäthionsaures 263.
- mellithsaures 590.
- oxalsaures, neutrales 299.
- oxalsaures, saures 299.
- oxysulfocarbaminsaures 457.
- parabansaures 463.
- purpursaures 464.
- sulfocinsäures 429.
Ammoniumbasen 78.
Amygdalin 594, 663.
Amygdalinsäure 663.
Amyl 138.
- ameisensaures 158.
- benzoësäures 548.
- buttersaures (normales) 176.
- caprinsaures 178.
- essigsäures 166.
- palmitinsaures 188.
- propionsaures 170.
- valeriansaures 181.
Amyläther (Gährungs-) 139.
- zusammengesetzte 139.
Amyläthyläther 139.
Amylalkohole 138.
Amylalkohol, normaler 140.
- erster secundärer 140.
- zweiter secundärer 141.
- tertiärer 141.
Amylaldehyd, gewöhl. 205.
- normales 204.
Amylamin 140.
Amylanilin 489.
Amylbenzol 529.
Amylbromid 140.
- normales 140.
Amylcarbylamin 423.
Amylchinolinjodid 714.
Amylchlorid 140.
- normales 140.
Amyldimethylbenzol 529.
Amylcyanide 422.
Amyldithionsäure 140.
Amylen 269.
Amylenbromid 269.
Amylenhydrat 141.
Amylenverbindungen 269.
Amylglycol 270.
Amylglycolsäure 278.
Amylhydrür 138.
Amyljodid 140.
- normales 140.
Amylmercaptan 140.
Amylodextrin 397.
Amyloid 394.
Amylmethylbenzol 529.
Amylmethyläther 139.
Amyloxalsäure 300.
Amyloxyd 139.
Amylphenylamin 489.
Amylphosphorsäure 140.
Amylphosphin 140.
Amylphosphinsäure 140.
Amylproparyläther 376.
Amylschwefelsäure 140.
Amylsenföhl 432.

- Amylsulfid** 140.
Amylsulfonsäure 140.
Amylurethan 454.
Amylum 396.
Amylreihe 137.
Amylweinsäure 338.
Amyrin 680.
Analyse organischer Ver-
bindungen 56.
Ananasöl 176.
Anchoinsäure 319.
Anethol 497.
Angelicasäure 235.
Angelicylenföl 432.
Angelin 568.
Angelicin 673.
Anhydride 191.
 — gemischte 192.
Anilide 489.
Anilin 488.
 — chlorwasserstoffsäures
 488.
 — -Platinchlorid 488.
Anilinfarbstoffe 531.
Anilinblau 532.
Anilinbraun 533.
Anilingelb 492.
Anilingrün 532.
Anilinorange 519.
Anilinpurpur 533.
Anilinroth 531.
Anilinschwarz 534.
Anilinviolett 532.
Anilotinsäure 655.
Anilsäure 566.
Animeharz 680.
Anisalkohol 542.
Anisol 497.
Anisensäure 567.
Anisylige Säure 597.
Anthracen 624. 625.
Anthranilsäure 550.
Anthracenbibromid 625.
Anthracenbichlorid 625.
Anthracendisulfonsäure
 625.
Anthracenmonosulfon-
säure 625.
Anthrachinon 626.
Anthrachinoncarbonsäure
 632.
Anthrachinondisulfon-
säure 627.
Anthrachinonsulfonsäure
 627.
Anthrachryson 631.
Anthracencarbonsäure
 632.
Anthraflavon 629.
Anthrahydrochinon 631.
Antiarin 662.
Anthoxanthin 674.
Antimonoxyd-Kali, wein-
saures 377.
Antimontriäthyl 121.
Antimontrimethyl 98.
Antiweinsäure 339.
Apfelöl 181.
Apocodän 700.
Apomorphin 699.
Apophyllensäure 701.
Aposorbinsäure 383. 404.
Appert's Methode zum
Conserviren 54.
Apple-oil 181.
Aqua Amygdalar. amarar.
 414. 595.
 — *Cerasor. nigror.* 414.
 595.
 — *Goulardi* 164.
 — *Laurocerasi* 414. 595.
Arabin 400.
Arabinose 389.
Arabinsäure 400.
Arachinsäure 191.
Aräometer 105.
Arbutin 656.
Aromatische Verbindungen
 477.
Arrow-root 398.
Arsenäthyle 121.
Arsenäthylumjodid 121.
Arsendiäthyl 121.
Arsendimethyl 96.
Arsenmethyle 95.
Arsenmonomethyl 96.
Arsenmonomethylbichlo-
rid 96.
Arsenmonomethyltetra-
chlorid 96.
Arsenmonomethyloxyd 96.
Arsenmonomethylsäure
 96.
Arsenmonomethylsulfid 96.
Arsentriäthyl 121.
Arsentrimethyl 97.
Arsine 79.
Arsinsäuren 79.
Asa foetida 682.
Asparagin 311.
Asparaginsäure 311.
Athamanthin 666.
Atropasäure 561.
Atropin 709.
Aurin 534.
Austriacamphen 645.
Azalein 532.
Azelaänsäure 319.
Azelsäure 319.
Azobenzoensäuren 550.
Azobenzol 491.
Azoconydrin 695.
Azoderivate 481. 490.
Azodinaphtylamin 615.
Azodiphenylblau 533.
Azoxybenzoensäure 550.
Azoxybenzol 491.
Azulminsäure 437.

B.

- Baldriansäure** 178.
Balsame 676. 677.
Barbitursäure 462.
Barytsaccharat 383.
Baryum, äthylendisulfon-
saures 263.
 — buttersaures, normales
 175.
 — caprinsaures 187.
 — capronsaures 183.
 — caprylsaures 185.
 — isäthionsaures 263.
 — methylendisulfonsaures
 249.
 — mellithsaures 590.
 — oxalsaures 300.
 — propionsaures 170.
 — valeriansaures (ge-
 wöhnliches) 180.
 — valeriansaures (norma-
 les) 179.
Bäsaöl 190.
Bassinsäure 190.
Bassoragummi 402.
Bassorin 401.
Behenöl 191.
Behenolsäure 242.
Behenoxylsäure 242.
Behensäure 191.
Benzäthylbenzol 609.
Benzalchlorid 595.
Benzaldehyd 593.
Benzamid 549.
Benzhydrilbenzoensäure
 609.
Benzhydrol 605.
Benzil 600.
Benzilsäure 606.
Benzin 485.
Benzkreatin 512.
Benzochinon 504.
Benzoëdisulfonsäure 551.
Benzoëharz 547. 679.
Benzoë-Monosulfonsäure
 551.
Benzoë-Schwefelsäure 551.
Benzoëssäure 547.
Benzoëssäure-Anhydrid 548.
Benzoëssäure-Cholesterin-
äther 690.
Benzoësaure Salze 548.
Benzoglycolsäure 553.
Benzoïn 607.
Benzol 478. 485.

- Benzoläthylbromid 530.
 Benzolchlorid 490.
 Benzoldisulfonsäure 493.
 Benzolhexabromid 486.
 Benzolhexacarbonsäure 590.
 Benzolhexachlorid 486.
 Benzolhydrosulfid 506.
 Benzolmonosulfonsäure 493.
 Benzolschweflige Säure 493.
 Benzolsulfinsäure 493.
 Benzolsulfid 506.
 Benzolsulfoxid 494.
 Benzoltrichlorhydrin 486.
 Benzon 485.
 Benzomilchsäure 553.
 Benzohelicin 656.
 Benzonitril 508.
 Benzophenid 548.
 Benzophenon 599.
 Benzophenoncarbonsäure 608.
 Benzosalicylige Säure 597.
 Benzoylbenzoësäure 608.
 Benzoylbromid 548.
 Benzoylchlorid 548.
 Benzoylcyanid 548.
 Benzoyldisulfid 549.
 Benzoylnitrid 548.
 Benzoylhypersulfid 549.
 Benzoyljodid 548.
 Benzoylsalicylin 656.
 Benzoylsuperoxyd 549.
 Benzyläther 538.
 Benzyläthylbenzol 609.
 Benzyläthylketon 602.
 Benzylalkohol 538.
 Benzylamin 539.
 Benzylbenzoësäure 609.
 Benzylbromid 539.
 Benzylchlorid 538.
 Benzylcyanid 539.
 Benzylmercaptan 539.
 Benzylmethylketon 601.
 Benzylphenol 605.
 Benzylsulfhydrat 539.
 Benzyltoluol 608.
 Berberin 710.
 Berlinerblau 441.
 Bernstein 680.
 Bernsteinbitumen 681.
 Bernsteinamphor 650.
 Bernsteinmonosulfonsäure 313.
 Bernsteinöl 681.
 Bernsteinsäuren 306.
 Bernsteinschwefelsäure 313.
 Bernsteinsäure-Aether (normale) 309.
 Bernsteinsäurealdehyd 312.
 Bernsteinsäure-Anhydrid 309.
 Bernsteinsäure Salze (normale) 309.
 Betaamidopropionsäure 224.
 Betabrenzschleimsäure 407.
 Betabrompropionsäure 172.
 Betachlorpropionsäure 172.
 Betacyannaphthalin 613.
 Betadinitronaphthol 617.
 Betadinaphtylketon 623.
 Betain 258.
 Betajodpropionsäure 172.
 Betakresotinsäure 569.
 Betanaphtalinsulfonsäure 616.
 Betanaphtoësäure 621.
 Betanaphtoësäurealdehyd 622.
 Betanaphtol 616.
 Betamononitroorcin 521.
 Betamonobromzimmtsäure 561.
 Betaorcin 524.
 Betaoxybuttersäure 289.
 Betaoxybuttersäurealdehyd 290.
 Betaoxynaphtoësäure 622.
 Betatriphenylguanidin 511.
 Betatetramethylbenzol 526.
 Bezoare 580. 689.
 Bichloräther 124.
 Bichlorbioxychinon 504.
 Bichlorchinon 504.
 Bichlortetroxybenzol 503.
 Bienenwachs 226.
 Bier 105.
 Bieressig 161.
 Bierwürze 105.
 Bilifulvin 691.
 Bilifuscin 693.
 Bilineurin 258.
 Biliprasin 693.
 Bilirubin 692.
 Biliverdin 692.
 Bioxybenzole 499.
 Bioxychinondisulfonsäure 504.
 Bioxycinchonidin 706.
 Bioxynaphtalin 617.
 Bioxytoluole 519.
 Bioxyxylole 523.
 Birnöl 176.
 Bittermandelöl 593.
 — künstliches 487.
 Bitterstoffe 666.
 Biuret 454.
 Blattgrün 673.
 Blauhholz 671.
 Blausäure 412.
 Blausäurehaltige officinelle Präparate 414.
 Blei, acrylsaures 231.
 — äpfelsaures 329.
 — arsensaures 158.
 — essigsäures, neutrales 163.
 — — zweifach basisches 164.
 — ölsaures 239.
 — weinsaures 377.
 Bleiäthyle 123.
 Bleiessig 164.
 Bleigliättepflaster 359.
 Bleimethyle 99.
 Bleisaccharat 383.
 Bleiteträtyl 123.
 Bleitriäthyl 123.
 Bleizucker 163.
 Blutfaserstoff 722.
 Blutfibrin 722.
 Blutlaugensalz, gelbes 440.
 — rothes 442.
 Boraxweinstein 377.
 Bornéen 650.
 Borneocamphor 650.
 Borneodambose 389.
 Borneol 650.
 Borneoäther 650.
 Bornesit 389. 662.
 Borsäure-Aethyläther 110.
 Bortriäthyl 122.
 Bortrimethyl 99.
 Branntwein 105.
 Branntweinessig 161.
 Brasillin 671.
 Brassidinsäure 239.
 Brassylsäure 320.
 Brechnüsse 706.
 Brechweinstein 377.
 Brenzkatechin 500.
 Brenzkatechindimethyläther 501.
 Brenzölsäure 319.
 Brenzterebinsäure 236.
 Brenztraubensäure 342.
 Brenzweinsäure 314. 315.
 — -Anhydrid 316.
 Brom, Einwirkung auf organ. Verbindungen 47.
 Bromäthyl 111.
 Bromäthylen 251.
 Bromal 203.
 Bromalcyanhydrat 203.
 Bromcamphor 647.

- Bromcyan 424.
 Bromhydrine 364.
 Brommaleinsäure 322.
 Brommalophtalsäure 585.
 Brommetyl 85.
 Bromoform 101.
 Brompikrin 102.
 Brucin 707.
 Buchenholztheerkreosot 519.
 Butalanin 224.
 Butan 32.
 Butilactinsäure 290.
 Butter 357
 Butteressigsäure Salze 183.
 Buttersäuren 173.
 — normale 173.
 — -Anhydrid 194.
 — -Cumarin 574.
 Buttersäuregährung 385.
 Buttersäure-Cholesterin-äther 690.
 — -Cumarin 574.
 — -Triglycerid 355.
 Buttersäure Salze, normale 175.
 Butyl 132.
 Butyläther 133.
 Butylaldehyl 204.
 Butylalkohol, normaler 133.
 — secundärer 134.
 — tertiärer 135.
 Butyläthyläther 133.
 Butylamin 133.
 — secundäres 135.
 Butylbromid 133.
 Butylchlorid 133.
 Butylcyanide 422.
 Butylen 134. 267.
 Butylenalkohol 268.
 Butylenhydrat 134.
 Butylenreihe 267.
 Butylglycol 268.
 Butyljodid 133.
 — secundäres 134.
 Butylmercaptan 133.
 — secundäres 135.
 Butylnitrosäure 136.
 Butylpseudonitrol 137.
 Butylreihe 133.
 Butylenföhl 432.
 Butylsulfid 133.
 — secundäres 135.
 Butyraldehyd 204.
 Butyramid 219.
 Butyrolsäure 241.
 Butyromilchsäure 283.
 Butyron 211.
 Butyrylchlorid 213.
 Butyryljodid 213.
- C.**
- Cacaobohnen 474.
 Cacotelin 708.
 Cafféidin 475.
 Cafféin 474.
 Caincin 662.
 Calabarbohnen 710.
 Calcium, ameisensaures 153.
 — äpfelsaures neutrales 329.
 — — saures 329.
 — äthylidenmilchsaures 281.
 — bernsteinsaures normales 309.
 — — saures 309.
 — benzoësaures 548.
 — buttersaures (Gährgs.) 178.
 — buttersaures (normal) 175.
 — chinasaures 584.
 — citronsäures 344.
 — capronsaures 182.
 — fleischmilchsaures 285.
 — glycolsäures 276.
 — glyoxylsaures 302.
 — harnsaures 459.
 — hippursäures 552.
 — mellithsaures 590.
 — oxalsäures 299.
 — paramilchsaures 285.
 — valeriansaures (normales) 179.
 — weinsaures, neutrales 377.
 Camphen 646.
 Camphilen 644.
 Camphocarbonsäure 649.
 Campholsäure 647.
 Camphor, gewöhnlicher 646.
 — künstlicher 644.
 — optisch differente Modificationen desselben 648.
 — — salpetersaurer 647.
 Camphorarten 646.
 Camphoronsäure 648.
 Camphorsäure 647.
 Camphorsäureanhydrid 648.
 Camphresinsäure 649.
 Cantharidin 671.
 Caprinamid 219.
 Caprinsäure 186.
 Caprinsäure-Aethyläther 187.
 Caprinsäure Salze 187.
 Caprylmethylür 213.
 Caprinamid 219.
- Capronaldehyd 205.
 Capronitril 423.
 Capronsäuren 181.
 — gewöhnliche 182.
 — normale 181.
 Capronsäureäther, zusammengesetzte 182.
 Capronsäureanhydrid 194.
 Capronsäure Salze 182. 183.
 Caproyl 142.
 Caprylsäure 185.
 Caprylsäureäther, zusammengesetzte 185.
 Caprylsäure-Anhydrid 195.
 Caprylsäure Salze 185.
 Caramel 383. 390.
 Carbacetoxylysäure 305.
 Carbamid 447.
 Carbaminsäure 453.
 — -Aethyläther 453.
 — -Amyläther 454.
 Carbazol 603.
 Carbazolin 603.
 Carbanilid 509.
 Carboisobutylaldehyd 204.
 Carbodiphenylimid 510.
 Carbolsäure 496.
 Carbonyl 446.
 Carbonylchlorür 446.
 Carbonyldiharnstoff 453.
 Carbonylverbindungen 446.
 Carbothialdin 203.
 Carbovaleraldin 205.
 Carbylamine 419. 421.
 Carbylsulfat 262.
 Carminlack 661.
 Carminroth 661.
 Carminsäure 661.
 Carnaubawachs 226.
 Carnin 473.
 Carotin 673.
 Carpen 593.
 Carthamin 672.
 Carvacrol 528.
 Carvacrotinsäure 528. 573.
 Caryophyllin 650.
 Caryophyllinsäure 650.
 Cascarinin 669.
 Casein 721.
 Catechugerbsäure 582.
 Catechusäure 582.
 Cedrret 603.
 Cellulose 894.
 Cerasin 400.
 Cerebrin 362. 665.
 Cerotin 244.
 Cerotinsäure 190.
 — -Ceryläther 190.
 Ceryl 148.
 Cerylalkohol 148.
 Cetaceum 148. 226.
 Ceten 244.

- Cetrarsäure 593.
 Cetyl 147.
 — palmitinsaures 188.
 Cetyläther 148.
 Cetylaldehyd 206.
 Cetylalkohol 147.
 Cetylbromid 148.
 Cetylchlorid 148.
 Cetyljodid 148.
 Cetylmercaptan 148.
 Cetylschwefelsäure 148.
 Cetylsulfid 148.
 Cetylverbindungen 147.
 Chelidonsäure 408.
 Chenocholsäure 689.
 Chenotaurocholsäure 689.
 Chinagerbsäure 583.
 Chinamin 706.
 Chinarothe 583.
 Chinasäure 584.
 Chinesisches Wachs 190.
 226.
 Chinhydron 504.
 Chinin 702.
 Chinin, baldriansaures 703.
 — salzsaures 703.
 — schwefelsaures neutrales 702.
 — — saures 703.
 Chinizarin 536. 629.
 Chinoïdin 705.
 Chinolin 714.
 Chinolinbasen 714.
 Chinolsäure 704.
 Chinone 480. 504.
 Chinovagerbsäure 583.
 Chinovarothe 583.
 Chinovin 662.
 Chitin 665.
 Chlor, Einwirkung auf organ. Verbindungen 47.
 Chloracetyl 213.
 Chloracetylbenzol 601.
 Chloräthyl 110.
 Chloräthyle, gechlorte 124.
 Chloräthylschweflige Säure 263.
 Chloräthylsulfonsäure 263.
 Chloral 201.
 Chloralacetamid 218.
 Chloralalkoholat 202.
 Chloralcyanhydrat 413.
 Chloralhydrat 201.
 Chloranil 504.
 Chloranilsäure 504.
 Chlorazol 718.
 Chlorbenzol 600.
 Chlorcampher 647.
 Chlorcodid, salzsaures 700.
 Chlorocyan 423.
 — flüssiges 423.
 — festes 424.
 Chlorhippursäure 552.
 Chlorhydrine 362.
 Chlorige Säure, Einwirkung auf organische Substanzen 50.
 Chlorkohlenoxyd 446.
 Chlormaleinsäure 322.
 Chlormetyl 84.
 Chlormuconsäure 326.
 — -Chlorid 326.
 Chloroform 100.
 Chlorophyll 673.
 Chloroxynaphtochinon 618.
 Chlorpikrin 103.
 Chlorpropionsäuren 171.
 Chlorsalylsäure, id est Benzoesäure.
 Cholacrol 689.
 Cholalsäure 688.
 Cholepyrrhin 691.
 Cholesteriline 691.
 Cholesterin 690.
 Cholesterindibromid 691.
 Cholesterinsäure 689. 691.
 Cholesterylchlorür 691.
 Cholestrophan 464.
 Cholin 258.
 Choloïdansäure 689.
 Choloïdinsäure 686. 688.
 Cholonsäure 686.
 Cholsäure 686. 688.
 Chondrin 727.
 Chrysammisäure 630.
 Chrysanilin 532.
 Chrysanissäure 551.
 Chrysen 634.
 Chrysin 668.
 Chrysochinon 635.
 Chrysohydrochinon 635.
 Chrysophansäure 630.
 Chrysotoluidin 533.
 Cimicinsäure 240.
 Cinchomeronsäure 704.
 Cinchonidin 705.
 Cinchonin 703.
 — schwefelsaures, neutrales 703.
 Cinchoninsäure 704.
 Cinchonsäure 705.
 Cinnamein 678.
 Cinnamid 561.
 Cinnamylchlorid 561.
 Cinnamylmethylketon 602.
 Circumpolarisation 43.
 Citraconsäure 323.
 Citradibrombrenzweinsäure 316.
 Citramalsäure 332.
 Citraweinsäure 314.
 Citren 646.
 Citronenöl 646.
 Citronensäure 343.
 Citronensaure Salze 343.
 Cocain 710.
 Coccinin 661.
 Cocyl 71.
 Codamin 701.
 Codein 699.
 Coerulignon 603.
 Coerulin 536.
 Colchicin 709.
 Colchicin 709.
 Collidin 714.
 Colloidium 396.
 Colophen 645.
 Colophonium 677.
 Columbin 670.
 Conchinin 705.
 Conchiolin 729.
 Coniferin 660.
 Conglutin 724.
 Conhydrin 696.
 Coniin 695.
 Conservirung der Speisen etc. 54.
 Constitution organischer Verbindungen 3.
 Convolvulin 661.
 Convolvulin 661.
 Convolvulinsäure 661.
 Conylen 695.
 Copaivabalsam 678.
 Copaivaöl 679.
 Copaivasäure 679.
 Copal 680.
 Copalfirniß 680.
 Corallin 534.
 Corindin 714.
 Corydalin 713.
 Cotarnin 700.
 Cotarninsäure 701.
 Cremor tartari 336.
 Crotonaldehyd 234.
 Crotonchloral 234.
 Crotonchloralhydrat 234.
 Crotonchloralcyanhydrat 413.
 Crotonöl 233.
 Crotonsäure, feste 233.
 — flüssige 233.
 Crotonsäuren 233.
 Crotonylen 375.
 Crotonylenbiihydrat 375.
 Crotonylenföhl 432.
 Cryptidin 714.
 Cumarin 573.
 Cumarsäure 573.
 Cumidinsäure 587.
 Cuminalkohol 540.
 Cuminol 596.
 Cuminsäure 558.
 — -Aldehyd 596.
 Cumol 527.

- Curarin 708.
 Curcumafarbstoffe 674.
 Curcumin 674.
 Cyamelid 424.
 Cyan 424.
 Cyanäthin 422.
 Cyanätholin 426.
 Cyanamid 435.
 Cyanammonium 417.
 Cyananilid 509.
 Cyananilin 509.
 Cyanbromid 424.
 Cyanchlorid 423.
 Cyancyanid 424.
 Cyanessigsäure 168.
 Cyanhydrine 423.
 Cyanjodid 424.
 Cyanin 715.
 Cyankalium 417.
 — -Cyannickel 418.
 — -Cyansilber 418.
 Cyankohlensäure 438.
 Cyanmalonylharnstoff 463.
 Cyanmetalle 416.
 Cyannatrium 417.
 Cyannickel 417.
 Cyannickelkalium 418.
 Cyanquecksilber 417.
 Cyansäure 424.
 — -Aethyläther 426.
 Cyansaure Salze 425.
 Cyansilber 418.
 Cyansilberkalium 418.
 Cyansulfid 435.
 Cyantoluol 522.
 Cyanuramid 436.
 Cyanuromsäure 463.
 Cyanursäure 424. 427.
 — -Aethyläther 427.
 — -Methyläther 427.
 — — unlösliche 424.
 Cyanverbindungen 410.
 Cyanwasserstoff 412.
 Cyanwasserstoffaldehyd 200.
 Cyanwasserstoffsäure 412.
 Cyanzink 417.
 Cyclamin 682.
 Cymol 527.
 Cymylalkohol 540.
 Cymphenol 528.
 Cymylphenylketon 600.
 Cystin 475.
 Cytisin 712.
- D.**
- Damalursäure 239.
 Dambonit 662.
 Dambose 389.
 Dammaraharz 680.
- Dammaran 680.
 Dammarsäure 680.
 Dampfdichte, Werth derselben für die Berechnung der Formeln organischer Verbindungen 67.
 Daphnin 662.
 Daturin 709.
 Dehydrotriäcetonamin 209.
 Dekan 71.
 Dekatanylen 244.
 Dekatylalkohol 147.
 Dekyl 71.
 Delphinin 708.
 Desoxybenzoin 600.
 Desoxyglutansäure 316.
 Desoxalsäure 303.
 Destillation, trockene 52.
 Dextrin 401.
 Dextronsäure 398. 405.
 Dextrose 390.
 Diacetin 356.
 Diacetylaldehyd 200.
 Diacetyltraubenzucker 383.
 Diacetylbrenzkatechin 501.
 Diacetylresorcin 501.
 Diäcetonamin 209.
 Diäcetoweinsäure-Aethyläther 338.
 Diacrylsäure 286.
 Diäthoxalsäure 292.
 Diäthyl s. Butan.
 Diäthylaldehyd 201.
 Diäthylamin 117.
 Diäthylanilin 489.
 Diäthylbenzol 529.
 Diäthylcyanursäure 428.
 Diäthylconiumhydroxyd 695.
 Diäthyl-diäthylendiamin 256.
 Diäthylenalkohol 260.
 Diäthylendiamin 255.
 Diäthyl-essigsäure 183.
 Diäthylglycerin 357.
 Diäthylglycin 223.
 Diäthylketon 210.
 Diäthylmethylcarbinol 143.
 Diäthyl-oxo-essigsäure 292.
 Diäthylphosphin 118.
 Diäthylprotocatechusäure 567.
 Diäthylphosphinsäure 119.
 Diäthylresorcin 501.
 Diallyl 371.
 — essigsäures 372.
 Diallylcarbamid 453.
- Diallylchlorhydrin 372.
 Diallyldiacetat 372.
 Diallylhydrat 372.
 Diallyljodwasserstoff 372.
 Diallylnitrat 372.
 Diallyltetrabromid 372.
 Diallyltetraiodid 372.
 Dialursäure 462.
 Diamide 215.
 Diamidoanthrachinon 627.
 Diamidobenzoësäure 550.
 Diamidobenzol 490.
 Diamidonaphtalin 614.
 Diamidotoluol 517.
 Diamidoxylol 523.
 Diamylen 269.
 Diamylketon 212.
 Diamylphosphin 140.
 Diamylphosphinsäure 140.
 Diastas 397. 723.
 Diaterebinsäure 645.
 Diazo-Amidobenzol 492.
 Diazoaminonaphtalin 615.
 Diazobenzoësäure 550.
 Diazobenzol 492.
 — salpetersäures 492.
 — schwefelsäures 492.
 Diazobenzolbromid 492.
 Diazobenzolimid 492.
 Diazobenzolkali 492.
 Diazobenzolsilberoxyd 492.
 Diazoderivate 492.
 Diazophenol, salpetersäures 499.
 Dibenzyl 606.
 Dibenzylamin 539.
 Dibenzylcarbonsäure 607.
 Dibenzylidicarbonsäure 608.
 Dibenzylhydrat 606.
 Dibenzylketon 600.
 Dibromadipinsäure 317.
 Dibromaldehyd 203.
 Dibromanilin 489.
 Dibromanthrachinon 626.
 Dibrombarbitursäure 463.
 Dibrombenzol 486.
 Dibrombenzoësäure 550.
 Dibrombernsteinsäure 313.
 Dibrombuttersäure 177.
 Dibromcamphor 647.
 Dibromcinchonin 704.
 Dibromessigsäure 168.
 Dibromgallussäure 580.
 Dibromhydrin 364.
 Dibromhydrozimmtsäure 560.
 Dibrommethan 101.
 Dibromnicotin 696.
 Dibromnitroäthan 125.
 Dibromtyrosin 568.
 Dibromxylol 523.

- Dibromnitropropan 130.
 Dibromtyrosin 568.
 Dibutyraldin 698.
 Dibutyryn 356.
 Dibutyrylphloroglucin 503.
 Dibutylketon 212.
 Diconsäure 346.
 Dicarboxyridinsäure 714.
 Dichloranthrachinon 626.
 Dichloracetal 203.
 Dichloraldehyd 203.
 Dichloranilin 489.
 Dichlorbenzoesäure 550.
 Dichlorbenzole 486.
 Dichlorchinon 504.
 Dichloressigsäure 167.
 Dichlorglycid 365.
 Dichlorhydrin 363.
 Dichlorhydrochinon 499.
 Dichlorhydrochinondisulfonsäure 500.
 Dichlornaphtochinon 618.
 Dichlorpipeponat 598.
 Dichlorpropionsäure 172.
 Dichlortoluchinon 522.
 Dichlortolhydrochinon 522.
 Dicyan 424.
 Dicyanamidosäure 435.
 Dicyanbenzol 508.
 Dicyandiamid 435.
 Dicyandiamin 435.
 Digallussäure 581.
 Digitalin 661.
 Digitalretin 662.
 Diglyceride 353. 356.
 Diglycerylalkohol 367.
 Diglycoläthylensäure 279.
 Diglycolamidosaure 223.
 Diglycolsäure 278.
 Diharnstoffe 453.
 Dihexylketon 212.
 Dihydracrylsäure 286.
 Dihydroanthracen 625.
 Diisobutylphosphin 135.
 Diisopropylketon 211.
 Diisopropylphosphin 130.
 Diisopropylphosphinsäure 130.
 Dijodbenzol 486.
 Dijodessigsäure 168.
 Dilactylsäure 283.
 Dilitursäure 463.
 Dimesitylmethan 609.
 Dimethoxaläure 290.
 Dimethyl 103.
 Dimethylacetal 201.
 Dimethyläthylbenzol 529.
 Dimethyläthyläther 254.
 Dimethyläthylmethan 137.
 Dimethylaldehyd 201.
 Dimethyllessigsäure 177.
 Dimethyläthyllessigsäure 183.
 Dimethylbutylmethan 143.
 Dimethylamin 89.
 Dimethylarsinsäure 97.
 Dimethylbenzole 522.
 Dimethylensulfid 249.
 Dimethylbernsteinsäure 318.
 Dimethylisobutylcarbinol 144.
 Dimethylisopropylcarbinol 143.
 Dimethylketon 209.
 Dimethylmalonsäure 317.
 Dimethylnarcotin 700.
 Dimethylparabansäure 464.
 Dimethylphosphin 92.
 Dimethylphosphinsäure 92.
 Dimethylpropylcarbinol 143.
 Dimethylprotocatechusäure 576.
 Dinatriumäthylenat 254.
 Dinaphtyl 621.
 Dinaphtylketon 623.
 Dinaphtylmethan 620.
 Dinatriumessigäther 166.
 Dinitroamidophenol 498.
 Dinitroanilin 489.
 Dinitroanthrachinon 627.
 Dinitrobenzoesäure 550.
 Dinitrobenzophenon 599.
 Dinitrobenzol 487.
 Dinitrochlorbenzol 488.
 Dinitrohydrochinon 499.
 Dinitrokresol 518.
 Dinitronaphtalin 614.
 Dinitroparamidobenzoësäure 551.
 Dinitropropan 131.
 Dinitrosalicylsäure 566.
 Dinitrotoluol 516.
 Dinitrotyrosin 568.
 Dinitroxylol 523.
 Diolein 357.
 Diorsellinsäure 577.
 Dioxindol 639.
 Dioxyadipinsäure 341.
 Dioxyanthrachinon 628.
 Dioxybenzoesäuren 575. 577.
 Dioxybenzole 499.
 Dioxynaphtochinon 618.
 Dioxybernsteinsäure 334.
 Dioxyretisten 635.
 Dipalmitin 357.
 Dipenssäure 605.
 Diphenyl 602.
 Diphenylamin 489.
 Diphenyläthan 608.
 Diphenylbenzol 610.
 Diphenylcarbonsäure 604.
 Diphenylcarbimid 510.
 Diphenyldicarbonsäure 604.
 Diphenylenketon 600.
 Diphenylphenylenmethan 611.
 Diphenylenoxyd 603.
 Diphenyllessigsäure 605.
 Diphenylglycolsäure 606.
 Diphenylguanidin 510.
 Diphenylharnstoff 509.
 Diphenylmethylphenylmethan 611.
 Diphenylketon 599.
 Diphenylmethan 599. 605.
 Diphenylsulfocarbamid 510.
 Dipropargyl 376.
 Dipropylketon 211.
 Dipyridin 713.
 Dippel's Oel 713.
 Dipropylketon 211.
 Distearin 357.
 Disulfätholsäure 263.
 Disulfhydrin 366.
 Disulfometholsäure 249.
 Disulfomethylensäure 249.
 Dithiobenzoësäure 549.
 Ditolyl 606.
 Divalerin 357.
 Döglingsäure 240.
 Doppelcyanmetalle 416. 418.
 Doppelessig 161.
 Drachenblut 682.
 Dracylsäure 566.
 Dulcit 380.
 Durol 525.
 Durylsäure 558.
 Dynamit 355.
 Dysacryl 231.
 Dysalysin 688.

E.

- Ebonit 684.
 Ecgonin 710.
 Eichenrindengerbsäure 583.
 Eichenroth 583.
 Eieralbumin 720.
 Eisenoxyd, äpfelsaures 329.
 — bernsteinsaures, basisches 309.
 — essigsäures 163.

- Eisenoxydul, äthyliden-
 milchsaures 281.
 Eisessig 159.
 Eiweisskörper 716.
 Elaidin 356.
 Elaidinsäure 238.
 Elaidinsäuredibromid 238.
 Elementaranalyse 56.
 — qualitative 56.
 — quantitative 59.
 — Berechnung 65.
 Elemiharz 680.
 Ellagsäure 580.
 Emetin 713.
 Emulsin 594.
 Emulsionen 358.
 Eosin 535.
 Epiochlorhydrin 364.
 Epicyanhydrin 365.
 Ephydrincarbonensäure 365.
 Erdmandelöl 328.
 Erucasäure 239.
 Erucasäuredibromid 239.
 Erythrin 577.
 Erythrit 377.
 Erythritäther, einfach or-
 sellinsaurer 577.
 — zweifach orsellinsaurer
 577.
 — salpetersaurer 377.
 Erythritsäure 377. 378. 404.
 Erythritschwefelsäure 377.
 Erythroglucin 377.
 Erythroglucinsäure 377.
 378. 404.
 Erythromannit 377.
 Erythroxyanthrachinon
 628.
 Eserin 710.
 Esprits 652.
 Essence de Mirbane 487.
 Essig 159.
 Essigäther 165.
 Essigbildner 161.
 Essiggut 161.
 Essigsäure 159.
 — -Aldehyd 200.
 — -Anhydrid 193.
 — -Aethylenäther 251.
 — — einfach 252.
 — -Amyläther 270.
 — -Benzyläther 538.
 — -Butyläther 133.
 — -Butylenäther 268.
 — -Cholesterinäther 690.
 — -Diglycerid 256.
 — -Methylenäther 248.
 — -Monoglycerid 357.
 — -Octyläther 146.
 — -Propylenäther 265.
 — -Tolyläther 539.
 — -Triglycerid 355.
 Essigsäureäther, zusam-
 mengesetzte 165.
 Essigsäure Salze 163.
 Essigschwefelsäure 168.
 Essigsprit 161.
 Eucalyn 392.
 Eucalyptol 646.
 Eucalyptusöl 646.
 Eugenol 579.
 Eugetinsäure 579.
 Euchronsäure 590.
 Euchron 590.
 Euthiochronsäure 504.
 Euxanthinsäure 672.
 Euxanthon 672.
 Euxanthonsäure 672.
 Everninsäure 578.
 Eversäure 578.
 Excretin 691.
 Extractum ferri pomatum
 329.
 F.
 Fäulnis 53.
 Fäulniswidrige Mittel 54.
 Federharz 683.
 Fermente 53.
 Ferridcyaneisen 443.
 Ferridcyankalium 442.
 Ferridcyanmetalle 442.
 Ferridcyanwasserstoff-
 säure 443.
 Ferrocyan 440.
 Ferrocyan-eisen 441.
 Ferrocyankalium 440.
 Ferrocyan-kupfer 441.
 Ferrocyan-nickel 441.
 Ferrocyanverbindungen
 440.
 Ferrocyanwasserstoffsäure
 442.
 Ferrocyanzink 441.
 Ferrum aceticum liquidum
 163.
 Ferulasäure 579.
 Fette 357.
 — thierische 358.
 — vegetabilische 358.
 Fette Oele 357.
 Fettsäuren 151.
 Fibrine 722.
 Fibrinogen 722.
 Fibrinoplasmin 722.
 Fibroin 728.
 Fichtelit 636.
 Ficus rubiginosa, Harz
 davon 679.
 Filixgerbsäure 583.
 Filixroth 583.
 Filixsäure 503.
 Fleischmilchsäure 285.
 — Salze derselben 285.
 — Structur 287.
 Flores Benzoës 548.
 Flüchtige Oele 625.
 Fluorbenzoësäure 550.
 Fluorbenzol 486.
 Fluoren 633.
 Fluorescein 535.
 Fluorescin 535.
 Fluormethyl 85.
 Fluss, schwarzer 337.
 — weisser 337.
 Formaldehyd 198.
 Formamid 218.
 Formeln, Ableitung der-
 selben aus den Analy-
 sen 65.
 — empirische 3.
 — rationale 3.
 Formoguanamin 467.
 Frangulin 658.
 Frangulinsäure 629.
 Fraxin 662.
 Fruchtzucker 387.
 Fuchsin 531.
 Fucusol 407.
 Fulminursäure 437.
 Fumaramid 322.
 Fumarsäure 321.
 Fumarsäure Salze 321.
 Fumarsäure-Anhydrid 322.
 Fumarylchlorid 322.
 Furfuramid 407.
 Furfurin 407.
 Furfurol 407.
 G.
 Gährung 53.
 — geistige 105. 384.
 — schleimige 385.
 Gährungsamylalkohol 138.
 Gährungsbutylalkohol 135.
 Gährungsgummi 401.
 Gährungsmilchsäure 279.
 — Aether derselben 282.
 — Salze derselben 281.
 — Structur 287.
 Gährungswidrige Mittel
 54.
 Gaidinsäure 238.
 Galactose 387.
 Galipot 678.
 Galläpfel 582.
 Galläpfelgerbsäure 581.
 Galle (krystallisirte) 687.
 Gallein 536.
 Gallin 536.
 Gallenfarbstoffe 685.
 Gallenfett 690.

- Gallenpigmente 691.
 Gallensäuren 685.
 Gallenstoffe 685.
 Gallussäure 580.
 Galvanischer Strom, Einwirkung auf organische Verbindungen 52.
 Gammadinaphtylketon 623.
 Gammakresotinsäure 569.
 Garancine 659.
 Gaultheriöl 564.
 Gaultherilen 565.
 Geigenharz 677.
 Geistige Gährung 105.
 Geistige Getränke 106.
 Gentianin 667.
 Gentisin 667.
 Gentisinsäure 667.
 Geraniol 651.
 Geraniumöl 651.
 Gerbsäuren 582.
 Gerbstoffe 582.
 Gerstenzucker 390.
 Gewürzessig 163.
 Gliadin 723.
 Glucinsäure 383.
 Glucose 382.
 Gluconsäure 383. 405.
 Glucosan 382.
 Glutaminsäure 316.
 Glutansäure 316. 332.
 Glutencasein 723.
 Glutenfibrin 723.
 Glutin 726.
 Glyceraminsäure 729.
 Glyceride 352.
 Glycerin 348.
 Glycerindisulphhydrat 366.
 Glycerindisulfonsäure 366.
 Glycerinmercaptane 365.
 Glycerin-Monosulphhydrat 366.
 Glycerin-Monosulfonsäure 366.
 Glycerin-Phosphorsäure 361.
 Glycerinsäure 368.
 Glycerin-Schwefelsäure 361.
 Glycerinsulfonsäuren 366.
 Glycerin-Trisulphhydrat 365.
 Glycerintrisulfonsäure 366.
 Glyceryl 348.
 Glyceryläther 352.
 Glycerylalkohol 348.
 Glycerylbromid 364.
 Glycerylchlorid 364.
 Glyceryloxychlorid 363.
 Glyceryloxychlorür 362.
 Glycide 364.
 Glycin 221.
 Glycocoll 221.
 Glycocyamidin 469.
 Glycocyammin 468.
 Glycogen 399.
 Glycol 252.
 — einfach essigsäures 252.
 — zweifach essigsäures 251.
 Glycolamid 278.
 Glycoläther 253.
 — salzsaurer 253.
 Glycolchloracetin 252.
 Glycolchlorhydrin 253.
 Glycole 243.
 Glycolid 277.
 Glycolsäure 276.
 — -Anhydrid 277.
 Glycolsäure Salze 276.
 Glycoluril 461.
 Glycolursäure 461.
 Glycolylguanidin 469.
 Glycolylmethylguanidin 469.
 Glycosan 382.
 Glycose 382.
 Glycoside 654.
 Glycolylharnstoff 461.
 Glycolylsulfocarbomid 456.
 Glycosin 303.
 Glycyrrhizin 662.
 Glykocholsäure 685.
 Glyoxal 302.
 Glyoxalin 303.
 Glyoxylsäure 302.
 Glyoxylsaurer Calcium 302.
 Goldcyanid 418.
 — -Cyankalium 418.
 Goldcyanür 418.
 Goldcyanür-Cyankalinm 418.
 Goldmercaptid 115.
 Goulard'sches Wasser 164.
 Granatwurzelperbsäure 583.
 Grubengas 81.
 Grüne Schmierseife 360.
 Grünspan 164.
 Guajacen 681.
 Guajacol 500.
 Guajacylsäure 681.
 Guajakharz 681.
 Guajaksäure 681.
 Guanamin 467.
 Guanidin 467.
 Guanidinessigsäure 468.
 Guanin 473.
 — -Platinchlorid 473.
 Guano 473.
 Guarana 474.
 Gummi 400.
 — arabisches 400.
 Gummi elasticum 683.
 — -Resina Ammoniacum 682.
 — — Euphorbium 683.
 — — Galbanum 683.
 — — Guttae 683.
 — — Myrrhae 683.
 Gummiharze 676. 682.
 Gummilack 679.
 Gummiresinae 676.
 Gummisäure 400.
 Gutta-Percha 684.

H.

- Hämatein 672.
 Hämatein-Ammoniak 672.
 Hämatin 725.
 Hämatoidin 692.
 Hämatoxylin 671.
 Hämin 725.
 Häminkrystalle 725.
 Hämoglobin 724.
 Haloidäther 76.
 Harmalaroth 711.
 Harmalin 711.
 Harmin 711.
 Harnsäure 458.
 Harnsaure Salze 459.
 Harnstoff 447.
 — -Chlornatrium 448.
 — oxalsaurer 447.
 — phosphorsaurer 447.
 — -Quecksilberoxyd 448.
 — salpetersaurer 447.
 — -Silberoxyd 448.
 Harnstoffe, zusammengesetzte 450.
 Harnzucker 382.
 Hartharze 676. 679.
 Hartit 636.
 Harze 675.
 Harzfirmisse 677.
 Harzseifen 677.
 Hefe 384.
 Hekdekan 71.
 Helenin 671.
 Helicin 656.
 Helleborein 662.
 Helleborin 662.
 Hemimellithsäure 588.
 Hemipinsäure 592.
 Hendekatyalkohol 147.
 Heptacetylamygdalin 664.
 Heptan 143.
 Heptyl 144.
 Heptylalkohole 144.
 Heptylaldehyd 205.
 Heptylen 244.

- Heptylreihe 143.
 Heptylsäure 184.
 Hesperidinzucker 381.
 Heterologie 38.
 Hexacetylasculin 658.
 Hexacrolsäure 232.
 Hexahydrophthalsäure 585.
 Hexahydroanthracen 625.
 Hexäthylenalkohol 260.
 Hexan 142.
 Hexanitroinosit 388.
 Hexoxindol 639.
 Hexyl 142.
 — buttersaures (normales) 176.
 — essigsäures 166.
 Hexylaldehyd 205.
 Hexylalkohole 142.
 — primäre 142.
 — secundäre 142.
 — tertiäre 143.
 Hexylen 375.
 Hexylenalkohol 270.
 Hexylreihe 142.
 Hippuramid 552.
 Hippursäure 551.
 Hippursäure-Aethyläther 552.
 Hippursäure Salze 552.
 Hofmann's Violet 532.
 Holzessig 162.
 Holzgeist 81.
 Homobrenzkatechin 519.
 — Monomethyläther 519.
 Homocuminsäure 559.
 Homologe Reihen 37.
 — deren Siedepunktregel-
 regelmässigkeiten 39.
 Homologie 36.
 Honigstein 590.
 Honigsteinsäure 590.
 Hornstoff 728.
 Hutzucker 391.
 Hyänsäure 191.
 Hydantoïn 461.
 Hydantoïnsäure 461.
 Hydracrylsäure 286.
 Hydratropasäure 558.
 Hydrazobenzoësäuren 550.
 Hydrazobenzol 491.
 Hydrazoindol 640.
 Hydrindinsäure 639.
 Hydrobenzamid 595.
 Hydrobenzoin 607.
 Hydroberberin 710.
 Hydrobilirubin 693.
 Hydrobrommuconsäure 317.
 Hydrocarotin 673.
 Hydrocarpol 593.
 Hydrocoerulignon 604.
 Hydrocotarnin 701.
 Hydrocumarin 574.
 Hydrocumarinsäure 574.
 Hydrochinon 499.
 — grünes 504.
 Hydrochinondisulfonsäure 500.
 Hydrochinon-Phtaleïn 535.
 Hydrochloranilsäure 503.
 Hydrochrysamid 630.
 Hydrocotarnin 701.
 Hydrocumarsäure 571.
 Hydrocyanharmalin 711.
 Hydrokaffeesäure 578.
 Hydroisonaphtamid 623.
 Hydromellophansäure 589.
 Hydromellithsäure 591.
 Hydromuconsäure 326.
 Hydroparacumarsäure 572.
 Hydrophloron 524.
 Hydrophthalsäure 585.
 Hydropiperinsäure 576.
 Hydroprehnitsäure 589.
 Hydropyrocinchonsäure 705.
 Hydropyromellithsäure 589.
 Hydrosorbinsäure 237.
 Hydroterephthalsäure 586.
 Hydrozimmtsäure 557.
 Hydrozimmtsäure-Nitril 558.
 Hydrozimmtsulfonsäure 558.
 Hydurilsäure 465.
 Hygrin 710.
 Hyocholsäure 689.
 Hyoglykocholsäure 689.
 Hyoscyamin 713.
 Hyotaurocholsäure 689.
 Hypogäasäure 237.
 Hypogallussäure 592.
 Hypoxanthin 472.
- I.
- Idrialen 635.
 Idrialenchinon 635.
 Idrialit 635.
 Ignatiusbohnen 706.
 Imidodiphenyl 603.
 Imperatorin 666.
 Incrustirende Materien 395.
 Indican 664.
 Indigblau 636.
 Indigcarmin 638.
 Indigküpen 636.
 Indigo 636.
 Indigodisulfonsäure 638.
 Indigomonosulfonsäure 637.
 Indigotin 636.
 Indigschwefelsäuren 637.
 Indigosulfonsäuren 637.
 Indigweiss 637.
 Indigweissdisulfonsäure 638.
 Indol 640.
 Indophan 623.
 Inosit 388.
 Insectenwachs, chinesi-
 sches 226.
 Invertzucker 387. 390.
 Inulin 398.
 Ipomsäure 320. 661.
 Isäthionamid 263.
 Isäthionsäure 262.
 — Chlorid derselben 262.
 Isatin 638.
 Isatinsulfonsäure 638.
 Isatinsäure 639.
 Isatropasäure 562.
 Isatyd 640.
 Isoalkohole 73.
 — primäre 73.
 Isoamylem 269.
 — essigsäures 270.
 Isoamylenalkohol 270.
 Isoamylenbromid 270.
 Isobernsteinsäure 314.
 Isobernsteinsäure Salze 314.
 Isobrommaleinsäure 322.
 Isobuttersäure 177.
 Isobutyl, buttersaures 176.
 — cyankohlensaures 439.
 Isobutylalkohol 135.
 Isobutylaldehyd 204.
 Isobutylbromid 135.
 Isobutylbenzol 529.
 Isobutylem 268.
 Isobutylenalkohol 268.
 Isobutylessigsäure 182.
 Isobutylessigsäurealdehyd 205.
 Isobutyljodid 135.
 Isobutylphosphin 135.
 Isobutylsenföhl 432.
 Isobutylsulfid 135.
 Isobutyramid 219.
 Isobutyraldin 204.
 Isobutyronitril 219.
 Isocholesterin 691.
 Isocapronsäure 183.
 Isocrotonsäure 233.
 Isocyanphenylchlorid 510.
 Isocyanursäure 437.
 — -Methyläther 428.
 Isocyanursäure 426.
 — -Aethyläther 426.
 Isodiglycoläthylensäure 393.

- Isodulcitol 381.
 Isodulcitsäure 381. 407.
 Isoenanthylsäure 185.
 Isoharnsäure 465.
 Isohydromellithsäure 607.
 Isohydromellithsäure 591.
 Isokreatin 469.
 Isoleucinsäure 292.
 Isomerie 4.
 Isonitril 419.
 Isononylamid 219.
 Isononylsäure 186.
 Isoorcin 521.
 Isooxycaprinsäure s. Leucinsäure.
 Isooxyvaleriansäure 291.
 Isopinsäure 592.
 Isopropyl 126.
 Isopropylalkohol 128.
 Isopropylamin 130.
 Isopropyläther 129.
 Isopropylbutylphosphin 135.
 Isopropylbromid 129.
 Isopropylchlorid 129.
 Isopropylessigsäure 179.
 Isopropylessigsäurealdehyd 205.
 Isopropyljodid 129.
 Isopropylmercaptan 130.
 Isopropoxyessigsäure 290.
 Isopropylphosphin 130.
 Isopropylphosphinsäure 130.
 Isopropylsulfonsäure 130.
 Isophenylcyanid s. Phenylcarbylamin.
 Isophloretinsäure 658.
 Isophloridzin 658.
 Isophtalsäure 586.
 Isopyroschleimsäure 406.
 Isosulfocyanensäure 430.
 — -Aether 431.
 Isosulfocyanessigsäure 456.
 Isoxylidinsäure 587.
 Isoxylyl 522.
 Isuret 467.
 Isuretin 467.
 Isuvitinsäure 587.
 Itaconsäure 323.
 Itadibrombrenzweinsäure 316.
 Itamalsäure 332.
 Itaweinsäure 341.
- J.**
- Jalappenharz 681.
 Jalappin 662.
- Japancamphor 646.
 Jervin 708.
 Jod, Einwirkung auf organische Verbindungen 47.
 Jodäthyl 111.
 Jodchinin, schwefelsaures 703.
 Jodcyan 424.
 Jodgrün 532.
 Jodmethyl 85.
 Jodoform 101.
 Jodphosphonium, Einwirkung auf organische Verbindungen 49.
 Jodpropionsäuren 172.
 Jodwasserstoff, Einwirkung auf organische Verbindungen 50.
- K.**
- Käsestoff 721.
 Kaffee 583.
 Kaffeegerbsäure 583.
 Kaffeesäure 579.
 Kakodyl 96.
 Kakodylchlorid 97.
 Kakodylchlorür 97.
 Kakodyloxyd 96.
 Kakodylsäure 97.
 Kakodylsulfid 97.
 Kali aceticum liquidum 163.
 Kali bitartaricum 336.
 — tartaricum 336.
 Kalium-Ammonium, weinsaures 337.
 Kalium-Natrium, weinsaures 337.
 Kaliseifen 360.
 Kalium, citronensaures 344.
 — cyanessigsäures 304.
 — cyansaures 425.
 — essigsäures 163.
 — fulminursäures 437.
 — harnsaures 459.
 — isocyansaures 425.
 — myronsaures 433. 664.
 — nitrocholsaures 689.
 — oxalsaures neutral. 299.
 — — saures 299.
 — — übersaures 299.
 — parabansaures 463.
 — pikrinsaures 498.
 — purpursaures 464.
 — salicylsaures 565.
 — sulfocyanensaures 429.
- Kalium, violursaures 465.
 — weinsaures neutrales 336.
 — weinsaures saures 336.
 Kaliumäthyl 120.
 Kaliumäthylat 107.
 Kaliumalbuminat 721.
 Kaliumgoldcyanür 418.
 Kaliummercaptid 115.
 Kaliummethylat 82.
 Kandiszucker 391.
 Kartoffelfuselöl 139.
 Kautschin 684.
 Kautschuk 683.
 — vulkanisirter 684.
 Keratin 728.
 Kernseifen 360.
 Kerntheorie von Laurent 14.
 Ketone 206.
 — gemischte 207.
 Kiesel-Essigsäure-Anhydrid 194.
 Kieselsäure-Aethyläther 109.
 Kinogerbsäure 583.
 Kirschchlorbeeröl 489.
 Kleber 722.
 Kleesäure 297.
 Kleesalz 299.
 Kleister 397.
 Knallquecksilber 436.
 Knallsäure 436.
 Knallsilber 437.
 Knoblauchöl 371.
 Knochenleim 726.
 Knorpelleim 727.
 Körnerlack 679.
 Kohlehydrate 381.
 Kohlenoxydhämoglobin 725.
 Kohlensäure 109.
 — -Aethyläther 110.
 — -Amyläther 133.
 Komensäure 408.
 Korksäure 319.
 Kornbranntwein 105.
 Krappfarbstoffe 629.
 Krappfuselölcamphor 650.
 Krapplack 629.
 Kreatin 468.
 Kreatinin 469.
 Kreatinin-Chlorzink 470.
 Kreosol 519.
 Kreosot 519.
 Kresole 518.
 Kresotinsäuren 569.
 Kresylpurpursäure 519.
 Krümelzucker 350.
 Kryptopin 701.
 Kumis 106.

Kupfer, äthylidenmilchsaures 282.
 — arsenig-essigsäures 164.
 — benzoësaures 548.
 — essigsäures basisches 164.
 — — neutrales 164.
 — fleischmilchsaures 285.
 — salicylignsaures 597.
 Kupfercyanid 418.
 Kupfercyanür 418.
 Kynurensäure 475.
 Kynurin 476.

L.

Lackmusfarbstoff 577.
 Lactäthylamid 284.
 Lactamethan 284.
 Lactamid 284.
 Lactid 283.
 Lactocaramel 393.
 Lactose 387.
 Lactonsäure 393. 405.
 Lacturaminsäure 452.
 Lactylchlorid 284.
 Lactylharnstoff 452.
 Lantophin 701.
 Larixin 570.
 Laserol 669.
 Laserpitin 669.
 Laudanin 701.
 Laudanosin 701.
 Laurineencamphor 646.
 Laurinsäure 187.
 Lauryl 71.
 Lecanorsäure 577.
 Lecithin 361.
 Leder 727.
 Lederfabrikation 581.
 Legumin 723.
 Leimzucker 221.
 Lepargylsäure 319.
 Lepidin 714.
 Leucanilin 532.
 Leucarin 534.
 Leucin 224.
 Leucinsäure 292.
 Leucinsäurenitril 423.
 Leucolin 714.
 Leucophyll 674.
 Leucorosolsäure 534.
 Levulinsäure 387 404.
 Levulosan 387.
 Levulose 387. 390.
 Lichenin 399.
 Licht, Einwirkung desselben auf organische Verbindungen 52.

Linkscamphorsäure 648.
 Linkswensäure 339.
 Liquor ammonii acetici 163.
 — anodynus vegetabilis s. Spiritus acetico-äthereus.
 — terr. foliat. Tartari 163.
 Lithofellensäure 689.
 Lophin 595.
 Lutidin 714.

M.

Maclurin 671.
 Magdalaroth 615.
 Magnesium, oxalsaures 300.
 Magnesiummethyl 95.
 Maischprocess 106.
 Makintosh 684.
 Malamid 331.
 Malaminsäure 331.
 Maleinsäure 322.
 — Anhydrid 322.
 Malobinosäure 463.
 Malonamid 305.
 Malonsäure 304.
 Maltose 389.
 Malonylharnstoff 462.
 Mandelsäure 570.
 Manna 379. 392.
 Mannit 378.
 Mannitäther essigsaurer 379.
 — salpetersaurer 380.
 Mannitschwefelsäure 379.
 Mannitan 378.
 Mannitose 379.
 Mannitsäure 379. 405.
 Margarinsäure 191.
 Matezit 662.
 Matezodambose 389.
 Matricariacamphor 649.
 Maulbeersteine 299.
 Mauvanilin 533.
 Mauveïn 533.
 Meconidin 701.
 Meconin 700.
 Medicinische Seife 239.
 Mekonsäure 408.
 Melamin 436.
 Melampyrin 380.
 Melangallussäure 581.
 Melasse 391.
 Melen 244.
 Melezitose 392.
 Mellilotsäure 571.
 Melissinsäure 190.
 Melissylalkohol 148.

Melitose 392.
 Mellimid 590.
 Mellithsäure 590.
 Mellophansäure 589.
 Menaphtylamin 620.
 Menaphtothiamid 620.
 Menaphtoxylsäure 621.
 Menthen 651.
 Menthenecamphor 651.
 Menthylalkohol 651.
 Menthylester 651.
 Mercaptane 76.
 Mercaptide 77. 115.
 Mercuräthyl 120.
 Mercurodimethyl 95.
 Mercuromethyl 95.
 Mesaconsäure 324.
 Mesadibrombrenzweinsäure 316.
 Mesamalsäure 332.
 Mesitol 525.
 Mesitylen 524.
 Mesitylensäure 556.
 Mesocamphorsäure 648.
 Mesohydromellithsäure 591.
 Mesoxalsäure 306.
 Mesoxalylharnstoff 461.
 Metaäthyltoluol 527.
 Metaamidobenzoëssäure 550.
 Metabenzoëulsulfonsäure 550.
 Metaceton 390.
 Metacroleïn 232.
 Metacrylsäure 234.
 Metakresol 518.
 Metaldehyd 199.
 Metamerie 5.
 Metamidotoluol 517.
 Metamylen 269.
 Metanitrobenzoëssäure 550.
 Metanitrotoluol 516.
 Metaoxybenzoëssäure 566.
 Metaphtalsäure 586.
 Metapectinsäure 400. 403. 662.
 Metasantonin 670.
 Metastyrol 530.
 Metatoluylsäure 554.
 Metaweinsäure 334.
 Metaxylol 522.
 Methan 81.
 Methen 348.
 Methenyl 347.
 Methenyldisulfonsäure 348.
 Methenyltrisulfonsäure 348.
 Methionsäure 249.
 Methendisulfonsäure 348.
 Methentrisulfonsäure 348.
 Methyl 81.

- Methyl, ameisensaures 158.**
 — benzoësaures 548.
 — buttersaures normales 175.
 — caprinsaures 187.
 — caprylsaures 185.
 — chlorkohlensaures 447.
 — cyankohlensaures 438.
 — essigsäures 165.
 — isobuttersaures 178.
 — malonsaures 305.
 — mellithsaures 590.
 — oxalsaures 300.
 — salpetersaures 84.
 — salpetrigsäures 84.
 — schwefelsaures 83.
 — sulfoxaminsaures 439.
 — weinsaures 338.
Methyläther 86.
Methyläthyläthylenäther 254.
Methyläthylanilin 489.
Methyläthylbenzol 526.
Methyläthylcarbinol 134.
Methyläthylconiumoxydhydrat 695.
Methyläthylharnstoff 451.
Methyläthylketon 210.
Methyläthylxyessigsäure 291.
Methyläthylprotocatechu-Aldehyd 598.
Methylal 199.
Methylalkohol 81.
Methylaldehyd 198.
Methylamidoessigsäure 222.
Methylamin 87.
Methylaminsalze 88.
Methylanilin 489.
Methylantracen 631.
Methylbenzol 515.
Methylbisulfid 87.
Methylbromid 85.
Methylbutylcarbinol 142.
Methylbutylketon 211.
Methylcaprinol 213.
Methylcarbylamin 422.
Methylchlorid 84.
Methylconiin 695.
Methylcrotonsäure 236.
Methylcyanide 422.
Methyldithionsäure 94.
Methylen 248.
 — essigsäures 248.
 — monchloressigsäures 249.
 — sulfocyansäures 430.
Methylen-disulfonsäure 249.
Methylenjodid 248.
Methylenprotocatechu-aldehyd 598.
Methylenprotocatechu-säure 576.
Methylenreihe 248.
Methylen-schweflige Säure 249.
Methylen-sulfid 249.
Methylenverbindungen 248.
Methylfluorid 85.
Methylglycolsäure 278.
Methylglycin 222.
Methylglycocol 222.
Methylguanidin 468.
Methylguanidinessigsäure 468.
Methylharnstoff 451.
Methylhexylcarbinol 146.
Methylhexylketon 212.
Methylhydantoin 470.
Methylhydantoin-säure 471.
Methylhydrosulfid 86.
Methylisoamylketon 211.
Methylisobornsteinsäure 315.
Methylisopropylcarbinol 141.
Methylisopropylketon 210.
Methylisopropylphosphin 130.
Methyljodid 85.
Methylmercaptan 86.
Methylnatrium 95.
Methylnaphtalin 619.
Methylnonylcarbinol 147.
Methylmorphin 699.
Methylnitrosäure 103.
Methylnornarcotin 700.
Methylodithionige-Säure 94.
Methylodithionsäure 94.
Methylönanthon 212.
Methyloxalsäure 300.
Methyloxyd 86.
Methyloxydhydrat 81.
Methylparaoxybenzylalkohol 542.
Methylparaoxybenzoë-säure 567.
Methylparaoxybenzoë-säure-Aldehyd 597.
Methylphosphin 91.
Methylphloretinsäure 571.
Methylpropargyläther 376.
Methylpropylcarbinol 140.
Methylpropylketon 210.
Methylpropylbenzol 527.
Methylprotocatechu-Aldehyd 597.
Methylpseudopropylketon 210.
Methylreihe 81.
Methylsalicylaldehyd 597.
Methylsalicylige Säure 597.
Methylsalicylsäure 566.
Methylsenfö 432.
Methylschwefelsäure 83.
Methylschweflige Säure 94.
Methylsulfaldehyd 198.
Methylsulfonsäure 94.
Methylsulfoxamid 304.
Methylsulfhydrat 86.
Methylsulfid 87.
Methyltheobromin s. Caffein.
Methyltrisulfid 87.
Methyluramin 468.
Methylweinsäure 338.
Methylzink 95.
Milchsäuren 279.
Milchsäure-Anhydrid 283.
 — Diäthylester 283.
 — Monoäthylester 282.
Milchsäuregährung 385.
Milchzucker 393.
Moleküle, ungesättigte 25.
Molken 393.
Monacetin 356.
Monallylglycerin 357.
Monäthylglycerin 357.
Monamide 215.
Monamidoresorcin 501.
Monallylin 357.
Monobromadipinsäure 317.
Monobromanthrachinon 626.
Monobromaniline 489.
Monobrombarbitursäure 463.
Monobrombornsteinsäure 3 3.
Monobrombenzol 486.
Monobrombenzoësaure 550.
Monobrombuttersäure 177.
Monobromcrotonsäure 235.
Monobromercusasäure 239.
Monobromessigsäure 167.
Monobromgallussäure 580.
Monobromhypogäasäure 238.
Monobromhydrin 364.
Monobromisobuttersäure 178.
Monobrommaleinsäure 322.
Monobromnitroäthan 125.
Monobromnitropropan 130.
Monobromölsäure 238.
Monobrompropionsäure 171.
Monobromprotocatechu-säure 575.
Monobrompropylen 265.
Monobromvaleriansäure 181.

- Monobromxylyl 523.
 Monobromzimmtsäure 561.
 Monochloräther 124.
 Monochlorangelactinsäure 293.
 Monochloraniline 489.
 Monochlorbenzoesäure 550.
 Monochlorchinon 504.
 Monochlordibrombutter-säure 177.
 Monobutyryn 356.
 Monochlorbioxychinondi-sulfonsäure 504.
 Monochlorbuttersäure 176.
 Monochlorbenzol 485.
 Monochlorchinon 504.
 Monochlorcrotonsäure 235.
 Monochloressigsäure 167.
 Monochlorhydrin 362.
 Monochlorhydrochinon 499.
 Monochlormilchsäure 284.
 Monochlortoluol 515.
 Monochlorisocrotonsäure 235.
 Monojodessigsäure 168.
 Monoglyceride 353. 356.
 Monofluorbenzolsäure 550.
 Monoformin 356.
 Monojodanilin 489.
 Monojodbenzol 486.
 Monojodbenzolsäure 550.
 Monojodessigsäure 168.
 Monolein 357.
 Monomethylarsinsäure 97.
 Monomethylphosphinsäure 91.
 Monomethylprotocatechu-säure 575.
 Mononatriumäthylenat 254.
 Mononatriumglycerylat 351.
 Mononitroanilin 489.
 Mononitrokresol 518.
 Mononitroorcin 520.
 Mononitroresorcin 501.
 Monopalmitin 356.
 Monostearin 357.
 Monosulfotoluol 522.
 Monosulfurethan 457.
 Monothiobenzol 506.
 Monovalerin 356.
 Monoxybenzol 496.
 Monoxynaphtalin 616.
 Monoxytoluole 518.
 Monoxyxylyle 523.
 Moosstärke 399.
 Morphin 698.
 — essigsäures 699.
 — salzsaures 699.
 — schwefelsäures 699.
 Morphin-Platinchlorid 699.
 Moschus, künstlicher 681.
 Moscovade 391.
 Mucedin 723.
 Mucin 729.
 Muconsäure 326.
 Muconsäurechlorid 326.
 Munjistin 671.
 Murexid 464.
 Muskatbutter 188.
 Mycoderma aceti 160.
 Mycose 392.
 Myosin 721.
 Myricyl 148.
 Myricylalkohol 148.
 Myristinsäure 187.
 Myronsäure 664.
 Myrosin 664.
 Myristic 649.
 Myroxocarpin 678.
 Myryl 71.
- N.
- Naphtalin 612.
 Naphtalindicarbonsäuren 622.
 Naphtalindisulfonsäure 616.
 Naphtalingelb 617.
 Naphtalinroth 615.
 Naphtalinsäure 618.
 Naphtalinmonocarbonsäuren 621.
 Naphtalinmonosulfonsäure 615.
 Naphtalsäure 622.
 Naphtazarin 618.
 Naphtidin 614.
 Naphtochinon 618.
 Naphtohydrochinon 617.
 Naphtole 616.
 Naphtolsulfonsäure 617.
 Naphtylamin 614.
 Naphtylphenylketon 623.
 Naphtylpurpursäure 623.
 Naphtylsulfhydrat 619.
 Naphtylsulfid 619.
 Naphtoësäure-Aldehyd 522.
 Narcein 701.
 Narcotin 700.
 Natriumäthyl 120.
 Natriumäthylat 107.
 Natrium, essigsäures 163.
 — glykocholsäures 686.
 — harnsaures 459.
 — ölsaures 239.
 — salicylsaures 565.
 — sulfocycansaures 429.
 Natriumcholesteryl 691.
 Natriummethyl 95.
 Natriummethylat 82.
 Natriumnitroäthan 125.
 Natriumnitroäthan-Queck-silber 125.
 Natriumthymolat 528.
 Natronseifen 360.
 Nelkenöl 581. 597.
 Nelkensäure s. Eugetin-säure.
 Neurin 258.
 Nicotin 696.
 Nicotinbromid, zweifach gebromtes, bromwasser-stoffsaures 696.
 Nicotinsäure 697.
 Nitracrol 689.
 Nitraniline 490.
 Nitroanthrachinon 627.
 Nitrile 216. 419. 482.
 Nitroäthan 125.
 Nitrobarbitursäure 463.
 Nitrobenzoesäuren 550.
 Nitrobenzol 487.
 Nitrobittermandelöl 595.
 Nitrobrombenzol 488.
 Nitrobutan 136.
 — secundäres 137.
 — tertiäres 137.
 Nitrocarbol 102.
 Nitrococussäure 569.
 Nitrocholsäure 689.
 Nitrochlorbenzol 487.
 Nitroerythrit 377.
 Nitroglycerin 355.
 Nitroharmalin 711.
 Nitrohippursäure 552.
 Nitrohydrozimmtsäure 558.
 Nitrolsäuren 80.
 Nitroiodbenzol 488.
 Nitrokohlenwasserstoffe 80.
 Nitromannit 360.
 Nitrometaamidobenzol-säure 551.
 Nitromethan 102.
 Nitromilchsäure 285.
 Nitropentan 141.
 Nitropropan 130.
 Nitropropionsäure 172.
 Nitronaphtalin 614.
 Nitrophenylmethylketon 601.
 Nitroptalsäure 585.
 Nitroprussidnatrium 445.
 Nitroprussidwasserstoff-säure 445.
 Nitrosaccharose 390.
 Nitrosalicylsäure 566.
 Nitrosobarbitursäure 465.
 Nitrosodioxindol 639.

- Nitrosomalonsäure 305.
 Nitrosophenol 498.
 Nitrosoverbindungen 47.
 Nitrotartronsaures Aethyl 328.
 Nitroterephtalsäure 586.
 Nitrotoluole 516.
 Nitrotyrosin 568.
 Nitrovaleriansäure 181.
 Nitroverbindungen 47.
 Nitroweinsäure 338.
 Nitroxylol 523.
 Nitrozimmtsäure 560.
 Nonan 146.
 Nonyl 146.
 Nonylalkohol 146.
 Nonylmethylketon 213.
 Nonylen 244.
 Nonylreihe 146.
 Nonylsäure 186.
 Nornarcotin 700.
- O.
- Oberhefe 384.
 Öbatesig 161.
 Ochsenngalle, gereinigte 687.
 Octacetylmilchzucker 393.
 Octacetylrohrzucker 390.
 Octan 145.
 Octyl 145.
 — buttersaures (normales) 176.
 — essigsäures 166.
 Octylalkohole 145.
 — primärer 145.
 — sekundärer 146.
 — tertiärer 146.
 Octylchlorid, normales 146.
 — sekundäres 146.
 Octyljodid, normales 146.
 — sekundäres 146.
 Octylreihe 145.
 Octylen 244.
 Octylenalkohol 270.
 Octylsäure 185.
 Oelbildendes Gas 250.
 Oele, ätherische 652.
 — fette, 357.
 Oelsäure 238.
 — Dibromid 238.
 — Triglycerid 356.
 Oelsaure Salze 238.
 Oenanthaceton s. Oenanthon.
 Oenanthaldehyd 205.
 Oenanthamid 219.
 Oenanthol 205.
 Oenanthon 212.
 Oenanthylaldehyd 205.
 Oenanthylsäure 184.
- Oenanthylsäureanhydrid 195.
 Oenanthylsaure Salze 184.
 Olein 356.
 Olibanum 680.
 Olinsäure 240.
 Ononin 662.
 Opiansäure 592.
 Opinsäure 592.
 Opium 698.
 Opoponax 683.
 Optisches Verhalten organischer Verbindungen 43.
 Orcein 521.
 Orcin 520.
 Orcin-Phtalein 536.
 Orcin-Phtalin 536.
 Orcinäther, essigsaurer 520.
 Organometalle 79.
 Orselon 667.
 Orseille 577.
 Orsellinsäure 577.
 Orthochlorbenzoësäure 550.
 Orthophtalsäure 584.
 Orthoamidbenzoësäure 550.
 Orthoamidotoluol 517.
 Orthokohlensäureäthyläther 110.
 Orthokresol 518.
 Orthonitrotoluol 516.
 Orthotoluylamid 555.
 Orthotoluylsäure 554.
 Orthotoluidin 517.
 Orthoxylol 522.
 Orthooxybenzoësäure 563.
 Orthooxybenzylalkohol 542.
 Ostruthin 668.
 Oxäthylaminbasen 256.
 Oxalan 462.
 Oxalanilid 489.
 Oxalantin 464.
 Oxalsäure 297.
 — Aethyläther 300.
 — -Aldehyd 302.
 — -Amyläther 300.
 — -Halbaldehyd 302.
 — -Methyläther 300.
 Oxalsäurereihe 294.
 Oxalsäure Salze 299.
 Oxaluramid 462.
 Oxalursäure 464.
 Oxalylharnstoff 463.
 Oxamethan 301.
 Oxamid 301.
 Oxaminsäure 301.
 — -Aethyläther 301.
 — -Propyläther 301.
 Oxanilid 489.
- Oxatolylsäure 593.
 Oxonsäure 460.
 Oxyadipinsäure 332.
 Oxyäthylamin 256.
 Oxyäthylenbasen 256.
 Oxyalkohole 542.
 Oxyanthrachinon 627.
 Oxybenzoësäuren 563.
 Oxybenzoësäure 563. 566.
 Oxybenzole 494.
 Oxybenzoylharnstoff 553.
 Oxybernsteinsäure 328.
 Oxybrenzweinsäure 331.
 Oxybuttersäuren 289.
 Oxycamphor 647.
 Oxycamphoronsäure 648. 649.
 Oxycapronsäuren 292.
 Oxycinchomeronsäure 704.
 Oxycinchonin 704.
 Oxycholin 258.
 Oxyanthrachinon 627.
 Oxycitraconsäure 333.
 Oxycrotonsäure 293.
 Oxyessigsäure 276.
 Oxyhämoglobin 724.
 Oxyisobuttersäure 290.
 Oxyisocaprylsäure 293.
 Oxyisovaleriansäure 291.
 Oxyitaconsäure 325.
 Oxymaleinsäure 333.
 Oxymalonsäure 327.
 Oxymethylphenylameisensäure 569.
 Oxymesithylensäure 570.
 Oxymorphin 701.
 Oxynaphtochinon 618.
 Oxynaphtoësäuren 622.
 Oxynaphtylamin 614.
 Oxyneurin 258.
 Oxyoctylsäuren 292.
 Oxyoctylsäure normale 292.
 Oxyphensäure 500.
 Oxyphensäure-Monomethyläther s. Guajacol.
 Oxypropionsäuren 279.
 Oxypropyroweinsäure s. Oxybrenzweinsäure.
 Oxyalicylsäure 575.
 Oxyulfcarbaminsäure 457.
 Oxyulfbenzid 494.
 Oxythymochinon 528.
 Oxytoluylsäuren 569.
 Oxyuritinsäure 588.
 Oxyvaleriansäuren 291.
 Oxyxylochinon 524.
 Ozokerit 636.
- P.
- Palmitamid 219.
 Palmitin 188.

- Palmitinsäure 188.
 — Salze 188.
 — zusammengesetzte
 Aether derselben 188.
 — Aldehyd 206.
 — Cetyläther 188.
 — Myricyl 188. 190.
 — Triglycerid 355.
 Palmitolsäure 241.
 Palmitoxylsäure 241.
 Palmitylaldehyd 206.
 Palmöl 188.
 Papaverin 701.
 Paraäthyltoluol 526.
 Parabansäure 463.
 Parabenzoëulsulfonsäure 551.
 Paracamphorsäure 648.
 Paraconiin 696.
 Paraconsäure 324.
 Paracumarsäure 574.
 Paracyan 424.
 Paracyankohlensäure 439.
 Paracyankohlensäureamid
 439.
 Paracyankohlensäure-
 methyramid 439.
 Paradiphenylcarbonsäure
 604.
 Paracyansilber 418.
 Paradipimalsäure 318.
 Paradipinsäure 318.
 Paraglobulin 721.
 Paraguay-Thee 474.
 Paraisobutylaldehyd 204.
 Parakresol 518.
 Paraldehyd 199.
 Paramethylaldehyd 198.
 Param 435.
 Paramid 590.
 Paraamidobenzoësäure 550.
 Paramidotoluol 516.
 Paramilchsäure 285.
 Paramylen 269.
 Paramylon 399.
 Paranitrotoluol 516.
 Paranthracen 625.
 Paraoxyadipinsäure 332.
 Paraphtalsäure 586.
 Paratoluidin 516.
 Paratoluylsäure 554.
 Paratoluylsäure-Aldehyd
 595.
 Paratoluylsulfonsäure 555.
 Paroxybenzoësäure 566.
 Paraweinsäure 339.
 Paraxylol 523.
 Paraxylolsäure 556.
 Parfüme 653.
 Paricin 706.
 Paruramidbenzoësäure
 553.
 Parvolin 714.
 Patchoulicamphor 651.
 Paytin 706.
 Pech, burgundisches 678.
 Pectinsäure 403.
 Pectinstoffe 401.
 Pectose 402.
 Pelargonsäure 186.
 Pelargonsäureanhydrid
 195.
 Pelargylchlorid 213.
 Pentacetyl-Digallussäure
 581.
 Pentabrombenzoësäure
 550.
 Pentabrombenzol 486.
 Pentachlorbeuzol 486.
 Pentadekan 71.
 Pentan 137.
 Pentäthylenalkohol 260.
 Pentylen 269.
 Perchlorbenzol 504.
 Pergamentpapier 394.
 Pergament, vegetabilisches
 394.
 Persulfocyanssäure 428.
 Perubalsam 678.
 Peucedanin 666.
 Pfeffermünzöl 651.
 Pflanzenalbumin 724.
 Pflanzencasein 723.
 Pflanzenfette 357.
 Pflanzenfibrin 723.
 Pflanzenleim 723.
 Pflanzenschleim 401.
 Pflanzenzellstoff 394.
 Pflaster 359.
 Pflasterbildung 359.
 Pharaoschlangen 429.
 Phaseomannit 388.
 Phenanthren 624. 632.
 Phenanthrenchinon 633.
 Phenanthrenhydrochinon
 633.
 Phenanthrensulfonsäure
 633.
 Phenanthrentetrahydrür
 633.
 Phenochinone 504. 505.
 Phenole 494. 496.
 Phenoläthyläther 497.
 Phenolmethylether 497.
 Phenolfarbstoffe 531. 534.
 Phenolkalium 496.
 Phenolphtalein 535.
 Phenolphtalin 535.
 Phenolpropionsäure 571.
 Phenose 486.
 Phenyl 494.
 — benzoësäures 548.
 Phenylacrylsäure 559.
 Phenyläther 497.
 Penyläthylalkohole 540.
 Phenyläthylalkohol, secun-
 därer 540.
 Phenyläthylketon 601.
 Phenylalkohol 496.
 Phenylallylalkohol 541.
 Phenylamin 488.
 Phenylameisensäure 547.
 Phenylangelicasäure 562.
 Phenylbenzamid 550.
 Phenylbenzoësäure 604.
 Phenylbenzylketon 600.
 Phenylbutylen 530.
 Phenylcarbamid 509.
 Phenylcarbylamin 509.
 Phenylcarbaminsäure 510.
 Phenylchlormilchsäure
 572.
 Phenylcyanamid 509.
 Phenylcyanid 482. 508.
 Phenylidibenzamid 550.
 Phenylidibrompropion-
 säure 560.
 Phenylidicyanid 508.
 Phenyldisulfid 506.
 Phenylendiamin 490.
 Phenylendiessigsäure 587.
 Phenylenmercaptan 506.
 Phenylessigsäure 555.
 Phenylfleichmilchsäure
 572.
 Phenylglycerin 542.
 Phenylglycolsäure 570.
 Phenylharnstoff 509.
 Phenylisobutylketon 602.
 Phenylisopropylketon 601.
 Phenylmethylether 601.
 Phenylmercaptan 506.
 Phenylmethylether 497.
 Phenylmilchsäure 572.
 Phenyloxyd 497.
 Phenylnaphtylamin 614.
 Phenylloxysulfid 494.
 Phenylloxysulfid 494.
 Phenylphosphin 507.
 Phenylphosphinsäure 507.
 Phenylphosphoniumjodid
 507.
 Phenylpropionsäure 562.
 Phenylpropionsäure 557.
 Phenylpropylalkohol 540.
 — secundärer 540.
 Phenylpurpursäure 499.
 Phenylsenföl 510.
 Phenylsiliciumtriäthyl-
 äther 508.
 Phenylsulfid 506.
 Phenylsulfocarbamid 510.
 Phenylsulfharnstoff 510.
 Phenylsulfopropionsäure
 558.
 Phenylsulfoxamid 304.
 Phenyltolylketon 599.

- Phillyrin 662.
 Phloramin 503.
 Phloroglucide 583.
 Phlorol 523.
 Phloron 524.
 Phloretin 658.
 Phloretinsäure 571.
 Phloridzein 657.
 Phloridzin 657.
 Phloroglucin 502.
 Phloroglucinanhydrid 503.
 Phönizinschwefelsäure 637.
 Phoron 648.
 Phosgenasäure 446.
 Phosphanilin 507.
 Phosphenylchlorid 507.
 Phosphenylchlorobromid 507.
 Phosphenyloxychlorid 507.
 Phosphenylige Säure 507.
 Phosphenylsäure 507.
 Phosphenyltetrachlorid 507.
 Phosphine 78.
 Phosphinsäuren 79.
 Phosphodimethyl 94.
 Phosphomethylumoxydhydrat 93.
 Phosphorchlorid, Einwirkung auf organische Verbindungen 49.
 Phosphorsäure, Einwirkung auf organische Verbindungen 49.
 — -Aethyläther 110.
 Photosantonin 670.
 Phtalsäure 584.
 — -Aldehyd 598.
 Phtalsäureanhydrid 584.
 Phtalylchlorid 585.
 Phycit 377.
 Physetölsäure 238.
 Physikalische Verhältnisse organischer Verbindungen 39.
 Physostigmin 710.
 Pichurimalgsäure 187.
 Picolin 713.
 Pigmente 666.
 Pikraminsäure 498.
 Pikrate 498.
 Pikrinsäure 497.
 Pikrocyaminsäure 499.
 Pikroerythrin 577.
 Pikrotoxin 669.
 Pimarsäure 678.
 Pimelinsäure 318.
 Pinakolinalkohol 143.
 Pinakone 208.
 Pine-apple-oil 176.
 Pinipikrin 662.
 Pinit 381.
 Piperidin 711.
 Piperin 711.
 Piperinsäure 576.
 Piperonal 598.
 Piperonylsäure 576.
 Pivalinsäure 181.
 Pix flava 678.
 Platincyanmetalle 444.
 Platinocyanbaryum 445.
 Platinocyankalium 444.
 Platinocyanmagnesium 444.
 Platinocyanwasserstoffsäure 445.
 Plumbum subaceticum liquidum 164.
 Podocarpinsäure 593.
 Polyglycerylalkohole 366.
 Polymerie 4.
 Polytereben 645.
 Polyäthylenalkohole 259.
 Populin 657.
 Prähnitsäure 589.
 Propalanin 224.
 Propan 126.
 Propargyläther 375.
 Propargylalkohol 376.
 Propargylverbindungen 375.
 Propenyl 348.
 Propenylalkohol s. Glycerylalkohol.
 Propionamid 218.
 Propionitril 422.
 Propion 210.
 Propionaldehyd 127. 203.
 Propionamid 218.
 Propionsäure 169.
 — -Anhydrid 194.
 Propionsäureäther, zusammengesetzte 170.
 Propionsäure Salze 170.
 Propionchlorid 215.
 Propiophenon 601.
 Propyl 126.
 — oxaminsaures 301.
 Propyläther 128.
 Propylaldehyd 127. 203.
 Propylalkohol, norm. 127.
 Propylamin 129.
 Propylbenzol 527.
 Propylbromid 128.
 Propylcarbylamin 422.
 Propylchlorid 128.
 Propylcyanide 422.
 Propyldiäthylalkohol 146.
 Propylen 264.
 — essigsäures 265.
 Propylenäther 266.
 — einfach salzsaurer 266.
 Propylenalkohol 265. 267.
 Propylenbromid 265.
 Propylenchlorhydrin 266.
 Propylenchlorid 265.
 Propylendisulfonsäure 266.
 Propylenjodid 266.
 Propylenoxychlorid 266.
 Propylenoxyd 266.
 Propylenreihe 264.
 Propylensulfid 266.
 Propylglycol 265.
 — zweifach essigsäures 265.
 Propyljodid 128.
 Propylmercaptan 128.
 Propylmethylbenzol 527.
 Propylmethylphenol s. Thymol.
 Propylnitrosäure 130.
 Propylpseudonitrol 131.
 Propyltoluol 527.
 Propylreihe 126.
 Propylsulfid 128.
 Protagon 362.
 Protamin 472.
 Proteinstoffe 718.
 Protocatechusäure 575.
 — -Aldehyd 597.
 Protopin 701.
 Pseudoalkohole 72.
 Pseudobutylen 268.
 Pseudocumol 525.
 Pseudoglutin 726.
 Pseudoharnsäure 465.
 Pseudohexylylcol 372.
 Pseudomorphin 701.
 Pseudonitrole 80.
 Pseudonitropropan 131.
 Pseudotoluidin 517.
 Pseudoxanthin 472.
 Purpursäure 464.
 Purpurin 630.
 Purpurogallin 505.
 Purrée 672.
 Pyren 634.
 Pyrenchinon 634.
 Pyridin 713.
 Pyridinbasen 713.
 Pyrocinchonsäure 705.
 Pyrogallochinon 505.
 Pyrogallol 502.
 Pyrogallol-Phtalein 536.
 Pyrogallooxychinon 505.
 Pyrogallussäure 502.
 Pyroguajacin 681.
 Pyrokomensäure 408.
 Pyroinulin 399.
 Pyromellithsäure 589.
 — -Anhydrid 589.
 Pyroschleimsäure 406.
 Pyroterebinsäure 236.
 Pyrotitarsäure 334.

Pyroweinsäure 314.
Pyroxylin 395.
Pyrrol 406.

Q.

Quartan 71.
Quassiin 670.
Quecksilber, knallsaures 436.
— sulfocyansaures 429.
Quecksilberallyljod 371.
Quecksilbercyanid 417.
Quecksilberdiphenyl 512.
Quecksilbernaphtyl 619.
Quecksilbermercaptid 115.
Quecksilbermonophenylhydroxyd 512.
Quercetin 659.
Quercetinsäure 659.
Quercimerinsäure 659.
Quercit 381.
Quercitschwefelsäure 381.
Quercitrin 659.
Quercitron 659.
Quintan 71.

R.

Radicale 7.
— einwerthige 20. 27.
— mehrwerthige 20. 27.
Radicaltheorie 6.
Raffinade 391.
Ranzigwerden der Fette 358.
Ratanhiagerbsäure 583.
Ratanhiaroth 583.
Ratanhin 568.
Rautenöl 213. 659.
Rechtswinsäure 334.
Reihen, homologe und heterologe 37.
Resorcin 501.
— -Phtalein 535.
Resorcinindophan 501.
Reten 635.
Retisten 635.
Rhodanammonium 429.
Rhodankalium 429.
Rhodannatrium 429.
Rhodanquecksilber 429.
Rhodanwasserstoffsäure 428.
Rhoadin 701.
Ricinelaidsäure 240.
Ricinölsäure 240.
Roccellsäure 320.
Römisch Kümmelöl 596.
Rohrzucker 389.

Rohrzucker 391.
Rosanilin 531.
Rosolsäure 534.
Rubidin 714.
Rubierythrinsäure 659.
Rufgallussäure 631.
Rufopin 631.
Rutin 659.

S.

Saccharate 383.
Saccharimetrie 386.
Sächsisch-Blaufärberei 638.
Säurebromide 213.
Säurechloride 213.
Säurejodide 213.
Säuren aromatische 543.
— fette 149.
Saffiorfarbstoffe 672.
Saffiorgelb 672.
Safranin 533.
Sagapenum 683.
Sago 398.
Salicin 655.
Salicylaldehyd 596.
Salicylamid 566.
Salicylige Säure 596.
Salicylignsaure Salze 597.
Salicylsäure 563.
— -Anhydrid 566.
— -Methyläther 565.
Salicylsaure Salze 564.
Saligenin 542.
Saliretin 542.
Salpetersäure, Einwirkung auf organische Verbindungen 47.
— -Aethyläther 108.
— -Amyläther 139.
— -Methyläther 84.
— -Triglycerid 355.
Salpetrige Säure, Einwirkung auf organische Verbindungen 48.
Salpetrigsäure-Aethyläther 109.
— Amyläther 140.
— -Methyläther 84.
Salpetrigsaures Silber, Einwirkung auf organische Verbindungen 48.
Sandarac 680.
Sandelholzfarbstoffe 670.
Sanguinarin 713.
Sanguis draconis 682.
Santalin 672.
Santanol 670.
Santonin 670.
Santoninsäure 670.

Santonsäure 670.
Saponin 662.
Sarkin 472.
— -Silberoxyd 472.
— — salpetersaures 472.
Sarkosin 222.
Sarkosincarbaminsäure 471.
Sauerstoff, Einwirk. auf organische Verbindungen 46.
Scammonium 682.
Scammonolsäure 682.
Scheererit 636.
Schellack 679.
Schiebsbaumwolle 395.
Schimmeln organ. Verbindungen 53.
Schleimharze 676. 682.
Schleimsäure 406.
Schleimstoff 729.
Schmierseifen 360.
Schminkblätter, rothe 673.
Schnellessig 161.
Schusterpech 678.
Schwefeläthyl 115.
Schwefelharnstoff s. Sulfo-carbamid.
Schwefelharnstoffe, substituirte 455.
Schwefelmethyl 87.
Schwefelsäure, Einwirkung auf organische Verbindungen 48.
— -Aethyläther 108.
— -Methyläther 84.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf organische Verbindungen 50.
Schwefigsäure-Aethyläther s. Aethylsulfonsäure.
Schweinfurter Grün 164.
Scoparin 668.
Scyllit 388.
Sebacinsäure 319.
Seidenleim 729.
Seifen 359.
Seignettesalz 337.
Selenaldin 203.
Selencyanäthylen 234.
Selencyankalium 234.
Selencyanmethylen 234.
Selenmethyl 99.
Selenovaleraldehyd 205.
Senföl, ätherisches 433.
Senföle 429. 430.
Senfölessigsäure 456.
Senfteig 434.
Sericin 729.
Serin 729.
Serumalbumin 720.

- Sextan 71.
 Siedepunktregelmäßigkeiten organischer Verbindungen 39.
 Silber, acrylsaures 231.
 — amidoessigsäures 221.
 — benzoësaures 548.
 — buttersaures normales 175.
 — capronsaures 183.
 — essigsäures 165.
 — glycolsäures 276.
 — hippursäures 552.
 — knallsäures 437.
 — mellithsäures 590.
 — oxalsäures 300.
 — propionsäures 170.
 — valeriansäures gewöhnliches 180.
 Silberoxyd-Harnstoff, salpetersaurer 448.
 Silberoxyd-Sarkin, salpetersaures 472.
 Siliciumäthyl 124.
 — gechlortes 147.
 Siliciumdiäthyläther 110.
 Siliciumheptan 145.
 Siliciummonoäthyläther 110.
 Siliciumtriäthyläther 110.
 Siliciumtriäthylchlorid 110.
 Siliciumtriäthylhydrür 110.
 Siliciummethyl 99.
 Siliciumphenylchlorid 508.
 Siliciumphenyltriäthyl 508.
 Siliciumteträthyl 124.
 Silicobenzoëssäure 554.
 Silicoessigsäure 169.
 Silicononylalkohol 147.
 Silicopropionsäure 172.
 Sinalbin 664.
 Sinnamin 456.
 Sinapin 712.
 Sinapinsäure 592.
 Sinapolin 433. 453.
 Sinkalin 258.
 Smilacin 670.
 Sodaseifen 359.
 Solanicin 663.
 Solanidin 662.
 Solanin 662.
 Sorbin 387.
 Sorbit 381.
 Sorbinsäure 241.
 Spartein 697.
 Specifiche Volumina organischer Gase und Dämpfe 40.
 — flüssiger organischer Verbindungen 42.
 Sperma Ceti 226.
 Spiraeaöl 596.
 Spiritus acético-aetherus 165.
 — Mindereri 163.
 — nitroso-aethereus 109.
 — vini 104.
 — — alkoholisatus 104.
 — — rectificatissimus 104.
 — — rectificatus 104.
 Spongin 728.
 Sprengöl, Nobel's 355.
 Stärke 396.
 Stärkengummi 401.
 Stärkemehl 396.
 Stärkesyrup 386.
 Stärkezucker 386.
 Stannäthyle 122.
 Stannidiäthyl 122.
 Stannidimethyl 99.
 Stannmethyle 99.
 Stanntetramethyl 99.
 Stannteträthyl 123.
 Stanntriäthyl 122.
 Stanntrimethyl 99.
 Stearin 356.
 Stearinkerzen 189. 356.
 Stearinsäure 189.
 — Cholesterinäther 690.
 — Triglycerid 355.
 Stearinsäureäther, zusammengesetzte 189.
 Stearinsäure Salze 189.
 Stearolsäure 242.
 Stearophansäure 190.
 Stearoxylsäure 242.
 Steinkohlentheerkreosot 519.
 Stibäthylumhydroxyd 122.
 Stibine 79.
 Stibmethylumoxydhydrat 98.
 Stibmethylumoxydsalze 98.
 Stilben 609.
 Stilbenalkohol 609.
 Stocklack 679.
 Storax 561. 678.
 Strontium, oxalsäures 300.
 Structur, chemische Theorie derselben 25.
 Strychnin 706.
 — essigsäures 707.
 — salpetersaures 707.
 — salzsaures 707.
 — schwefelsäures 707.
 — Platinchlorid 707.
 Styphninsäure 501.
 Styracin 541. 561.
 Stycerin 542.
 Styrol 529.
 Styroljodid 530.
 Styrylalkohol 540.
 Suberinsäure 319.
 Suberoweinsäure 342.
 Substitutionstheorie 12.
 Succinamid 310. 311.
 Succinaminsäure 310. 311.
 Succinimid 312.
 Succinylchlorid 310.
 Succinylidharnstoff 453.
 Sulfäther 77.
 Sulfaldehyd 203.
 Sulfohydrin 366.
 Sulfindigsäure 638.
 Sulfobenzaldehyd 595.
 Sulfobenzid 494.
 Sulfo bittermandelöl 595.
 Sulfo carbamid 455.
 Sulfo carbaminsäure 430. 457.
 Sulfo carbonylverbindungen 446. 455.
 Sulfo carbonyloxyäthylamin 457.
 Sulfo carbonylsulfäthylamin 457.
 Sulfo cyane, Aether derselben 429.
 Sulfo cyansäure 428.
 — Aethyläther 430.
 — Aethylenäther 430.
 — Methyläther 430.
 — Methylenäther 430.
 Sulfo cyansäure Salze 429.
 Sulfo essigsäure 168.
 Sulfo glycolsäure 262.
 Sulfohydantoin 456.
 Sulfoharnstoff 455.
 Sulfo säuren 77.
 Sulfo pseudoharnsäure 466.
 Sulfo valer aldehyd 205.
 Sulfo xamid 304.
 Sulfo xaminsäures Aethyl 303.
 Sycoceryl, essigsäures 541.
 Sycocerylalkohol 541. 679.
 Sycoretin 680.
 Synanthrose 392.
 Synthese organ. Verbindungen 55.
 Syntonin 722.

T.

- Talgsäure 189.
 Tannin 581.
 Tapioca 398.
 Tartarus ammoniatus 337.
 — depuratus 337.

- Tartarus emeticus 337.
 — ferratus 338.
 — natronatus 337.
 — stibiatus 337.
 — tartarizatus 336.
 Tartramid 338.
 Tartraminsäure 338.
 Tartrelsäure 334.
 Tartronsäure 327.
 Tartronylharnstoff 462.
 Tartrophthalsäure 585.
 Taurin 687.
 Taurocarbaminsäure 471.
 Taurocholsäure 686.
 Tectochrysin 668.
 Telluräthyl 124.
 Tellurdiäthyl 124.
 Tellurmethyl 99.
 Templinöl 677.
 Terebinthina cocta 677.
 Tereben 645.
 Terebentilsäure 645.
 Terebilen 644.
 Terebinsäure 645.
 Terecamphen 645.
 Terephthalsäure 586.
 Terpene 642.
 Terpentin 677.
 Terpentincamphor 644.
 Terpentinöl 643.
 — salzsaures 644.
 Terpentinölfirnise 677.
 Terpentinölhydrat, flüssiges 644.
 Terpin 644.
 Terpinäther, einfach essig-saurer 644.
 Terpinol 644.
 Terra foliata tartari crystallisata 163.
 Tetrabrombenzole 486.
 Tetrabrombrenzkatechin 501.
 Tetrabrombuttersäure 177.
 Tetrabromchinon 504.
 Tetrabromfluoresceïn 535.
 Tetrabromxylyl 523.
 Tetracetylschleimsäure-Aethyläther 406.
 Tetraacetylzuckersäure-ester 406.
 Teträthylarsoniumhydroxyd 121.
 Teträthylumhydroxyd 117.
 Tetramylphosphoniumjodid 140.
 Tetrachloräther 124.
 Tetrachloranilin 489.
 Tetrachloräthylchlorid 124.
 Tetrachlorbenzol 486.
 Tetrachlorbenzoëssäure 550.
 Tetrachlorchinon 504.
 Tetrachlorhydrochinon 499.
 Tetrachlorortoluchinon 522.
 Tetrachlorvaleriansäure 181.
 Teträthylenalkohol 260.
 Teträthylumjodid 118.
 Teträthylumoxydhydrat 117.
 Teträthylphosphoniumhydroxyd 119.
 Teträthylphosphoniumjodid 119.
 Tetrabromfluoresceïn 535.
 Tetradekan 71.
 Tetrahydrometaxylol 648.
 Tetrahydrophthalsäure 585.
 Tetraisopropylphosphoniumjodid 130.
 Tetraäthylarsoniumhydroxyd 97.
 Tetramethylarsoniumjodid 97.
 Tetramethylbenzol 525.
 Tetramethylbernsteinsäure 319.
 Tetramethylhexoxydiphenyl 604.
 Tetramethyljodid 90.
 Tetramethylumoxydhydrat 90.
 Tetramethylmethan 137.
 Tetramethylphosphoniumhydroxyd 93.
 Tetramethylphosphoniumjodid 93.
 Tetramethylstiboniumhydroxyd 98.
 Tetramethylstiboniumjodid 98.
 Tetramylen 269.
 Tetranitroform 102.
 Tetranitrodioxyanthrachinon 630.
 Tetraoxyanthrachinon 631.
 Tetranitronaphtalin 614.
 Tetraphenyläthylen 611.
 Tetraphenylguanidin 511.
 Tetrolsäure 241.
 Tetroxindol 639.
 Tetroxybenzoldisulfonsäure 503.
 Thalliumdiäthyl 123.
 Thalliumdiäthylchlorür 123.
 Thalliumdiäthylhydroxyd 124.
 Thalliumdiäthyljodür 123.
 Thebaïn 701.
 Thebaicin 701.
 Thebenin 701.
 Thee 474.
 Thein 474.
 Theobromin 474.
 Theobrominsilber 474.
 Theorie der chemischen Structur 25.
 Thiocetsäure 168.
 — -Aethyläther 168.
 Thiocetsäure-Anhydrid 194.
 Thialdin 203.
 Thierfette 375.
 Thierschit 298.
 Thioamidbenzol 506.
 Thioanilin 506.
 Thiobenzoëssäure 549.
 Thiobenzol 506.
 Thiobuttersäure 177.
 Thiochronsäure 500.
 Thiofurfurol 407.
 Thionursäure 462.
 Thioresorcin 506.
 Thiosinnamin 431. 456.
 Thonerde, mellithsaure 590.
 Thymianöl 527.
 Thymol 527.
 Thymochinon 528.
 Thymohydrochinon 528.
 Thymotinsäure 573.
 Tolan 610.
 Tolen 678.
 Tolubalsam 678.
 Toluidine 516.
 Toluol 515.
 Toluoldisulfid 522.
 Toluolhydrosulfid 522.
 Toluolmercaptan 522.
 Toluolschweflige Säure 517.
 Toluolsulfonsäure 517.
 Toluylen 609.
 Toluylenhydrat 606.
 Toluylenalkohol 541.
 Toluylenäther, essigs. 541.
 Toluylenbromid 541.
 Toluylsäuren 555.
 — Nitril 556.
 Tolyaldehyd 539.
 Tolyalkohol 539.
 Tolychlorür 539.
 Tolylenföhl 522.
 Tolylsulfhydrat 539.
 Traganthgummi 401.
 Traubensäure 339.
 Traubenzucker 332.
 Traubenzucker-Bromnatrium 388.

- Traubenzucker-Chlornatrium 383.
 Trehala 392.
 Trehalose 392.
 Trennung der fetten Säuren 191.
 Triacetin 355.
 Triacetonamin 209.
 Triacetylcellulose 395.
 Triacetylstärke 398.
 Triacetyltraubenzucker 383.
 Triacetyl-Dextrin 401.
 Triacetylphloroglucin 503.
 Triacetylpyrogallol 502.
 Triäthylamin 117.
 Triäthylarsin 121.
 Triäthylcarbinol 144.
 Triäthylalkohol 280.
 Triäthylentriamin 256.
 Triäthylglycerin 357.
 Triäthylharnstoff 451.
 Triäthylkieselsäurechlorid 173.
 Triäthylmethan 144.
 Triäthylphosphin 119.
 Triäthylphosphinoxid 119.
 Triäthylrosanilin 532.
 Triäthylsilicol 110. 145.
 Triäthylsulfinhydroxyd 116.
 Triäthylstibin 121.
 Triäthylsulfinchlorid 116.
 Triäthylsulfhydrat 116.
 Triäthylsulfinhydroxyd 116.
 Triäthylsulfinjodid 116.
 Triäthylsulf-Platinchlorid 116.
 Triamide 215.
 Triamidobenzoesäure 550.
 Triamidobenzol 490.
 Triamidoresorcin 501.
 Triamylen 269.
 Triamylphosphin 140.
 Triamylphosphinoxid 140.
 Tribenzylamin 539.
 Tribromadipinsäure 317.
 Tribromaldehyd 203.
 Tribromanilin 489.
 Tribrombenzoesäure 550.
 Tribrombenzole 486.
 Tribromessigsäure 168.
 Tribromhydrin 364.
 Tribrommilchsäure 203.
 Tribromnitroform 102.
 Tribrompyrogallol 502.
 Tribromresorcin 501.
 Tributylamin 133.
 Tributyrin 355.
 Tricarballylsäure 345.
 Tricetylamin 148.
 Trichloracetal 203.
 Trichlorangelactinsäure 293.
 Trichloranilin 489.
 Trichloraldehyd 201.
 Trichlorbenzol 486.
 Trichlorbenzoesäure 550.
 Trichlorbuttersäure 177.
 Trichlorchinon 504.
 Trichlorcrotonaldehyd s. Crotonchloral.
 Trichlorcrotonsäure 235.
 Trichloressigsäure 167.
 Trichlorhydrin 364.
 Trichlorhydrochinon 499.
 Trichlormilchsäure 284.
 Trichlornitroform 102.
 Trichlortoluchinon 522.
 Trichlortoluhydrochinon 522.
 Trichlorvaleriansäure 181.
 Tricyanhydrin 364.
 Tricyansäure 427.
 Tricyanwasserstoff 413.
 Tridekan 71.
 Trigensäure 425.
 Triglyceride 352.
 Triisobutylphosphin 135.
 Triisopropylphosphin 130.
 Trijodbenzol 486.
 Triglycerylalkohol 367.
 Triglycolamidssäure 223.
 Trimellithsäure 589.
 Trimesinsäure 588.
 Trimethylamin 89.
 Trimethylaminalaun 89.
 Trimethylarsin 97.
 Trimethylarsinbromid 97.
 Trimethylarsinjodid 97.
 Trimethylarsinoxid 97.
 Trimethylarsinsulfid 97.
 Trimethylbenzole 524.
 Trimethylcarbinol 135.
 Trimethylcarbinoljodid 136.
 Trimethylelessigsäure 181.
 Trimethyljodäthylammoniumjodid 258.
 Trimethylmethan 132.
 Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd 258.
 Trimethylphosphin 92.
 — chlorwasserstoffsäures 93.
 — -Platinchlorid 93.
 Trimethylphosphinchlorid 93.
 Trimethylphosphinoxid 93.
 Trimethylphosphinselenid 93.
 Trimethylphosphinsulfid 93.
 Trimethylrosanilin 532.
 Trimethylstibin 98.
 Trimethylstibinbromid 98.
 Trimethylstibinchlorid 98.
 Trimethylstibinoxid 98.
 Trimethylstibinsulfid 98.
 Trimethylvinylammoniumhydroxyd 258.
 Trinitroacetoneitril 437.
 Trinitroanilin 489.
 Trinitrochlorbenzol 488.
 Trinitroform 102.
 Trinitrokresol 519.
 Trinitrokresotinsäure 569.
 Trinitronaphtalin 614.
 Trinitroorcin 521.
 Trinitrophenol 497.
 Trinitrophenylsäure 497.
 Trinitroresorcin 501.
 Trinitroxylol 523.
 Trinitrotoluol 516.
 Triolein 356.
 Trioxybenzole 502.
 Trioxynaphtalin 617.
 Trioxynaphtochinon 619.
 Trioxyanthrachinon 630.
 Tripalmitin 355.
 Triphenylamin 489.
 Triphenylbenzol 611.
 Triphenylcarbinol 611.
 Triphenylguanidin 511.
 Triphenylmelamin 509.
 Triphenylmethan 610.
 Triphenylrosanilin 532.
 Triphenylmauvanilin 533.
 Tripropylamin 128.
 Tripropylarsin 128.
 Tripropylphosphin 128.
 Tristearin 355.
 Trisulfhydrin 365.
 Trivalerin 355.
 Tropasäure 572.
 Tropin 709.
 Türkischrothfärberei 629.
 Tunicin 395.
 Turnbull's Blau 443.
 Turpethin 662.
 Typen, abgeleitete 19.
 — Combinationstypen 21.
 — Grundtypen 18.
 — multiple 20.
 Typentheorie v. Dumas 14.
 — nach Gerhardt und Williamson 15.
 Tyrosin 568.

U.

Ueberchlorsäure-Aethyläther 110.

- Umbelliferon 667.
 Umbellsäure 578. 667.
 Undekau 71.
 Undekyl 71.
 Unterchlorige Säure, Einwirkung auf organische Verbindungen 50.
 Unterchlorigsäurebenzol 486.
 Unterhefe 384.
 Upasgift 662.
 Uramidobenzolsäure 553.
 Uramil 462.
 Urethane 453.
 Urobilin 693.
 Urosulbinsäure 466.
 Uroxansäure 460.
 Usninsäure 592.
 Uvinsäure 342.
 Uvitinsäure 586.
- V.
- Valeraldehyd, gewöhnlicher 205.
 — normaler 204.
 — -Ammoniak 205.
 Valeraldin 205.
 Valeramid 219.
 Valeriansäuren 178.
 — gewöhnliche 179.
 — normale 179.
 Valeriansäureäther, zusammengesetzte 180.
 Valeriansäureanhydrid 194.
 Valeriansäure-Cumarin 574.
 — -Triglycerid 355.
 Valeriansaure Salze, gewöhnliche 180.
 — — normale 179.
 Valeron 212.
 Valeronitril 422.
 Valerylchlorid 213.
 Valerylen 375.
 Valeryljodid 213.
 Vanillin 597.
- W.
- Wachsorten 226.
 Wärme, Einwirkung auf organische Verbindungen 51.
 Walrath 188. 226.
 Wasserstoff, Einwirkung des nascirenden auf organische Substanzen 49.
 Weichharze 676. 677.
 Weihrauch 680.
 Wein 106.
 Weinessig 161.
 Weingeist 103.
 Weinsäuren 334.
 — gewöhnliche 334.
 Weinsäure-Anhydrid 334.
 — inactive 339. 341.
 — linksdrehende 339.
 — rechtsdrehende 339.
 Weinsaure Salze 336.
 Weinstein 336.
 Wermuthöl 649.
 Wintergrünöl 564.
 Wismuthtriäthyl 122.
- X.
- Xanthin 471.
 — -Silberoxyd 471.
 Xanthogensäure 458.
 Xanthoproteinsäure 718.
 Xanthorhoeaharz 682.
 Xylenole 523.
 Xylidin 523.
 Xylidinsäure 587.
 Xylochinon 524.
 Xyloidin 398.
 Xylole 522.
 Xylophenole 464. 523.
 Xylylsäure 556.
- Z.
- Zersetzung organischer Verbindungen durch chemische Agentien 45.
 Zersetzung, spontane, Bedingungen für ihr Eintreten 52.
 Zimmtalkohol 541.
 Zimmtöl 596.
 Zimmtsäure 559.
 — -Aldehyd 596.
 — -Anhydrid 561.
 Zimmtsäures Benzyl 561.
 — Styryl 561.
 Zimmtsulfonsäure 561.
 Zink, Einwirkung auf organische Substanzen 50.
 — fleischmilchsaures 285.
 — gährungsmilchs. 281.
 — valeriansaures, gewöhnliches 180.
 Zinkäthyl 120.
 Zinkmethyl 95.
 Zinnäthyle 122.
 Zinnmethyle 99.
 Zucker 382.
 Zuckerkali 390.
 Zuckerkalk 390.
 Zuckersäure 405.
 Zuckerschwefelsäure 383.
 Zuckervanillinsäure 660.

Berichtigungen.

S.	70	Z.	13	v. u.	lies	$C_n H_{2n+1} OH$ statt $C_n H_{n+1} OH$.
"	71	"	1	v. o.	"	$C_n H_{2n+1}$ statt $C_2 H_{2n+1}$ und $C_n H_{2n+1} OH$ statt $C_2 H_{2n+1} OH$.
"	94	"	9	v. u.	"	Methyldithionige Säure statt Methyldithionsäure.
"	124	"	7	v. u.	"	$C_2 H_2 Cl_4$ statt $C_2 H Cl_4$.
"	149	"	8	v. o.	"	$C_n H_{2n+2}$ statt $C_n H_{2n}$.
"	175	"	1	v. u.	"	buttersaures Aethyl statt buttersaures Methyl.
"	225	"	15	v. o.	"	Butalanin statt Butalamin.
"	266	"	23	v. u.	"	$C_3 H_6 (SO_3 H)_2$ statt $C_2 H_6 2 (SO_3 H)$.
"	312	"	12	v. o.	"	Althaea statt Altherea.
"	325	"	2	v. o.	"	$\begin{array}{c} CH \\ \\ C-CO > O \\ \\ CH_2 \\ \\ COOH \end{array}$ statt $\begin{array}{c} CH \\ \\ C-CO > \\ \\ CH_2 \\ \\ COOH \end{array}$
"	326	"	17	v. u.	"	E. statt D.
"	372	"	3	v. o.	"	$\begin{array}{c} C_3 H_5 \\ \\ C_3 H_5 \end{array}$ statt $\begin{array}{c} C_3 H_5 \\ \\ C_5 H_5 \end{array}$
"	441	"	1	v. o.	"	$(KCN)_2 C_4 N_4 Fe_2$ statt $2 (KCN)_2 C_4 N_4 Fe_2$.
"	536	"	12	v. u.	"	Gallein statt Gallin.
"	560	"	15	v. o.	"	Acetylchlorid statt Aethylchlorid.
"	"	"	16	v. o.	"	$C_7 H_6 O$ statt $C_7 H_8 O$.
"	"	"	13	v. u.	"	$2 H_2 O$ statt $3 H_2 O$.
"	574	"	3	v. o.	"	Orchisarten statt Orchistarten.
"	583	"	12	v. u.	"	Rad. <i>Filix. mar.</i> statt Rad. <i>Filix. mar.</i>
"	642	"	7	v. o.	"	Hexoxindol statt Hexioxindol.
"	662	"	15	v. u.	"	<i>Ipomoea</i> statt <i>Ipomoa</i> .
"	713	"	11	v. u.	"	Zuerst statt Zuletzt.



