



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.





600032083M

620 g. 14



E. BIBL. RADCL.

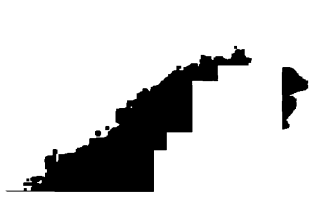
~~10. 2. 16~~

1935

e



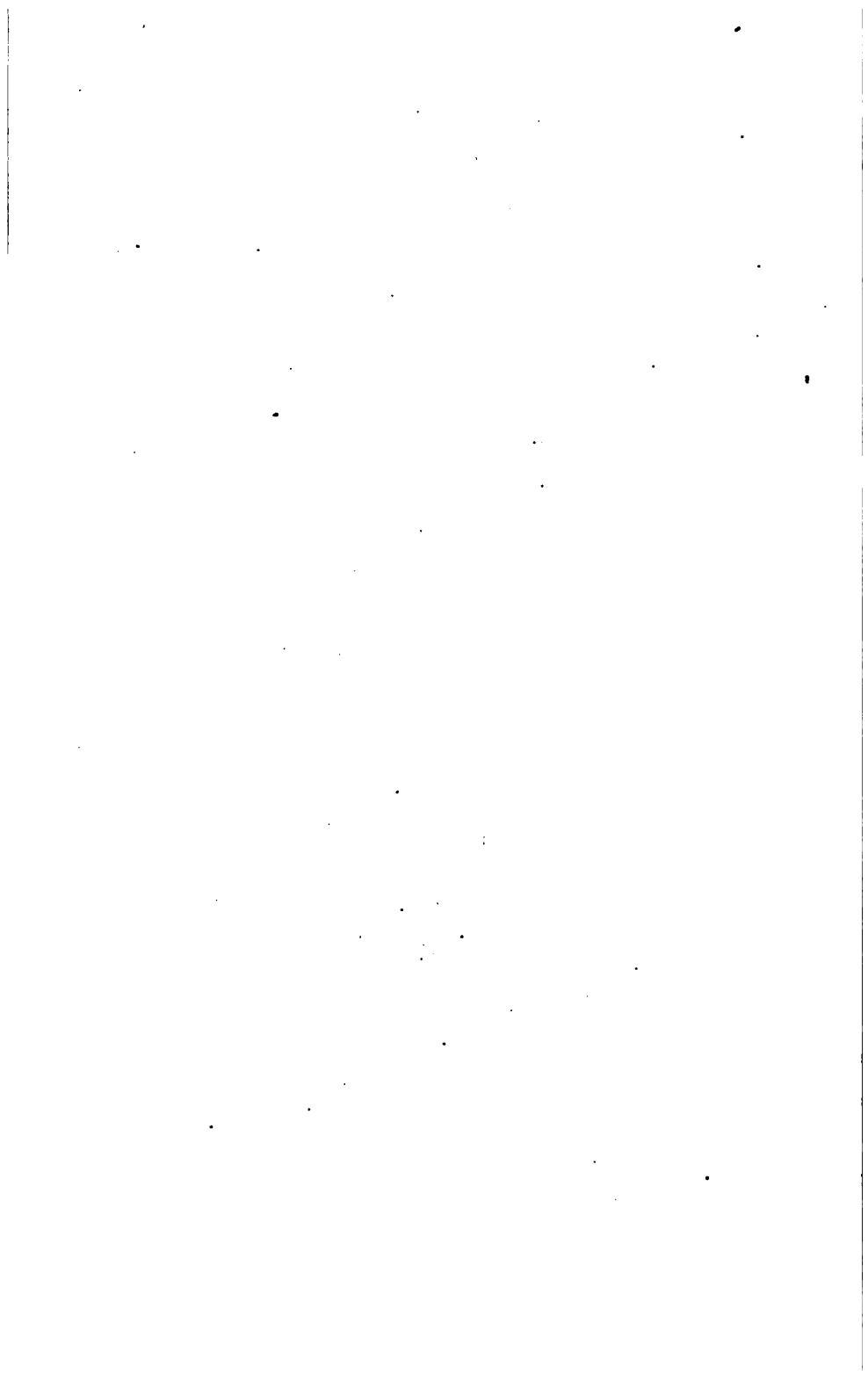
1







ORGANISCHE CHEMIE.



LEHRBUCH
DER
ORGANISCHEN CHEMIE

ZUR EINFÜHRUNG
IN DAS SPECIELLE STUDIUM DERSELBEN

VON

A. BUTLEROW,

ORD. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KAISERLICHEN UNIVERSITÄT
ZU KASAN



AUS DEM RUSSISCHEN ÜBERSETZTE

DEUTSCHE AUSGABE,

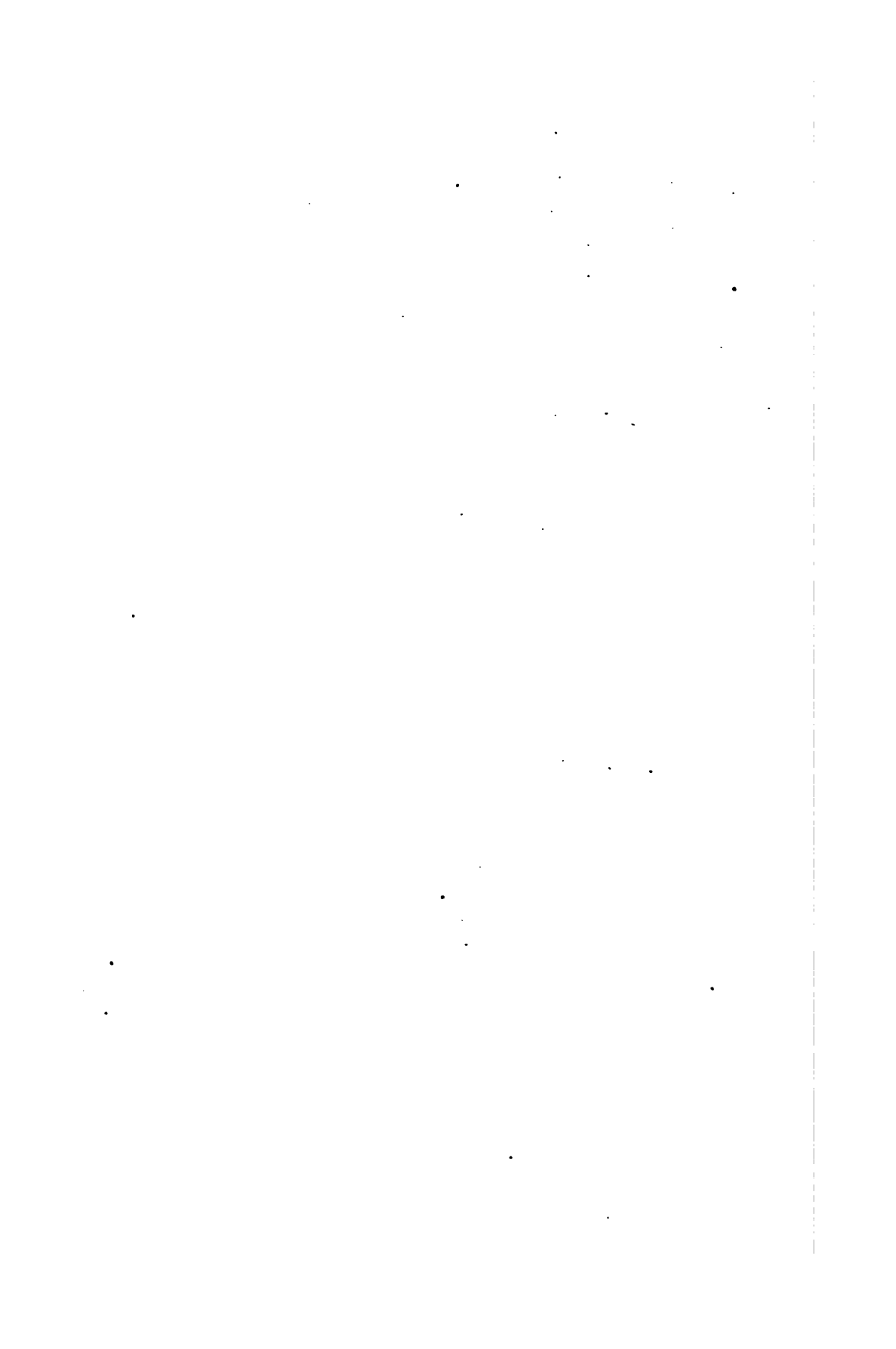
VOM VERFASSER REVIDIRT UND MIT ZUSÄTZEN VERMEHRT.



LEIPZIG

VERLAG VON QUANDT & HÄNDEL.

1868.



Vorwort zur russischen Originalausgabe.

Beim Studium der Chemie vergeht in der Regel eine geraume Zeit, bis der Lernende in den Stand gesetzt ist, von der Bekanntschaft mit einzelnen Thatsachen zum Verständniss allgemeiner Folgerungen, welche jene zu einem wohlgestalteten Ganzen verbinden, überzugehen, und bis er sich davon überzeugt, dass diese Folgerungen wirklich eine gesetzmässige nothwendige Folge der Erkenntniss von Thatsachen sind. Es kann jedoch allein ein genaues Verständniss, ein Durchdringen der Verallgemeinerungen oder der sogenannten Theorien zu einem wahrhaften Wissen führen; nur auf diesem Wege werden die durch zusammenhängende allgemeine Ideen verbundenen Thatsachen in ihrem natürlichen Zusammenhange dem Gedächtniss leicht eingepägt und erscheinen als eigentliche Glieder des wissenschaftlichen Systems. — Der Anfänger ist im Beginn seines Studiums darauf angewiesen, die zum Verständniss der Erscheinungen nothwendigen wichtigsten allgemeinen Begriffe anzuerkennen ohne von der Richtigkeit derselben überzeugt zu sein; sobald jedoch ein gewisser Vorrath von Thatsachen gesammelt ist, wird ein Jeder, dem eine nur zur unmittelbaren Anwendung, zur Erreichung technischer oder ähnlicher Zwecke brauchbare Kenntniss vereinzelter chemischer Facta nicht genügt, Jeder, der tiefer in die Wissenschaft eindringen will, das Bedürfniss fühlen, sich der allgemeinen Anschauungen bewusst zu werden, welche ihm den weitem Weg erhellen können. Das Aneignen dieser Anschauungen ist ganz natürlich mit dem Studium der organi-

schen Chemie verbunden, da sie der Entwicklung dieses Theils der Chemie ihren Ursprung verdanken.

Dem erwähnten Bedürfnisse entgegenzukommen, ist der Zweck des vorliegenden „Lehrbuchs“.

Um meine Aufgabe zu lösen, hielt ich es für nöthig, die allgemeinen theoretischen Begriffe, welche nach meiner aufrichtigen Ueberzeugung dem gegenwärtigen Entwicklungsstande der Wissenschaft entsprechen, zwar vollständig aber kurz zu erörtern, zugleich aber den Leser auf die wahre Bedeutung der chemischen Theorien der Jetztzeit aufmerksam zu machen und ihn vor allzugroßem Vertrauen auf dieselben zu warnen. Damit diese Bedeutung klarer hervortrete und der Lernende in den Stand gesetzt werde, sich einigermassen ein Urtheil über die verschiedenen Anschauungsweisen zu bilden, gab ich eine kurze historische Uebersicht der wichtigsten Entwicklungsstufen der theoretischen Chemie. Thatsachen, als eine zum Verständniss der Theorie nothwendige Basis finden hier insofern Berücksichtigung, als sie sich bereits zu einem wissenschaftlichen System gruppirt haben, und nur in dem Umfange, wie er für die Kenntniss des allgemeinen Ganges der Stoffwandlung und überhaupt der wichtigsten Eigenschaften kohlenstoffhaltiger Körper nothwendig erscheint. Viele Einzelheiten, im Grunde genommen nichts weiter als Variationen über ein und dasselbe Thema, würden nach meiner Meinung die Klarheit des Bildes eher beeinträchtigt als erhöht haben. — Endlich führen mich die hier als Grundlage angenommenen Begriffe, am Schlusse des Werkes, zu dem Versuche, die Abhängigkeit der chemischen Beziehungen der Körper von ihrer chemischen Structur zu characterisiren.

Von den ausserhalb Russlands erschienenen neueren Werken über organische Chemie giebt es wohl solche, die der Theorie eine angemessene Bedeutung einräumen, doch sind

sie wegen ihrer Ausführlichkeit und ihres Umfangs für Anfänger kaum verwendbar; wieder andere sind in theoretischer Beziehung nicht weiter als Gerhardt vorgeschritten oder gar hinter ihm zurückgeblieben. Das einzige und ausgezeichnete in Russland erschienene Originalwerk über organische Chemie, das Lehrbuch von Mendelejew, welches ohne Zweifel nur deshalb im westlichen Europa nicht näher bekannt ist, weil es noch keinen Uebersetzer gefunden, behandelt die theoretischen Anschauungen nur unvollkommen und in zweiter Linie: es macht wohl mit denselben bekannt, kann aber schwerlich zum klaren Verständniss des nothwendigen Zusammenhangs zwischen Theorie und Thatsache führen. — Ich glaube daher hoffen zu dürfen, durch die schon vorhandenen Handbücher mein Buch nicht überflüssig gemacht zu sehen, um so mehr, als die von mir erörterten theoretischen Begriffe keine blosse Wiederholung dessen sind, was schon in den Werken anderer Autoren ausgesprochen wurde.

Kasan, 14/26. Januar 1864.

A. Butlerow.

Vorwort zur deutschen Ausgabe.

Seitdem die zwei ersten Lieferungen des russischen Originals meines Lehrbuchs erschienen waren, bin ich von verschiedenen Seiten aufgefordert worden eine deutsche Ausgabe desselben zu veranstalten. Ich freue mich durch die Verhältnisse gegenwärtig in den Stand gesetzt zu sein diesen Aufforderungen entsprechen zu können, und werde meine Aufgabe als gelöst betrachten, wenn das von einem meiner geehrten Collegen Gesagte: „durch die Uebersetzung einem grössern Publicum zugänglich gemacht, könne dieses Buch mit Interesse und Nutzen gelesen werden“ (Zeitschr. f. Chem. 1865 S. 727) gerechtfertigt werden sollte.

Den Zweck, den ich beim Niederschreiben dieses Werkes verfolgte, und die Art und Weise, wie ich denselben zu erreichen suche, wird man aus dem vorhergehenden Vorworte zur russischen Originalausgabe kennen lernen.

Bei der Bearbeitung dieser deutschen Ausgabe habe ich mich natürlich bemüht, dieselbe dem neuesten Stande der Wissenschaft gemäss zu vervollkommen. Hierbei habe ich jedoch die wesentlichsten und besonders alle die das Theoretische betreffenden Zusätze nicht anders als neueingeschaltete Paragraphen (wie z. B. 28a, 69a u. s. w.) oder als Anmerkungen zur deutschen Uebersetzung angebracht.

Es ist für mich eine angenehme Pflicht, dem Uebersetzer meines Buches, Herrn E. Roesch, Oberlehrer an der Agronomischschule zu Kasan, meinen verbindlichsten Dank für seine Mühe abzustatten.

Den 15. Mai 1868.

A. B.

INHALTSÜBERSICHT.

ALLGEMEINER THEIL.

	Seite
Allgemeine Begriffe	1
Entwicklungsphasen der theoretischen Chemie	54
Classification der organischen Verbindungen	82
Beziehungen zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper	101

SPEZIELLER THEIL.

Erste Classe.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit univalenten Elementen.

Erste Gruppe. Kohlenwasserstoffe	147
Zweite Gruppe. Haloödderivate der Kohlenwasserstoffe	186
Dritte Gruppe. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe	202

Zweite Classe.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit bivalenten Elementen.

	Seite
Erste Gruppe. Alkohole oder Hydrate der Kohlenwasserstoffradicale	209
a. einatomige Alkohole 213.	
b. zweiatomige Alkohole 246.	
c. dreiatomige Alkohole 259.	
d. vieratomige Alkohole 264.	
e. Hydrate der Kohlenwasserstoffradicale höherer Atomigkeit oder zuckerartige Alkohole 265.	
Zweite Gruppe. Mercaptane oder Sulphydrate der Kohlenwasserstoffradicale	276
Dritte Gruppe. Haloid- und Nitroderivate der Alkohole . . .	283
Vierte Gruppe. Säuren oder Hydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale	290
a. einatomige (und einbasische) 294.	
b. zweiatomige. 1. einbasische 330. — 2. zweibasische 353.	
c. dreiatomige. 1. einbasische 370. — 2. zweibasische 375. — 3. dreibasische 380.	
d. vieratomige. 1. einbasische 382. — 2. zweibasische 383. — 3. dreibasische 388.	
e. fünfatomige. 1. einbasische 390. — 2. mehrbasische 392.	
f. sechsatomige 393.	
Fünfte Gruppe. Thiosäuren oder Sulphydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale	400
Sechste Gruppe. Haloid- und Nitroderivate der Säuren . . .	403
Siebente Gruppe. Anhydride der Alkohole oder Oxyde der Alkoholradicale	416
a. Aether einatomiger Alkohole 418.	
b. Aether zweiatomiger Alkohole 421.	
c. Aether drei- und vielatomiger Alkohole 424.	
Achte Gruppe. Aldehyde und Ketone	429

	Seite
Neunte Gruppe. Anhydride der Säuren oder Oxyde der Oxykohlenwasserstoffradicale	463
Zehnte Gruppe. Zusammengesetzte Aether oder Alkohol-Säureanhydride	470
Elfte Gruppe. Anhydrido-Hydrate oder unvollständige Anhydride	458
a. Alkoholische Anhydridohydrate 491.	
b. Säure-Anhydridohydrate 502.	
c. Aldehydartige Anhydridohydrate 515.	
d. Anhydridohydrate zusammengesetzter Aether 518.	

Dritte Classe.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit tri- (und penta-) valentem Stickstoff

528

Erste Gruppe. Amine oder Ammoniakderivate der Kohlenwasserstoffradicale	534
Zweite Gruppe. Hydratamine	550
Dritte Gruppe. Amide oder Ammoniakderivate der Oxykohlenwasserstoffradicale	554
Vierte Gruppe. Hydratamide	573
Fünfte Gruppe. Imide und Nitrile	598
Sechste Gruppe. Cyanverbindungen	596
Siebente Gruppe. Azoverbindungen	618
Achte Gruppe. Diazoverbindungen	629

Vierte Classe.

	Seite
Metallorganische Verbindungen	641
Erste Gruppe. Metallorganische Verbindungen uni- und biva- lenter Metalle	647
Zweite Gruppe. Metallorganische Verbindungen tri- (und penta-) valenter Elemente	655
Dritte Gruppe. Metallorganische Verbindungen tetravalenter Ele- mente	665
Vierte Gruppe. Metallorganische Verbindungen von Tellur, Selen und Schwefel	671
Fünfte Gruppe. Metallhaltige Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}	699

Einiges über die chemische Bedeutung verschiedener elementarer Atome im Molekül der Kohlenstoffverbindungen	703

Nachträge	722
Berichtigungen	733
Alphabetisches Register	737

Allgemeine Begriffe.

Die organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

1. Bei der Betrachtung chemisch zusammengesetzter Körper kann man mit Leichtigkeit zwei Typen unterscheiden und eine grosse Anzahl dieser Stoffe entweder dem einen oder dem andern derselben zuzählen. Als Repräsentanten des einen Typus kann man die Mehrzahl der Mineralien betrachten. Diese Körper bleiben beim Erwärmen, bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit entweder ganz unverändert, oder sie verändern sich nur langsam und schwierig. Die Körper des andern Typus hingegen erleiden unter denselben Verhältnissen leicht Veränderungen; so z. B. Zucker, Holz, Eiweiss u. A. Eine erhöhte Temperatur ohne Luftzutritt zerstört dieselben, indem aus ihnen eine Menge neuer Producte entsteht; bei Luftzutritt können sie vollständig ohne Rückstand verbrannt werden; bei gewöhnlicher Temperatur, bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit, unterliegen sie gewöhnlich Veränderungen, die man mit den Namen Fäulniss, Verwesung belegt.

Beständigkeit, Unveränderlichkeit characterisiren hauptsächlich die Körper, welche der unbelebten, mineralischen Natur angehören; Veränderlichkeit hingegen ist besonders den Stoffen eigen, welche vorzüglich den Thier- und Pflanzenorganismen entnommen sind. Die Körper dieser zweiten Gruppe unterscheidet man durch den Namen *organische* Körper von denen der ersten, die man *anorganische* oder *mineralische* nennt. Hierdurch wurde auch die Eintheilung der Chemie in eine *anorganische* und eine *organische* bedingt.

2. Der Begriff „organisch“ muss streng von dem Begriffe „organisirt“, welcher letztere eine besondere äussere Form des Stoffes voraussetzt, geschieden werden. Diese Form wird durch

den Einfluss eines Lebensprocesses bedingt. So kann der Zellstoff — ein organischer Körper — in organisirter Form z. B. in Form einer Pflanzenzelle oder als Aggregat vieler Zellen in Form eines bestimmten Gewebes, einer Faser u. s. w. erscheinen. Diese organisirte Form kann durch Auflösen zerstört werden, und der durch Fällen aus der Lösung in formloser, pulveriger Gestalt erhaltene Zellstoff ist chemisch unverändert, er bleibt was er war: ein organischer Körper.

3. Wenn von der Mehrzahl der chemisch zusammengesetzten Körper die Rede ist, so ist es leicht die beiden oben angeführten Typen zu unterscheiden, aber eine natürliche scharfe Grenze zwischen allen anorganischen und allen organischen Stoffen zu ziehen ist unmöglich.

So gut wie aus mineralischen Substanzen auf chemischem Wege eine Menge neuer Verbindungen, die in der Natur nicht vorkommen, gewonnen werden kann, so können andererseits aus organischen Körpern, die die Natur liefert, künstlich viele sogenannte *Derivate* erhalten werden. Diese letzteren, obgleich sie nicht unmittelbar in einem Organismus entstanden sind, zeigen doch im Allgemeinen die charakteristischen Eigenschaften organischer Verbindungen.

Früher glaubte man, dass solche künstliche organische Körper nur durch Umwandeln der natürlichen erhalten werden könnten, — dass die Bildung anorganischer Verbindungen durch die chemische Verwandtschaft allein bedingt sei, während die organischen durch Mitwirkung einer besonderen Kraft, die nur den lebenden Organismen zukomme, entstünden. Man setzte voraus, dass durch das Handhaben des Chemismus nur anorganische chemisch-zusammengesetzte Körper aus den Elementen dargestellt werden könnten, dass die vollständige Synthese organischer Körper unerreichbar sei. Thatsachen widerlegten diese Ansicht: im Jahre 1828 erhielt Wöhler künstlich, aus den Elementen, den Harnstoff — ein Excret des thierischen Organismus. Jetzt, nach den glänzenden Entdeckungen Berthelot's, Kolbe's und anderer Chemiker, besitzt die Wissenschaft Mittel zur synthetischen Darstellung vieler Körper, die stets zu den organischen gerechnet wurden: Weingeist, Essig, Zucker u. a. können aus ihren Elementen erhalten werden. Diese Thatsachen reichen hin, um für die Möglichkeit einer synthetischen Gewinnung *aller* organischen Körper bürgen zu können, und es unterliegt keinem

Zweifel, dass bei Entstehung der letzteren dieselbe Kraft wirkt, welche die anorganischen Verbindungen bildet. So kann also die Entstehungsweise kein charakteristisches Kennzeichen für organische Körper abgeben.

4. Die Unveränderlichkeit der mineralischen und die leichte Zersetzbarkeit der organischen Körper sind ganz und gar relative Kennzeichen. Zucker im reinen Zustande bleibt, unter der ausschliesslichen Einwirkung von Luft, viele Jahre unverändert, während Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff, Eisenoxydulsalze u. a. an der Luft sich leicht oxydiren. Weingeist, bis zu seinem Siedepunct erwärmt, verflüchtigt sich nur, in einer zugeschmolzenen Röhre über den Siedepunct hinaus erwärmt, bleibt er unverändert; während Wasserstoffsperoxyd, einige Sauerstoffverbindungen des Chlors u. a. sich leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzen. Ein unter dem Namen Naphtalin bekannter organischer Körper, der aus Kohle und Wasserstoff besteht, bleibt in der Dunkelrothglühhitze nicht nur unverändert, sondern bildet sich sogar bei dieser Temperatur. Er wird unter andern gewonnen, wenn man Weingeistdämpfe durch eine bis zur Dunkelrothgluth erhitze Röhre streichen lässt; Bertholletsalz hingegen verliert seinen Sauerstoff schon bei einer verhältnissmässig geringen Erwärmung. Die leichte Zersetzbarkeit kann also ebenfalls nicht als Kennzeichen der organischen Körper dienen.

5. Was die Zusammensetzung der organischen Körper anbelangt, so ist weiter oben auf ihre Fähigkeit, bei Luftzutritt zu verbrennen, hingewiesen worden, wobei in der bedeutenden Mehrzahl der Fälle nur Kohlensäure und Wasser als Producte der Verbrennung auftreten. Sammelt man diese Producte, wägt sie und vergleicht die Summe der durch Rechnung erhaltenen Gewichte von Kohle und Wasserstoff mit dem Gewichte der verbrannten organischen Substanz, so findet man entweder jene Summe gleich oder kleiner als dieses. Im ersten Falle bestand der verbrannte Körper natürlich aus Kohle und Wasserstoff, im zweiten aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff. Häufig scheidet sich beim Verbrennen freier Stickstoff aus, in diesem Falle musste dieses Element auch in dem organischen Körper enthalten gewesen sein. Eines dieser 4 Elemente (*Organogene*), der Kohlenstoff, bildet einen beständigen, nothwendigen Bestandtheil eines jeden organischen Körpers; von

den drei übrigen können entweder eins oder zwei fehlen. So ist es in den meisten Fällen, und ungeachtet der geringen Anzahl ihrer elementaren Bestandtheile stehen die organischen Körper an Mannigfaltigkeit den mineralischen nicht nach. Zur Bildung dieser letzteren dienen ungefähr 60 Elemente, während man in der Mehrzahl der organischen Substanzen 2, 3, höchstens 4 und stets dieselben Elemente findet, die sich aber in unendlich verschiedenartigen Verhältnissen vereinigen.

Die Mannigfaltigkeit der mineralischen Stoffe wird hauptsächlich durch die Verschiedenartigkeit der sie bildenden Elemente bedingt, die Mannigfaltigkeit der organischen durch die Verschiedenartigkeit der Proportionen und, wie weiter unten gezeigt werden wird, durch die Art und Weise der Vereinigung. Es ist leicht zu errathen, dass die Einförmigkeit der Bestandtheile organischer Körper ihren Eigenschaften jenen typischen Character aufdrückt, auf den bereits hingedeutet worden. Andererseits jedoch kommen in der Natur Substanzen vor, die ausser den genannten Elementen Schwefel und Phosphor enthalten, und künstlich kann man in organische Körper noch andere Elemente hineinführen; in der That sind unter denselben solche bekannt, die Arsen, Quecksilber, Zinn, Blei, Silicium u. s. w. enthalten. Diese Thatfachen lassen voraussetzen, dass die meisten Elemente fähig sind in organischen Verbindungen aufzutreten, und dieser Umstand macht es unmöglich, einen solchen Unterschied zwischen den Bestandtheilen organischer und mineralischer Körper anzugeben, dass er zur Aufstellung einer natürlichen Grenze beider Gruppen dienen könnte.

6. Alle übrigen Kennzeichen, auf die man eine Characteristik der organischen Verbindungen gründen wollte, sind eben so wenig haltbar. Wenn es nun aber unmöglich ist, eine natürliche Grenze zwischen ihnen und den mineralischen Körpern zu finden, so ist es doch leicht, der Uebersichtlichkeit halber, bedingungsweise eine solche aufzustellen. Einerseits stehen Kohlensäure, Kohlenoxyd, leichtes Kohlenwasserstoffgas (Sumpfgas) u. a., welche früher gewöhnlich zu den mineralischen Körpern gezählt wurden und auch jetzt noch häufig gezählt werden, nach ihren chemischen Verwandlungen in directer Beziehung zu den Körpern, die stets und von Allen für organische anerkannt wurden; andererseits enthalten, ohne Ausnahme, alle Körper, die jemals zu den organischen gezählt worden, Kohlenstoff.

Daher ist es rathsam, die Begriffe *organische Verbindung* und *Kohlenstoffverbindung* zu indentificiren. Alle Körper, welche Kohlenstoff enthalten, müssen dann in's Bereich der organischen Chemie gehören, oder richtiger: diese letztere muss den Namen „*Chemie der Kohlenstoffverbindungen*“ erhalten. Ohne Zweifel müssten diese Verbindungen in der Reihe des chemischen Systems im Allgemeinen abgehandelt werden, aber der Umfang des hierher gehörenden Materials, die Eigenthümlichkeit des chemischen Characters und die Bedeutung dieser Körper bedingen die Bildung einer besonderen Abtheilung, bestehend aus der Beschreibung der Kohlenstoffverbindungen — einer Abtheilung, die, wenn auch etwas unnatürlich und nicht ganz richtig, doch sehr bequem ist.

Allgemeiner Entwicklungsgang der organischen Chemie.

7. Als die organische Chemie sich zu entwickeln begann, als die zusammenhangslosen Kenntnisse über organische Körper sich zu einem System zu gruppiren anfangen, stand die anorganische Chemie schon auf einer bedeutenden Stufe wissenschaftlicher Vollkommenheit. Die natürliche Folge hiervon war, dass die Gesetze, die in der anorganischen Chemie entdeckt waren, auch auf die organische Chemie angewandt wurden. Unter ihrem Einfluss begann die Erforschung dieses Theiles der Wissenschaft und machte bedeutende Fortschritte. Doch wenn die anorganische Chemie anfangs zur Entwicklung der organischen beigetragen hat, so hat die letztere hingegen in neuerer Zeit ihrer Meisterin das zurtuckerstattet, was sie früher von ihr geborgt; die Gesetze, welche die organische Chemie ausarbeitete, fanden in der mineralischen Chemie ihre Anwendung, und so hat die erstere die letztere bei Weitem überflügelt.

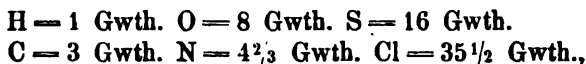
Bestimmte Proportionen der Bestandtheile der Verbindungen.

8. Es war hauptsächlich die Erforschung der Kohlenstoffverbindungen, welche zur Erklärung von Gesetzen und zur Entwicklung allgemeiner Begriffe in der Chemie führte. Die Ueberzeugung, dass diese Gesetze für kohlenstoffhaltige sowohl wie für kohlenstofffreie Verbindungen dieselben sind, ist bereits erstarkt, und daher scheint es zweckmässig, bei der Einführung in die organische Chemie den Weg einzuhalten, der von den

einfachsten Thatsachen zu allgemeinen Folgerungen führt, die heut zu Tage die Errungenschaft der Wissenschaft bilden.

Einfache oder zusammengesetzte Körper verbinden sich unter einander sowohl nach Gewicht als nach Volumen in bestimmten meist sehr einfachen Verhältnissen. Bei Bestimmung der Volumverhältnisse betrachtet man die Körper in Gasform. Die Erfahrung lehrt, dass zwei Körper, deren relative Gewichte in ihrer einfachsten Verbindung A und B sind, häufig ausser AB noch Verbindungen in complicirteren Verhältnissen bilden können: z. B. AB_2 , A_2B , AB_3 , A_2B_3 u. s. w. Diese Verhältnisse werden durch Zeichen und Formeln ausgedrückt. Die Erfahrung lehrt weiter, dass der Wasserstoff dasjenige Element ist, von dem die geringste Gewichtsquantität erforderlich ist, um mit andern chemische Verbindungen zu bilden. Daher lag es nahe, die Quantität Wasserstoff, welche in chemische Verbindung tritt, als Einheit anzunehmen und in dieser Einheit die betreffenden Quantitäten anderer Körper in Zahlen auszudrücken.

9. Nachdem wir das Gewicht des sich verbindenden Wasserstoffs als Einheit angenommen haben, finden wir durch Versuche, dass mit dieser Einheit, d. h. mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff, *wenigstens* 8 Gwth. Sauerstoff, 16 Gwth. Schwefel, 3 Gwth. Kohlenstoff, $4\frac{2}{3}$ Gwth. Stickstoff, $35\frac{1}{2}$ Gwth. Chlor in Verbindung treten. Drücken wir diese Quantitäten durch Zeichen aus:



so erhalten wir für diejenigen Wasserstoffverbindungen, welche die geringste Quantität der genannten Elemente enthalten, folgende Formeln:

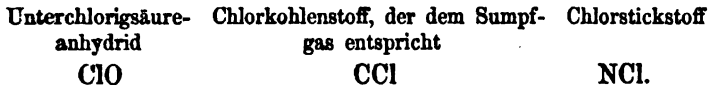
Wasser	Schwefel- wasserstoff	Sumpf- gas	Ammo- niak	Chlorwasser- stoffsäure
HO	HS	CH	NH	HCl.

Ferner lehrt die Erfahrung, dass zur chemischen Verbindung mit 8 Gwth. Sauerstoff (=O), 16 Gwth. Schwefel (=S), wenigstens dieselben 3 Gwth. Kohle (=C) erforderlich sind, die sich mit 1 Gwth. Wasserstoff verbinden, — dass auf $35\frac{1}{2}$ Gwth. Chlor (=Cl) wenigstens wieder 8 Gwth. Sauer-

stoff, 3 Gwth. Kohle, $4\frac{2}{3}$ Gwth. Stickstoff (= N) kommen. Offenbar werden die Gewichtstheile der genannten Elemente, die mit 1 Gewichtstheil des Wasserstoffs in Verbindung treten, zugleich auch die Quantitäten ausdrücken, die zur Vereinigung dieser Stoffe unter einander erforderlich sind. Behalten wir die oben angeführten Zeichen bei, so können wir die Verbindungen von Sauerstoff und Schwefel mit der kleinsten Quantität Kohlenstoff durch folgende Formeln ausdrücken:



und die Verbindungen von Chlor mit der kleinsten Quantität Sauerstoff, Kohle und Stickstoff durch die Formeln:



So drücken denn die Zeichen O, S, C, N, Cl die kleinsten Quantitäten Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff, Stickstoff und Chlor aus, die erforderlich sind, um dem Vereinigungsbestreben von 1 Gewichtstheil Wasserstoff zu genügen; von diesen Zeichen drücken C, O, N die kleinsten Quantitäten aus, durch die $35\frac{1}{2}$ Gwth. Chlor (= Cl) und 3 Gwth. Kohlenstoff (= C) gesättigt werden können. Drei Gwth. Kohlenstoff stellen ihrerseits wieder das Minimum dieses Elements vor, welches zur Vereinigung mit O (= 8 Gwth.) und S (= 16 Gwth.) erforderlich ist.

Aequivalente einfacher Körper.

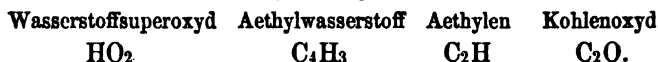
So zeigen die Quantitäten der Elemente, welche durch Zeichen ausgedrückt werden und eine gleiche chemische Bedeutung wie die Gewichtseinheit des Wasserstoffs besitzen, häufig gleiche Bedeutung bei ihren Verbindungen untereinander. Diese Quantitäten verdienen daher den Namen *äquivalenter* (gleichwerthiger) *Mengen* oder *Aequivalente*.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass das Aequivalentgewicht eines Elements auch in dem Falle mit grosser Wahrscheinlichkeit bestimmt werden kann, wenn seine Wasserstoffverbindung unbekannt ist. So treten z. B. 23 Gwth. Natrium, welches sich mit Wasserstoff nicht vereinigt, mit $35\frac{1}{2}$ Gwth.

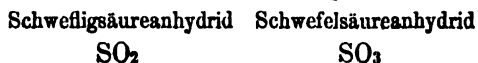
Chlor in Verbindung, und diese 23 Gwth. Natrium bedürfen zu einer Verbindung wenigstens 8 Gwth. Sauerstoff, 16 Gwth. Schwefel. Hieraus schliesst man, dass das Aequivalent des Natrium 23 ($\text{Na} = 23$) sei.

Multiple Proportionen.

10. Wie schon früher bemerkt, können zwei Elemente sich öfters in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden, und alle diese Verhältnisse stehen unter einander in einer einfachen Beziehung: wenn in dem einfachsten Falle eine Verbindung nur ein Aequivalent eines jeden der beiden Bestandtheile enthält, so wird die Zahl der Aequivalente in anderen Verbindungen ein Vielfaches dieser Einheit sein. So können die Zeichen der Aequivalentgewichte der Elemente auch dazu dienen, um durch Formeln solche Verbindungen auszudrücken, in denen das Verhältniss weniger einfach erscheint. Es sind z. B. Verbindungen von 1 Gwth. Wasserstoff mit 16 Gwth. Sauerstoff, mit 4 und mit 6 Gwth. Kohlenstoff; von 8 Gwth. Sauerstoff mit 6 Gwth. Kohlenstoff u. s. w. bekannt. Wenn wir die oben angeführten Zeichen der Aequivalente beibehalten, so ergeben sich für diese Verbindungen folgende Formeln:



Wenn nun aber die Elemente, die sich im Verhältniss von 1 Aeq. zu 1 Aeq. verbinden, sich auch in complicirteren Verhältnissen vereinigen können, so kann man erwarten, dass es auch solche Elemente gibt, die sich in dem einfachsten Verhältniss gar nicht vereinigen. Und in der That bildet z. B. Schwefel mit Sauerstoff die Verbindungen:



während die Verbindung SO unbekannt ist. Daher reicht eben die Kenntniss einer aus zwei Elementen zusammengesetzten Verbindung nicht aus, um das Aequivalentgewicht des einen Elements mit Sicherheit zu bestimmen, wenn das des andern bekannt ist. Ebenso kann man aus der Wasserstoffverbindung eines Körpers nicht mit Sicherheit auf sein Aequivalentgewicht schliessen, wenn man sich nicht vorher überzeugt hat, dass die vorliegende Verbindung die kleinste Quantität dieses Körpers

enthält. Ebenso ist es einleuchtend, dass das Aequivalentgewicht eines Elements mit um so mehr Sicherheit bestimmt werden kann, je mehr Verbindungen dieses Elements erforscht sind.

Gewichts-Quantitäten in Reaction tretender zusammengesetzter Körper. Verschiedene Arten von Reactionen, denen zusammengesetzte Körper unterliegen.

11. Zusammengesetzte Körper treten gerade so wie Elemente nur in bestimmter Quantität in Wechselwirkung, entweder mit einander oder mit einfachen Stoffen. Es versteht sich von selbst, dass diese Quantität nothwendig der Summe der Aequivalentgewichte aller Elemente, aus denen der betreffende Körper besteht, gleich sein muss. In der That, wenn ein Aequivalent Wasserstoff ($H = 1$) bei der Vereinigung mit einem Aequivalent Chlor ($Cl = 35\frac{1}{2}$) Chlorwasserstoffsäure ($HCl = 36\frac{1}{2}$) gibt, so ist es klar, dass gerade $36\frac{1}{2}$ Theile dieser Säure, und keine geringere Quantität ihr relatives Minimum darstellen müssen, welches mit andern Körpern in chemische Wechselwirkung tritt. Diese Quantität theilen hiesse annehmen, dass Wasserstoff in einer Quantität, kleiner als Eins, reagiren könne; dieses hätte aber keinen Sinn, denn sobald wir die Zusammensetzung der Stoffe durch Formeln, und die Gewichtsquantität der reagirenden Stoffe durch Zahlen ausdrücken, geschieht dieses eben im Vergleich mit der geringsten reagirenden Quantität Wasserstoff ($H = 1$), die wir der Annahme nach mit Eins bezeichnen.

Es liegt in der Natur der Sache, dass wenn zusammengesetzte Körper an einer chemischen Wirkung Theil nehmen, dieselben solchen Reactionen unterliegen können, die für ein einfaches Aequivalent undenkbar sind. Ein zusammengesetzter Körper AB kann nicht nur, wie ein einfacher, mit dem Elemente E, oder mit dem zusammengesetzten Körper ED in Verbindung treten, sondern kann sich ausserdem noch zersetzen, kann Veränderungen unterworfen werden, bei denen sich der eine seiner Bestandtheile im freien Zustande ausscheidet, indem er durch einen neuen Stoff ersetzt wird (z. B. AB und E geben AE und B); er kann ferner mit andern zusammengesetzten Körpern in sogenannte *doppelte Umsetzung* treten, bei der ein Austausch (eine Substitution) der Bestandtheile stattfindet (AB und ED

geben z. B. AE und BD). Die reagirenden Körper können in allen diesen Fällen mehr oder weniger complicirt sein. So können die neuen Körper, die durch Zersetzung zusammengesetzter Stoffe entstanden sind, oder der ausgeschiedene, oder der in eine neue Verbindung tretende Bestandtheil, oder endlich die Bestandtheile, welche zusammengesetzte Stoffe unter einander austauschen, nicht nur Elemente, sondern auch mehr oder weniger complicirte Gruppen von Elementen sein.

Aequivalente zusammengesetzter Körper.

12. Zusammengesetzte Körper unterliegen verhältnissmässig selten einer directen Vereinigung, weit häufiger sind an ihnen die übrigen der genannten chemischen Veränderungen wahrzunehmen. Viele zusammengesetzte Körper entbehren sogar der Fähigkeit, sich zu vereinigen, ganz, können aber Substitutionen oder doppelten Umsetzungen unterworfen werden. Hieraus folgt, dass nur in einigen Fällen von dem Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers in dem Sinne, wie von dem Aequivalent eines einfachen Körpers, die Rede sein kann.

Von den Körpern, deren Formeln oben angeführt worden, besitzt z. B. Kohlenoxyd $C_2O = 14$ die Fähigkeit sich mit Chlor zu verbinden. Hierbei vereinigen sich 35,5 Gwth. Chlor mit 14 Gwth. Kohlenoxyd, d. h. es bildet sich der Körper C_2OCl . Aus der Zusammensetzung dieses Körpers kann man mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Formel $C_2O = 14$ wirklich ein Aequivalent Kohlenoxyd bezeichnet. Ammoniak $NH = 5\frac{2}{3}$ kann mit Chlorwasserstoffsäure $HCl = 36,5$ in Verbindung treten, aber hierbei verbinden sich 36,5 Gwth. der letzteren nicht mit $5\frac{2}{3}$ Gwth., sondern mit 17 Gwth. Ammoniak d. h. mit 3 (NH), und es entsteht der Körper N_3H_4Cl . Wenn bekannt wäre, dass $HCl = 36,5$ ein Aequivalent Salzsäure ausdrückt, so würde man aus dieser Thatsache mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen können, dass das Aequivalent des Ammoniaks durch die Formel N_3H_3 ausgedrückt werden müsste, da aber kein Fall einer Vereinigung der Salzsäure mit einem elementaren Aequivalent bekannt ist, so kann die Entstehung der Verbindung N_3H_4Cl die Frage über das Aequivalent des Ammoniaks nicht entscheiden. Andererseits gibt es Fälle, in denen 17 Gwth. Ammoniak d. h. die Quantität, welche durch die Formel N_3H_3 ausgedrückt wird, sich nicht mit zwei ver-

schiedenen und zuvor mit einander verbundenen Aequivalenten, wie sie die Salzsäure darstellt, sondern mit zwei identischen Aequivalenten vereinigt. Hieraus müsste man schliessen, dass das Aequivalent des Ammoniaks $8\frac{1}{2}$ wiege, und dass die Formel N_3H_3 zwei Aequivalente bezeichnet. Diese Formel ist nicht durch zwei theilbar (s. §. 11), und die Formel NH würde demnach nicht ein, sondern nur $\frac{2}{3}$ Aequivalent ausdrücken; daher ist es in diesem und in ähnlichen Fällen, kaum möglich, das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers, ungeachtet seiner Fähigkeit in directe Verbindung zu treten, durch eine Formel auszudrücken.

Das chemische Molecül und die Molecularformeln.

Was diejenigen zusammengesetzten Körper betrifft, welche sich nicht direct vereinigen, sondern nur Umsetzungen und Vertretungen unterworfen sind, so kann von ihrem Aequivalent in demselben Sinne wie bei den Elementen auch nicht einmal die Rede sein. Da aber solche Körper dessenungeachtet nicht anders als in bestimmter Quantität in Reaction treten, und die Formeln vieler, wenn sie von einem Bestandtheil nur ein Aequivalent oder eine unpaare Anzahl derselben enthalten, durch zwei untheilbar sind, so kann man von den kleinsten Quantitäten der Körper, die mit Quantitäten reagiren, deren Formeln nicht verkleinert werden können, oder allgemein — von den *kleinsten Quantitäten, in denen die Körper reagiren*, reden. Offenbar ist der Begriff von solchen Quantitäten oder von dem sogenannten *chemischen Molecül* der Körper ganz und gar von dem, was man unter Aequivalent versteht, verschieden. Die molecularen Quantitäten werden durch *Molecularformeln* ausgedrückt, die das Gewicht eines Molecüls in Bezug auf ein Aequivalent Wasserstoff ($H = 1$) bezeichnen. Die Erfahrung lehrt z. B., dass nicht nur zur Verbindung mit 36,5 Gwth. (= HCl) Chlorwasserstoffsäure, sondern auch zu jeder beliebigen Reaction mit molecularen Quantitäten anderer zusammengesetzten Körper stets nicht weniger als 17 Gwth. Ammoniak, d. h. die Quantität N_3H_3 , erforderlich ist. Um dem Ammoniak die Formel NH , als Ausdruck der Quantität, in welcher er reagirt, zu geben, müsste man die Formeln der andern Körper, die mit ihm reagiren, durch drei dividiren können. Aber viele dieser Formeln, so gut wie die Formel HCl, sind untheilbar, und daher ist man

gezwungen anzunehmen, dass das Gewicht eines chemischen Molecüls Ammoniak = 17 und seine Molecularformel N_3H_3 sei.

Die Molecularformeln der Kohlenstoffverbindungen.

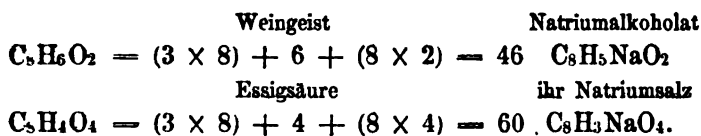
13. Die Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen wird, wie bereits bemerkt, nicht so sehr durch die Verschiedenartigkeit der Bestandtheile, als durch die Mannigfaltigkeit der Proportionen bedingt. Einige hierher gehörige Beispiele können am besten zeigen, wie ein vielseitiges Erforschen der Reactionen zur Bestimmung des Moleculargewichts eines Körpers führt. Die Analyse zeigt z. B., dass Weingeist auf 12 Gwth. Kohle 3 Gwth. Wasserstoff und 8 Gwth. Sauerstoff enthält. Am Einfachsten liesse sich diese Thatsache durch die Formel C_4H_3O ausdrücken; aber das Molecül des Weingeists kann auch $C_8H_6O_2$, $C_{12}H_9O_3$, d. h. zwei-, drei- u. s. w. mal grösser sein.

Bei der Analyse der Essigsäure findet man, dass in ihr auf zwei Aequivalente Kohle ($3 \times 2 = 6$ Gwth.) ein Aequivalent Wasserstoff (1 Gwth.) und ein Aequivalent Sauerstoff (8 Gwth.) enthalten sind, es bleibt aber noch unentschieden, ob die Molecularformel der Essigsäure C_2HO oder grösser ist. Es ist bekannt, dass Natrium ($Na = 23$) einen Theil des Wasserstoffs sowohl im Weingeist als in der Essigsäure vertreten kann, und die Analyse der Producte zeigt, dass es im Weingeist höchstens $\frac{1}{6}$ und in der Essigsäure $\frac{1}{4}$ des in diesen Körpern enthaltenen Wasserstoffs vertritt. Wenn also Weingeist $C_4H_3O = 3 \times 4 + 3 + 8 = 23$ und Essigsäure $C_2HO = 3 \times 2 + 1 + 8 = 15$ ist, so folgt, dass in dem ersteren $\frac{1}{2}$ H ausgeschieden und durch $11\frac{1}{2}$ Gwth. Natrium, d. h. $\frac{1}{2}$ Na, in der letzteren $\frac{1}{4}$ H durch $5\frac{3}{4}$ Gwth. Natrium, d. h. $\frac{1}{4}$ Na, vertreten wird. Da nun aber der Zahlenausdruck für das Gewicht eines Aequivalents nur auf Vergleichung desselben mit Wasserstoff, als der Einheit, beruht, so würde die Erklärung einer Reaction durch die Annahme, es finde die Ausscheidung der Hälfte der Einheit des Wasserstoffs statt, keinen Sinn haben, und es muss die obige Formel des Weingeistes verdoppelt, die der Essigsäure vervierfacht werden*),

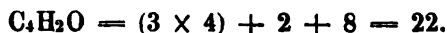
*) Die Formeln beider Substanzen enthalten dann auch gleiche Quantitäten von Kohlenstoffäquivalenten, und der Uebergang von Weingeist, durch die Oxydation, in Essigsäure erscheint ganz natürlich.

(Anmerk. d. Verf. zur deutsch. Ausg.)

d. h. das Molecül des ersteren muss = 46 und das der letzteren = 60 angenommen werden; dann stellt die Reaction in beiden Fällen eine Vertretung von einem Aequivalent H durch ein Aequivalent Na dar, und die Formeln sind:



14. Der Essigsäure in vielen Beziehungen ähnlich ist die Buttersäure, deren einfachste, durch Analyse bestimmte Formel folgende ist:



Wenn man in ihr einen Theil des Wasserstoffs durch Natrium vertreten lässt, so stellt sich heraus, dass hierbei $\frac{1}{8}$ des in der Säure enthaltenen Wasserstoffs ersetzt wird, d. h. in der oben angeführten Formel $-\frac{1}{4} H$, an dessen Stelle Natrium in der Quantität von $\frac{1}{4} Na = 5\frac{3}{4}$ tritt. Um für das Natriumsalz der Buttersäure eine Formel zu erhalten, die ein ganzes Aequivalent Natrium enthält, muss also der durch die Analyse gefundene Ausdruck C_4H_2O vervierfacht werden, und die Buttersäure erhält dann die Formel $C_{16}H_8O_4 = (3 \times 16) + 8 + (8 \times 4) = 88$, und das buttersaure Natrium die Formel $C_{16}H_7NaO_4$.

15. Es kommen auch solche Fälle vor, in welchen ähnliche Betrachtungen kein genügendes Kriterium zur Feststellung einer Formel darbieten. So z. B. kommt in einem unter dem Namen Aethylen oder ölbildendes Gas bekannten Kohlenwasserstoffe auf 6 Gwth. Kohle 1 Gwth. Wasserstoff; folglich ist der einfachste Ausdruck für seine Zusammensetzung C_2H . Aethylen kann sich mit Chlor verbinden und ein öliges Liquidum, die sogenannte holländische Flüssigkeit oder Chlorelayl, geben, in der auf ein Aequivalent Chlor (Cl = 35,5 Gwth.) 14 Gwth. Aethylen ($C_2H_2 = 3 \times 4 + 2 = 14$) kommen. Aus diesem Versuch ergibt sich also für Aethylen die Formel C_4H_2 . Ferner kann Aethylen sich unter gewissen Umständen direct mit Wasser vereinigen und Weingeist bilden, für den die Formel $C_8H_6O_2$ gefunden ist. Wird hingegen Weingeist mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entsteht wiederum Aethylen. Zwischen der Zusammensetz-

ung des Aethylens und des Weingeistes besteht offenbar ein enger Zusammenhang, der nur dann leicht und einfach erklärt werden kann, wenn Aethylen durch die Formel $C_8H_4 = 3 \times 8 + 4 = 28$, welche eben so viel Aequivalente Kohlenstoff wie die des Weingeistes enthält, ausgedrückt wird. Der Verbindung von Aethylen mit Chlor kommt dann die Formel $C_8H_4Cl_2$ zu. Bei der Formel C_4H_2 würde das Verhalten des Aethylens zum Weingeist durch die Gleichung $C_8H_6O_2 - H_2O_2 = 2 C_4H_2$ ausgedrückt werden können, nimmt man aber die Formel C_8H_4 an, so geht diese Gleichung über in:



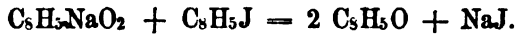
Im ersteren Falle setzt man voraus, dass aus einem Molekül Weingeist zwei Moleküle Aethylen entstehen und umgekehrt, dass zur Bildung eines Moleküls Weingeist zwei Moleküle Aethylen erforderlich sind, im zweiten, dass beide Körper bei ihrer Verwandlung in einander in gleicher Anzahl von Molekülen auftreten. Dieser Umstand macht die Formel C_8H_4 schon bedeutend wahrscheinlicher, jedoch die Verwandlung von Chlorelayl bei Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Aetzkali bestätigt sie endgültig: $C_8H_4Cl_2$ und KHO_2 geben einen neuen Stoff von der Formel C_8H_3Cl , Chlorkalium KCl und Wasser $2HO$. Die Formel der neuen Verbindung — Chlorvinyl C_3H_3Cl — ist durch 2 untheilbar, und wäre Aethylen C_4H_2 und seine Chlorverbindung C_4H_2Cl , so müsste man, um die Entstehung von Chlorvinyl zu erklären, die unwahrscheinliche Voraussetzung machen, dass ein Molekül Chlorelayl in C_4H übergehe, dass diese Gruppe sich mit einem unveränderten Molekül Chlorelayl vereinige und C_8H_3Cl bilde.

16. Ein ähnlicher Fall ist auch folgender: die Buttersäure besitzt die Fähigkeit bei Einwirkung oxydirender Stoffe, z. B. Salpetersäure, sich in sogenannte Bernsteinsäure zu verwandeln. Der einfachste, durch die Analyse gefundene Ausdruck für die Zusammensetzung der Bernsteinsäure ist $C_8H_3O_4$. — Wird Bernsteinsäure mit Natron gesättigt, so gibt sie ein Salz, dessen Formel sich von der der Säure dadurch unterscheidet, dass ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Natrium vertreten ist, die Formel des Salzes ist also $C_8H_2NaO_4$. Folglich bestätigt ein Versuch, ähnlich denjenigen, denen zufolge dem Weingeist und der Essigsäure die Formeln $C_8H_6O_2$ und $C_8H_4O_4$ und der Buttersäure die Formel $C_{16}H_3O_4$ beigelegt wurde, für

die Bernsteinsäure die durch die Analyse gefundene Formel $C_8H_3O_4$. Aber Buttersäure gibt Bernsteinsäure, und diese letztere kann wieder in Buttersäure übergehen, und so machen Betrachtungen, gleich denen, die für die Formel des Aethylen C_2H_4 und nicht C_4H_2 annehmen liessen, für die Bernsteinsäure die verdoppelte Formel $C_{16}H_6O_8$, und für ihr Natriumsalz die Formel $C_{16}H_4Na_2O_8$ wahrscheinlich. Wenn für die Formel $C_{16}H_6O_8$ der Bernsteinsäure nur dieser Umstand spräche, so würden sich die Chemiker vielleicht nicht entschlossen haben die einfachere Formel $C_8H_3O_4$ gegen die verdoppelte zu vertauschen; ausser dem angeführten sprechen aber noch viele andere Verhältnisse zu Gunsten der letzteren.

17. Alle Beweisgründe können hier nicht erschöpft werden, hier mag einer genügen: mehr als ein Drittel des Wasserstoffs der Bernsteinsäure kann nicht durch Metall vertreten werden; folglich schildert die nur drei Aequivalente Wasserstoff enthaltende Formel $C_8H_3O_4$ die Bernsteinsäure als einbasische, d. h. als solche, die nur ein Aequivalent Wasserstoff enthält, welches bei Bildung von Salzen durch Metall vertreten wird; durch die Formel $C_{16}H_6O_8$ wird diese Säure zur zweibasischen. Beim Vergleich einbasischer Säuren, z. B. der Buttersäure mit der Bernsteinsäure, stellt sich ein bedeutender Unterschied zwischen beiden heraus: die Bernsteinsäure bildet ausser dem Salz $C_{16}H_4Na_2O_8$ noch ein anderes, welches halbsoviel Metall enthält — $C_{16}H_5NaO_8$. Nimmt man für die Säure die Formel $C_8H_3O_4$ an, so muss man das zweite Salz durch die Formel $C_8H_3O_4 + C_8H_2NaO_4$ ausdrücken, ohne erklären zu können, warum die Butter- und viele andere Säuren nicht auch solche Salze bilden. Wird aber für die Bernsteinsäure die Formel $C_{16}H_6O_8 = 118$ als Ausdruck eines Moleküls, d. h. der Quantität $C_{16}H_5O_4 = 88$ Buttersäure entsprechend, angenommen, so lässt sich die Ursache für die Bildung zweier Salze für die Bernsteinsäure und eines Salzes für die Buttersäure sehr einfach erklären: die erstere enthält zwei Aequivalente Wasserstoff, die durch Metall vertreten werden können, und daher bildet sich bald das eine bald das andere Salz, je nachdem ein oder zwei Aequivalente Wasserstoff substituiert werden; in der Buttersäure hingegen ist nur *ein* durch Metall substituierbares Aequivalent Wasserstoff vorhanden, daher kann sie auch nur *ein* Salz geben.

18. Es kommen Fälle vor, in denen die Zusammensetzung der Substitutionsderivate nicht als Kriterium zur Feststellung der Formel eines Stoffes dienen kann. So z. B. ist der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des sogenannten Schwefel- oder Aethyläthers, der aus Weingeist durch Ausscheidung von Wasser erhalten werden kann, C_4H_8O ($C = 3$, $H = 1$, $O = 8$). Einfacher kann diese Formel nicht geschrieben werden, da sie nur ein Aequivalent Sauerstoff enthält; nun fragt sich aber, ob das Molecul des Aethers nicht etwa zwei- oder dreimal so gross als das durch diese Formel ausgedrückte ist? Die Producte der Vertretung des Wasserstoffs durch Metalle sind für den Aether unbekannt; H kann in ihm durch Chlor vertreten werden, aber der hierdurch entstandene Körper, da er die Zusammensetzung C_4H_7ClO hat, spricht zu Gunsten der angeführten Formel und lässt die Frage über deren Verdoppelung unentschieden. Die Entstehung des Aethers aus Weingeist, der 8 Aequivalente Kohlenstoff enthält, bestätigt ebenfalls die Formel C_4H_8O . Diese Formel wurde auch in der That allgemein für den Aether angenommen, ehe einige Thatsachen, bezüglich seiner Entstehungsweise, bekannt wurden. Wenn auf Natriumalkoholat $C_4H_7NaO_2$ sogenanntes Jodäthyl C_4H_7J einwirkt, so entsteht NaJ und Aethyläther. Die Gleichung, nach der auf diese Weise der Aether entsteht, wenn seine Formel C_4H_8O , ist folgende:



Alles dieses könnte ganz richtig erscheinen, wenn anderseits nicht bekannt wäre, dass, wenn auf $C_4H_7NaO_2$ Jodamyl $C_{10}H_{17}J$, ein Analogon des Jodäthyl, einwirkt, ein dem Aethyläther analoger Körper, Aethyl-Amyläther, entsteht. Wenn man nun annimmt, dass in diesem letzteren ebenfalls ein Aequivalent Sauerstoff enthalten ist, so ist seine Formel $C_{14}H_{25}O$, und seine Entstehungsgleichung $C_4H_7NaO_2 + C_{10}H_{17}J = 2 C_{14}H_{25}O + NaJ$. Man sieht, dass die Entstehung des zweiten Aethers der des ersteren analog ist, und begreift leicht, dass in dem Aether mit dem Molecul $C_{14}H_{25}O$ nicht die complicirtere Kohlenwasserstoffgruppe $C_{10}H_{17}$, die sich an der Bildung dieses Aethers theiligte, enthalten sein kann. Fernere Forschungen haben aber gelehrt, dass aus dem Aether $C_{14}H_{25}O$ unter gewissen Umständen zwei Stoffe entstehen können, von denen der eine

C_{28} und der andere C_8 enthält; und zwar erhält man bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Aethyl-Amyläther — Jodäthyl C_8H_5J und Jodamyl $C_{20}H_{11}J$, deren Formeln, da sie nur ein Aequivalent Jod enthalten, nicht vereinfacht werden können. Dieser Umstand führt zu dem Schluss, dass in dem Aether, der solche Körper liefert, wenigstens C_{28} enthalten sein müsse, d. h. dass seine Molecularformel nicht $C_{14}H_5O$ sondern $C_{28}H_{10}O_2$ sei. Da nun aber die Entstehungsweise, der chemische Character und die Umwandlung für beide Aether — für den Aethyl-Amyl- sowohl wie für den Aethyläther — ganz analog sind, so muss auch für den letzteren die verdoppelte Formel — $C_{16}H_{10}O_2$ angenommen werden.

19. So führt uns denn die Vergleichung derjenigen Gewichtsmengen, in denen sich die Elemente chemisch mit einander verbinden, zum Begriff von den Aequivalenten, und die Annahme des Aequivalents eines Elements (des Wasserstoffs) als Einheit macht es möglich, das Gewicht der Aequivalente aller Elemente durch Zahlen auszudrücken.

Die chemischen Zeichen, denen auf diese Weise eine bestimmte, numerische, quantitative Bedeutung beigelegt wird, gestatten die Zusammensetzung complicirter Körper durch Formeln wiederzugeben.

Die Erforschung der Reactionen, denen die Körper unterliegen, führen ferner zum Begriff des chemischen Molecüls und zur Bezeichnung des Gewichts und der Zusammensetzung der Molecüle durch Molecularformeln. Sie führte z. B., wie eben gezeigt worden, zu folgenden Molecularformeln:

für Weingeist	$C_8H_6O_2$	=	46
für Essigsäure	$C_8H_4O_4$	=	60
für Aethylen	C_8H_4	=	28
für Buttersäure	$C_{16}H_8O_4$	=	88
für Bernsteinsäure	$C_{16}H_6O_6$	=	118
für Aethyläther	$C_{16}H_{10}O_2$	=	74 u. s. w.

Wenn auf ähnliche Weise das Gewicht chemischer Molecüle vieler Verbindungen bestimmt worden ist, so kann man auf die Grösse der Molecüle anderer Körper schliessen, indem man durch Versuch ihre kleinsten Gewichtsmengen, die mit den bekannten Moleculargewichten dieser Verbindungen in Reaction treten, bestimmt. Der Versuch lehrt z. B., dass zur Reaction mit 46 Gwth. Weingeist, 60 Gwth. Essigsäure, 88 Gwth. Butter-

säure etc. wenigstens 36,5 Gwth. Salzsäure erforderlich sind, d. h. eine Quantität, die durch die (bereits oben angeführte) Formel HCl gegeben wird, und dass folglich ein Molecül der Salzsäure $\text{HCl} = 36,5$ ist. Ferner stellt sich heraus, dass die Molecularquantitäten von Kohlenstoffoxyd, Wasser, Schwefelwasserstoff nicht C_2O , HO , H_2S , wie es oben angenommen wurde, sondern doppelt so gross d. h. C_4O_2 , H_2O_2 , H_2S_2 sind, — dass ein Molecül Ammoniak 17 wiegt und die Formel N_3H_3 erhalten muss, — dass den Molecülen der Kohlensäure und des Schwefelkohlenstoffs die Formeln C_4O_4 , C_4S_4 zukommen, d. h. dass sie viermal grösser sind als die durch die früher angeführten Formeln gegebenen Quantitäten. In der That lässt sich z. B. die Reaction, welche bei Einwirkung von Wasser auf Natriumalkoholat stattfindet, ausdrücken durch die Gleichung:



und die Reaction von Schwefelkohlenstoff auf denselben Körper durch die Gleichung:



Endlich führt die Erforschung solcher Reactionen, an denen sich Elemente beteiligen, zu dem Schluss, dass die Molecüle vieler einfacher Körper mehr als *ein* Aequivalent enthalten, — dass z. B. die Molecüle des Wasserstoffs, Natriums, Chlors folgende sind:



Chemische Atome.

20. Die Kenntniss aller derjenigen Stoffe, deren Molecül mit Sicherheit bestimmt ist, führt zu der Ueberzeugung, dass die kleinste Quantität der Elemente, welche in einem Molecül enthalten sein kann, nicht immer ein Aequivalent ist, wie dieses für Wasserstoff, Chlor, Natrium u. a. der Fall ist, sondern dass hingegen von Sauerstoff und Schwefel wenigstens zwei, von Stickstoff — drei, von Kohlenstoff — vier Aequivalente in einem Molecül auftreten.

Diese kleinste Quantität eines Körpers, welche in einem Molecül auftritt, heisst ein *chemisches Atom*. Die Zeichen, welche im Früheren gebraucht worden, um ein Aequivalent auszudrücken, werden gewöhnlich den chemischen Atomen beige-

legt; so sind die Atomzeichen für Wasserstoff, Chlor, Natrium, die zugleich auch ein Aequivalent bezeichnen, wie oben:

$$H = 1, Cl = 35,5, Na = 23;$$

die Zeichen von Sauerstoff und Schwefel bekommen jedoch eine neue quantitative Bedeutung:

$$O = 16 \text{ (2 Aequ.)}; S = 32 \text{ (2 Aequ.)}.$$

Das Atom Stickstoff, welches wenigstens drei Aequivalente und das Atom Kohle, welches vier Aequivalente vorstellt, werden durch die Zeichen

$$N = 14, C = 12$$

repräsentirt.

Dem zufolge erleiden die Formeln vieler Körper eine Veränderung. Man wird z. B. dann schreiben:

Kohlenoxyd	CO	Kohlensäure	CO ₂
Wasser	H ₂ O	Schwefelwasserstoff	H ₂ S
Sumpfgas	CH ₄	Aethylen	C ₂ H ₄
Weingeist	C ₂ H ₆ O	Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂
Aethyläther	C ₄ H ₁₀ O	Bernsteinsäure	C ₄ H ₆ O ₄ etc.*)

Valenz oder Affinitätsgrösse.

21. Aus dem Gesagten geht hervor, dass unter Aequivalent die kleinste Quantität eines Elements, die *chemisch auf ein Aequivalent eines andern Elements einwirken kann*, — unter Atom die kleinste Quantität eines Elements, die *sich an der Bildung eines zusammengesetzten Körpers* (eines chemischen Molecüls) *betheiligt*, zu verstehen ist**).

*) Früher wurden die Werthe für C, O und S, wie dies auch noch heut zu Tage von Einigen geschieht, nur halb so gross angenommen, d. h. C=6, O=8, S=16. Daher gebraucht man, um den Uebergang von den Formeln mit alten Zeichen zu den Formeln mit neuen zu erleichtern, zuweilen durchstrichene Zeichen, C = 12, O = 16, S = 32.

***) Die Begriffe von Aequivalent, Atom und chemischem Molecül, wie sie hier erörtert, sind verallgemeinerte, hypothesenfreie Ausdrücke von chemischen Thatsachen. Die Frage, warum chemische Verbindungen nicht anders als in bestimmten Verhältnissen nach Gewicht und Volumen stattfinden, wird theilweise durch die *atomistische* Hypothese erklärt, welche voraussetzt, dass die Körper aus kleinsten Theilchen, die selbst chemisch nicht mehr theilbar sind, — aus *Atomen*, bestehen. Wenn die Atome verschiedener Elemente verschiedene Schwere besitzen, so ist klar, dass in

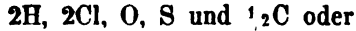
Die Anzahl der Aequivalente, welche ein Atom vorstellen, wird als Valenz oder Affinitätsgrösse des Atoms bezeichnet; so ist Sauerstoff ein *bivalentes*, Kohlenstoff ein *quadrivalentes* Element, Schwefel tritt in den meisten Fällen als *bivalent* auf u. s. w. Wenn man als Einheit der Affinitätsgrösse die Affinität des Wasserstoffs oder anderer univalenter Körper, oder was dasselbe ist, dasjenige Affinitätsquantum, welches überhaupt einem Aequivalent zukommt, annimmt, so kann man sagen, dass das Atom von Sauerstoff 2 Affinitätseinheiten, das Atom des Kohlenstoffs 4 Affinitätseinheiten besitzt u. s. w.

Daher bewirken die polyvalenten Atome, wenn sie auf Atome niederer Valenz einwirken, eine Aggregation der letzteren zu einem Molecül; die Quadrivalenz des Kohlenstoffatoms bedingt z. B. die Anwesenheit von 4 univalenten Wasserstoffatomen im Molecül des Sumpfgases CH_4 — von 4 univalenten Chloratomen im Molecül CCl_4 — von 2 bivalenten Sauerstoff- oder Schwefelatomen in den Molecülen der Kohlensäure CO_2 und des Schwefelkohlenstoffs CS_2 . Dieselbe Quadrivalenz des Kohlenstoffatoms erklärt das Bestehen der Molecüle CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3Na u. a., in denen ein Theil der dem Kohlenstoffatom zukommenden Affinitätseinheiten auf den Wasserstoff, der übrige Theil auf Chlor oder Natrium einwirkt. Die Valenz wird entweder durch eine römische Ziffer oder durch Striche, die man den Zeichen eines Elements beifügt, ausgedrückt, z. B. H^I , Cl^V , O^{II} , C^{IV} .

Wenn von den Aequivalenten der Körper die Rede ist, so spricht man häufig von ihren *äquivalenten Quantitäten*, indem man darunter eine gleiche Anzahl Aequivalente, oder überhaupt

einer Verbindung die Bestandtheile in demselben Gewichts- (Atom-) Verhältniss zu einander stehen müssen, in welchem sich die Gewichte der Atome dieser Körper zu einander befinden oder einfache Multipla jener Verhältnisse sind. Das chemische Molecül eines einfachen sowohl als auch eines zusammengesetzten Körpers erscheint dann als Aggregat verschiedener oder gleichartiger, chemisch vereinigter Atome, — als Aggregat, welches nicht anders als nur durch chemische Reactionen getheilt werden kann. Die Anhänger der atomistischen Hypothese verstehen unter Atom die kleinste (sogar chemische) untheilbare Quantität Materie, und unter chemischem Molecül die kleinste Quantität eines Stoffes, die im freien Zustande bestehen kann. Die Frage, wodurch die verschiedene Valenz der Atome bedingt wird, bleibt unentschieden.

solche Mengen versteht, die mit gleichem Affinitätsquantum begabt sind. In diesem Sinne sind



äquivalente Quantitäten.

22. Das Atom H, verbunden mit dem Atom Cl, das Atom O oder S, verbunden mit H₂, das Atom C, verbunden mit H₄ oder Cl₄, oder mit H₃ und Cl, mit H₂ und Cl₂, endlich dasselbe Atom C, verbunden mit O₂ oder S₂ — geben Molecüle, die unfähig sind, sich von Neuem mit univalenten Atomen zu verbinden. Die chemische Kraft (Affinität), welche den Atomen eigen ist und welche die Bildung zusammengesetzter Molecüle aus den Atomen bedingt, ist also, sobald das Molecül entstanden, befriedigt, oder wie man sich auszudrücken pflegt — gesättigt; sie ist dann die Ursache des Aneinanderhaftens der Atome in einer chemischen Verbindung, in dem entstandenen Molecül. Mit einem Wort, es liegt hier ein ähnlicher Fall vor wie bei der Wärme: um eine bestimmte Quantität Wasser aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand überzuführen, ist eine bestimmte Quantität Wärme erforderlich; ist aber dieser Vorgang beendet, so thut sich die „gebundene, auf das Thermometer nicht einwirkende Wärme dadurch kund, dass das Wasser in Dampfform verharret, und erst dann, wenn das Wasser seinen gasförmigen Zustand verliert, erhält die Wärme, welche die Ursache desselben war, die Fähigkeit wieder, irgend eine Wirkung auszuüben.

Freie Affinität, gesättigte und ungesättigte Molecüle.

23. Die Valenz eines Atoms wird offenbar durch die grösste Anzahl univalenter Atome, mit denen dieses Atom sich vereinigen kann — oder, allgemein — durch die grösste Anzahl Affinitätseinheiten, die den Atomen zukommen, mit welchen dieses Atom in directe Vereinigung treten kann, bestimmt. Zugleich lehren Thatsachen, dass ein Atom nicht immer mit seiner vollen Affinität thätig ist. So z. B. kann ein Atom Kohlenstoff C^{IV} ausser Kohlensäure CO₂, in der das Maximum seiner Affinität thätig ist, auch noch Kohlenoxyd CO bilden, in welchem nur die Hälfte der Kohlenstoffaffinität gesättigt ist. Und in der That kann das Molecül Kohlenoxyd sich mit Sauerstoff, indem

es in Kohlensäure übergeht, oder mit Cl_2 , Phosgen (Chlorkohlenoxyd) COCl_2 bildend, verbinden. In dem Kohlenoxyd befinden sich folglich ausser der gesättigten Kohlenstoffaffinität, die die Bildung desselben bedingte, noch zwei Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs, die nicht in Wirkung getreten sind und eine Aneignung von neuen Atomen möglich machen. Eine solche Affinität wird *freie Affinität* genannt, und ihr Vorhandensein in einem Molecül kann durch die Formel $(\text{C}^{\text{IV}}\text{O})''$ oder $(\text{CO})''$ angezeigt werden. Solche Molecüle, in denen nicht die ganze Affinität eines Bestandtheiles thätig ist, werden auch noch durch viele andere Körper gebildet, so dass überhaupt polyvalente Atome, wenn sie in Verbindung treten, entweder *gesättigte* — die keine freie Affinität mehr besitzen — oder *ungesättigte* — zu weiterer Vereinigung fähige Molecüle bilden.

23a. Da das Maximum der Affinität noch nicht für die Atome aller Elemente mit Sicherheit bekannt ist, es aber besonders wichtig ist, die Anzahl der Affinitätseinheiten zu kennen, mit denen ein beliebiges Atom gerade in einem vorliegenden Falle — in dem der Betrachtung unterzogenen Molecüle — wirksam auftritt, so ist es rathsam und bequem den Namen *Valenz* eben dieser Anzahl und nicht jenem Maximum (vergl. §. 22) beizulegen.

Gesetz der paaren Aequivalentzahlen und dessen Folgen.

24. Thatschen lehren, dass, wenn auch nicht immer, so doch grössten Theils 1) ein Atom von paarer Valenz, wenn nicht mit seiner ganzen Affinität, so doch mit paarer Anzahl Affinitätseinheiten — und ein unpaarvalentes Atom, wenn nicht mit ganzer Affinität, so doch mit unpaarer Anzahl Affinitätseinheiten thätig ist, 2) dass unpaarvalente ungesättigte Molecüle nicht bestehen.

Hieraus folgen nachstehende Regeln: a) Atome von paarer Valenz finden sich in chemischen Molecülen nur in paarer Anzahl, während Atome von unpaarer Valenz sowohl in paarer als in unpaarer Anzahl in einem Molecül auftreten können; b) da das Molecül eines zusammengesetzten Körpers wenigstens zwei Aequivalente enthält, und jedes Aequivalent wenigstens *eine* Affinitätseinheit besitzt, so verdankt jedes zusammengesetzte Molecül wenigstens zwei Affinitätseinheiten seine Existenz; c) da zu einer chemischen Reaction wenigstens zwei Molecüle

erforderlich sind, und in jedem Molecül wenigstens zwei Affinitätseinheiten vorhanden sind, so betheiligen sich bei jeder Reaction wenigstens vier Affinitätseinheiten; d) da nur ein ungesättigtes Molecül sich direct mit gesättigten oder ungesättigten Molecülen vereinigen kann, so sind zu einer solchen Vereinigung (s. §. 23) wenigstens zwei freie Affinitätseinheiten erforderlich. Die erste dieser Regeln ist bei Bestimmung der Molecularformel eines Stoffes aus den Resultaten der Analyse von grosser Wichtigkeit.

Volumverhältniss. Volumgesetz.

25. Bisher wurden nur die Gewichtsquantitäten der reagirenden Stoffe in Betracht gezogen, aber schon oben ist bemerkt worden (s. §. 8), dass auch beim Vergleich der Volume, in denen Gase in chemische Wechselwirkung treten, sich sehr einfache Verhältnisse herausstellen. So ist bekannt, dass zur Bildung von Wasser H_2O 1 Vol. O und 2 Vol. H, zur Bildung von Ammoniak NH_3 1 Vol. N und 3 Vol. H, zur Bildung von HCl 1 Vol. H und 1 Vol. Cl erforderlich sind. Man sieht, dass in diesen Fällen die sich vereinigenden Volumina sich gerade ebenso zu einander verhalten, wie die Atome, und zwar: H = 1 Vol. = 1 Gwth., O = 1 Vol. = 16 Gwth., N = 1 Vol. = 14 Gwth., Cl = 1 Vol. = 35,5 Gwth. — Folglich drückt hier das Atomgewicht auch zugleich das spezifische Gewicht der Gase aus, wenn man dieses auf Wasserstoff als Einheit bezieht. Diese Regel kann grösstentheils auch auf solche Elemente angewandt werden, die bei gewöhnlicher Temperatur starr oder flüssig sind, die aber durch Erwärmen in Gasform übergeführt werden können. Die Molecüle des Wasserstoffs, Chlors u. a. müssen offenbar zwei Volumina vorstellen: $H_2 = 2$ Vol. = 2 Gwth., $Cl_2 = 2$ Vol. = 71 Gwth. u. s. w. Ferner lehrt die Erfahrung, dass die Molecularquantitäten zusammengesetzter Stoffe, z. B. $CO_2 = 44$ Gwth., $H_2O = 18$ Gwth., $H_2S = 34$ Gwth., $NH_3 = 17$ Gwth., $HCl = 36,5$ Gwth. und andere in Gasform gleichen Raum einnehmen, und zwar denselben wie ein Molecül Wasserstoff, Chlor etc. Das spezifische Gewicht der Gase dieser zusammengesetzten Stoffe, auf Wasserstoff bezogen, wird also durch das Verhältniss ihres Moleculargewichts zum Moleculargewicht des Wasserstoffs (= 2) ausgedrückt. Zum Beispiel:

$$\begin{aligned} \text{für Wasser} & \quad \frac{18}{2} = 9 \\ \text{für Schwefelwasserstoff} & \quad \frac{34}{2} = 17 \\ \text{für Ammoniak} & \quad \frac{17}{2} = 8,5 \text{ u. s. w.} \end{aligned}$$

Diese Regel behält ihre Gültigkeit auch für andere zusammengetetzte Stoffe; so ist das spezifische Gewicht der Dämpfe von Essigsäure, Weingeist und Aethyläther, auf Wasserstoff bezogen, gleich 30, 23 und 37.

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 12 \times 2 + 4 + 16 \times 2 = 60 \text{ und } \frac{60}{2} = 30$$

$$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 12 \times 2 + 6 + 8 = 46 \text{ und } \frac{46}{2} = 23$$

$$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = 12 \times 4 + 10 + 16 = 74 \text{ und } \frac{74}{2} = 37.$$

Ueberhaupt ist das spezifische Gewicht der Dämpfe irgend eines Stoffes, auf Wasserstoff bezogen, fast immer gleich $\frac{\text{Moleculargewicht}}{2}$, und die Molecularquantitäten der Stoffe nehmen

in Gasgestalt einen doppelt so grossen Raum ein wie die Gewichtseinheit (Atom oder Aequivalent) des Wasserstoffs und die Atommengen der meisten andern Stoffe. Wird das Volum des Wasserstoffatoms als Einheit (1 Volum) angenommen, so beträgt der Raum, den die Gase der Molecularquantitäten einnehmen, 2 Volumina. Diese Verhältnisse, die fast für alle genügend untersuchten Körper gelten, bilden das sogenannte *Volumgesetz* *).

Da das Volumgesetz durch fast alle genügend bekannten Fälle bestätigt wird, so ist die Annahme, dass es fast überall angewandt werden kann, ganz natürlich. Alsdann wird es möglich, dasselbe zur Bestimmung der Moleculargrösse (zur Auf-

*) Die Chemiker, welche das alte Atom von Sauerstoff (O = 8) annehmen, nehmen zugleich dessen Volum, welches halb so gross ist wie das des Wasserstoffs (H = 1), als Einheit an. Im Vergleich zu dieser Einheit nehmen also die Molecule 4 Volumina ein. Daher werden die Formeln mit den früheren Atomgewichten, zum Unterschied von den neuen *zweivolumigen*, die *viervolumigen* genannt. Z. B. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, wo C = 6 und O = 8, ist die viervolumige, während $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, wo C = 12 und O = 16, die zweivolumige Formel des Aethylalcohols ist.

stellung von Molecularformeln) solcher Stoffe zu benutzen, die in Gasform übergeführt werden können, ohne sich zu zersetzen; wenn man z. B. durch die Analyse für zwei Stoffe denselben Procentgehalt, der in beiden Fällen durch die einfachste Formel CH_2 ausgedrückt wird, erhalten hat, während das specifische Gewicht der Dämpfe des ersten Körpers, auf Wasserstoff bezogen, = 21 und das der Dämpfe des zweiten = 28 ist, so sind ihre Formeln

$$\text{C}_3\text{H}_6 = 12 \times 3 + 6 = 42; \frac{42}{2} = 21$$

$$\text{C}_4\text{H}_8 = 12 \times 4 + 8 = 56; \frac{56}{2} = 28.$$

Wenn ferner für einen Körper die einfachste Formel CH gefunden ist und das specifische Gewicht seiner Dämpfe = 39, so ist sein Molecul $\text{C}_6\text{H}_6 = 12 \times 6 + 6 = 78$; woraus sich das specifische Gewicht = $\frac{78}{2} = 39$ ergibt.

Die aus dem specifischen Gewicht der Dämpfe gefolgerte Molecularformel wird fast stets durch die genaue Erforschung der Reactionen bestätigt.

26. So besteht denn zwischen dem specifischen Gewicht der Dämpfe eines Körpers, in Bezug auf Wasserstoff, und der Grösse seines Moleculs ein sehr einfaches Verhältniss. Leider wird das specifische Gewicht gasförmiger Körper gewöhnlich nicht auf Wasserstoff, sondern auf atmosphärische Luft bezogen. Zwar bleibt auch hierbei der Zusammenhang zwischen der Grösse des Moleculs und dem specifischen Gewicht der Dämpfe ein unabänderliches Factum, nur werden hierdurch die Einfachheit des Ausdrucks und die Augenscheinlichkeit der Thatsache einigermassen verhüllt.

Wird das Moleculargewicht durch M und das spec. Gew. eines Gases, in Bezug auf Wasserstoff, durch d bezeichnet, so wird das Volumgesetz ausgedrückt durch die Formel

$$\frac{M}{2} = d.$$

Andrerseits ist durch genaue Versuche ermittelt, dass ein Volum Luft 14,44 mal schwerer ist als ein gleiches Volum Wasserstoff, und dass folglich D das sp. Gew. eines jeden Gases, in Bezug auf atmosphärische Luft, gefunden wird, wenn d das

sp. Gew. dieses Gases (auf Wasserstoff bezogen) durch 14,44 theilt. Es ist also:

$$D = \frac{d}{14,44}$$

Setzt man in diese Formel obigen Werth für d ein, so erhält man

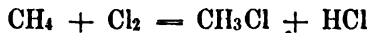
$$D = \frac{M}{14,44 \times 2} = \frac{M}{28,88}$$

und hieraus ergibt sich $M = D \times 28,88$ und $\frac{M}{D} = 28,88$.

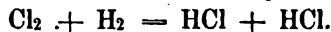
Mit Hilfe dieser Formeln ist es leicht, von dem auf Luft bezogenen specifischen Gewicht der Dämpfe auf die Grösse oder das Gewicht des Molecüls zu schliessen, oder, wenn das Moleculargewicht bekannt ist, die theoretische Dampfdichte zu berechnen. Offenbar ist hier der Quotient, der bei der Division des Moleculargewichts durch die Dampfdichte erhalten wird, eine constante Grösse und zwar ist diese, wenn das specifische Gewicht der Dämpfe auf Luft bezogen, = 28,876 oder = 2, wenn dasselbe in Bezug auf Wasserstoff ausgedrückt wird.

28. Der Begriff von einem chemischen Molecül und das Volumengesetz machen es möglich, die verschiedenen Arten von Reactionen näher zu definiren und zu bestimmen, welche Reaction in einem vorliegenden Falle stattfindet.

Doppelte Zersetzung oder *Substitution* ist eine Reaction, bei welcher die Molecüle einige ihrer Bestandtheile austauschen, und bei welcher eben so viele neue Molecüle entstehen, als bei der Reaction thätig waren. Die einander substituierenden Bestandtheile müssen selbstverständlich äquivalent sein. Als Beispiel kann die Entstehung von Chlormethyl aus Sumpfgas dienen:



oder



Gesättigte Molecüle können, wie dieses schon aus der Definition einer gesättigten Verbindung hervorgeht, nur dieser Art Reaction unterliegen. Die doppelte Zersetzung kann aber auch bei ungesättigten Molecülen auftreten, während diese letzteren ausser dem noch einer *Vereinigung* oder *Addition* unterliegen können; aus zwei oder mehreren Molecülen entsteht dann eine kleinere Anzahl derselben. Eine directe Vereinigung ist auch, wie die Erfahrung lehrt, zwischen einem ungesättigten

und einem gesättigten Molecül möglich; da aber ein gesättigtes Molecül keine freie Affinität besitzt, und bei einer Vereinigung beide sich vereinigenden Theile Affinität äussern müssen, so muss hier vorausgesetzt werden, dass das sich vereinigende gesättigte Molecül zerfällt, und die Affinität der aus demselben entstandenen Gruppen in Bindung mit der freien Affinität des ungesättigten Molecüls tritt. So z. B. zerfällt das gesättigte Molecül Chlor Cl_2 , wenn es sich mit Kohlenoxyd CO vereinigt, und jedes Atom Cl tritt in Verbindung mit dem Kohlenstoffatom, dem die freie Affinität des Kohlenoxyd's gehört. Die *Zersetzung* — die Bildung einer grösseren Anzahl Molecüle aus einer gegebenen Anzahl derselben — ist das directe Gegentheil der Vereinigung.

Da die Molecüle in Gasform gleiches Volumen einnehmen, so folgt, dass bei einer Vereinigung das Volumen der reagirenden Gase grösser ist, als das Volumen der Gase der resultirenden Körper; bei der Zersetzung findet das umgekehrte Verhältniss statt, und bei der Substitution bleibt das Volumen unverändert. Hieraus geht hervor, dass das Mass der Volumina der Gase der reagirenden und resultirenden Stoffe, oder was dasselbe ist, die Bestimmung ihrer Gasdichte zur Lösung der Frage, ob die vorliegende Reaction eine Vereinigung, Zersetzung oder Substitution sei, dienen kann.

28a. In vielen Fällen sind die Reactionen weniger einfach, indem eine Substitution häufig von einer Zersetzung oder einer Addition begleitet wird. Das Mass der Volumina der reagirenden und entstehenden Körper zeigt zwar in solchen Fällen die Thatsache einer doppelten Zersetzung nicht an; die Verminderung oder Vergrösserung des gesammten Volumens kann jedoch auch hier zu dem Schlusse führen, dass eine Addition oder ein Zerfallen stattgefunden habe.

Die Bedeutung zusammengesetzter Gruppen bei Reactionen.

29. Die freie Affinität (Valenz) einer zusammengesetzten Gruppe ist, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, von der Valenz der Bestandtheile dieser Gruppe abhängig. Sie gleicht $A - a$, wenn A die Summe der Affinitätseinheiten aller in der Verbindung enthaltenen Atome, und a die bei der Bildung des zusammengesetzten Molecüls in Wirkung getretene Affinität bezeichnet. Für Kohlenoxyd CO ist $A = 4 + 2 = 6$, $a = 2 + 2 = 4$,

und die freie Affinität des Kohlenoxyd's ist also gleich zwei, d. h. $A - a = 2$. So ist denn ein Molecül Kohlenoxyd einem Atom Sauerstoff, zwei Atomen Wasserstoff oder Chlor u. s. w. äquivalent. Bei der Kohlensäure, dem Sumpfgas, Chlorammonium und überhaupt bei gesättigten Molecülen ist $A - a$ und ihre Valenz $= 0$.

Ungesättigte Molecüle können als Bestandtheile gesättigter, oder dem Sättigungspunct näher stehender Verbindungen, die dasselbe Element enthalten, betrachtet werden; zum Beispiel CO tritt als Bestandtheil der Kohlensäure und des Phosgen auf, was durch die Formeln $[\text{CO}''\text{O}'']^0$ und $[\text{CO}''\text{Cl}'']^0$ ausgedrückt werden könnte; Ammoniak kann als Bestandtheil des Salmiak $[(\text{NH}_3''\text{H}'\text{Cl}')]^0$ angesehen werden. Diese zusammengesetzten Bestandtheile können bei doppelten Zersetzungen wie elementare Atome in neue Verbindungen übergehen, indem sie andere Bestandtheile, denen sie äquivalent sind, substituiren; z. B. $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{CO}_2$, wo Kohlensäure und Chlorwasserstoff aus Wasser und Phosgen entstehen, indem einerseits das bivalente Kohlenoxyd die zwei Atome des univalenten Wasserstoffs, andererseits das bivalente Atom Sauerstoff die zwei Atome des univalenten Chlors vertritt. Aus einem Körper in den andern (aus einem Molecül in das andere) können jedoch durch doppelte Zersetzung nicht nur ungesättigte Molecüle, sondern auch solche zusammengesetzte Gruppen übergehen, die keine für sich bestehenden Stoffe (Molecüle) darstellen, also auch solche, die mit unpaarerer freier Valenz begabt sind. Zum Beispiel, die für sich nicht bestehende — keinen Körper von diesem Molecül bildende univalente Gruppe $(\text{CH}_3)'$, die aus der Vereinigung des quadrivalenten C mit H_3 entstanden ist, kann dessen ungeachtet bei doppelten Zersetzungen in neue Verbindungen übergehen. — So kann das Molecül $[(\text{CH}_3)'\text{Cl}']^0$, indem es auf H_2 einwirkt, CH_4 und HCl geben, oder auch



wobei die für sich nicht bestehende univalente Gruppe $(\text{N}^V\text{H}_4)'$ Ammonium das ihr äquivalente Atom Silber in dem salpetersauren Silber vertritt und eine neue Verbindung, salpetersaures Ammonium, gibt. Zu einer Umsetzung solcher Gruppen ist die Annahme, dass sie, wenn auch nur auf einen Augenblick, im freien Zustande bestehen, durchaus überflüssig; man

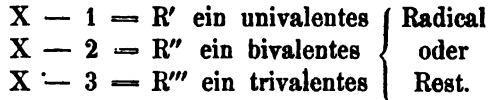
kann sich zum Beispiel vorstellen, dass die Körper $a + b$ und $c + d$ ihre Bestandtheile folgender Massen austauschen:

1. Moment 2. Moment

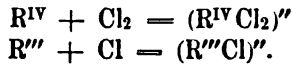
$$\begin{array}{c|c} a & c \\ + & + \\ \hline b & d \end{array} \qquad \begin{array}{c} a + c \\ \hline b + d \end{array}$$

30. Es können also alle zusammengesetzten Gruppen, sie mögen paare oder unpaare freie Affinität besitzen, bei doppelten Zersetzungen aus einer Verbindung in die andere übertreten, indem sie entweder elementare Atome oder andere Gruppen, die ihnen äquivalent sind, substituieren. Atome oder Gruppen von gleicher Valenz substituieren einander, bivalente Atome oder Gruppen können zwei univalente Atome oder Gruppen, — trivalente — drei univalente — oder eine bivalente und eine univalente Gruppe u. s. w. substituieren. Die Abhängigkeit der Valenz zusammengesetzter Gruppen von ihren Bestandtheilen, die, wie oben gezeigt wurde, durch die Formel $A - a$ ausgedrückt wird, findet selbstverständlich auch bei solchen (unpaarvalenten) Gruppen Anwendung, die kein für sich bestehendes Molecül darstellen. Zugleich kann jede Gruppe, die freie Affinität besitzt, als aus einem gesättigten Molecül, durch Verlust einiger Bestandtheile entstanden gedacht werden. Von diesem Gesichtspuncte aus wird die Valenz einer Gruppe (eines Rest's) durch die Anzahl Affinitätseinheiten bestimmt, die den Atomen oder Gruppen zukommt, welche sich von dem gesättigten Molecül getrennt haben, und im Allgemeinen könnte man sagen, dass an der Bildung von Molecülen sich Reste gesättigter Molecüle betheiligen. Diese Reste — ob sie mögen für sich bestehen oder nicht — werden auch *Radiale* genannt. Diese letztere Benennung kann man hauptsächlich zur Bezeichnung kohlenstoffhaltiger Gruppen gebrauchen und für kohlenstofffreie den Namen *Reste* beibehalten.

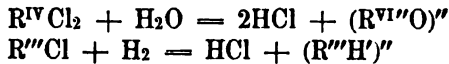
31. Da die sich aus einem Molecül eines und desselben zusammengesetzten Körpers ausscheidenden Atome sowohl der Zahl wie der Natur nach sehr verschieden sein können, so werden auch die hierdurch entstandenen Radiale (Reste) von ebenso verschiedener Zusammensetzung und Valenz sein. Bezeichnet man durch X ein gesättigtes Molecül und durch I diejenige Quantität eines in X enthaltenen Bestandtheils, welcher eine Affinitätseinheit zukommt, so erhält man:



Paarigatomige R (Radicale) können gewöhnlich auch für sich bestehen (ungesättigte Molecüle sein, wirklich existirende Stoffe vorstellen). Demzufolge können R''' , R^{IV} u. s. w. auch mit einem Theil ihrer Affinität thätig sein, *indem sie hierdurch ungesättigte Molecüle bilden*. In der That sind z. B. Fälle bekannt, die bei Beibehaltung der oben angeführten Zeichen, folgender Massen ausgedrückt werden können:



Die Molecüle $(R'''Cl)'$ und $(R^{IV}Cl_2)''$ können nun weiter in doppelte Umsetzung, etwa z. B. mit einem Molecül Wasserstoff oder Wasser, treten und folgende Reaction geben:



wobei R^{IV} , indem es mit zwei (der Hälfte) Affinitätseinheiten thätig ist, sich wie eine bivalente Gruppe verhält, und R''' wie eine univalente Gruppe, mit einer (dem Drittel der in ihm enthaltenen) Affinitätseinheit wirkt. Beide Radicale erscheinen hier solchen Atomen äquivalent, deren Valenz kleiner ist als ihre eigene, während die Paarigkeit des einen und die Unpaarigkeit des andern unverändert bleiben (s. §. 24).

Einfluss zweier oder mehrer polyvalenter Atome auf die Complication des Molecüls.

32. Aus dem Gesagten geht hervor, dass, wenn man nur die empirische Molecularformel eines Körpers in Betracht zieht, ohne seine Entstehungsweise und Reactionen zu beachten, das Gesetz der Valenz nur für solche Molecüle gerechtfertigt erscheint, die nicht mehr als *ein* polyvalentes Atom enthalten.

So spricht sich in den Verbindungen CH_4 , CCl_4 , NH_4Cl , in denen die polyvalenten Elemente C und N mit den univalenten Wasserstoff und Chlor verbunden sind, ganz klar die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs und die Fünferthigkeit des Stickstoffs aus, wenn aber ein Körper diese beiden polyvalenten Elemente enthält, so wird dadurch z. B. die Möglichkeit der

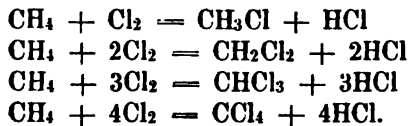
Existenz des Moleculs $(C^{IV}H_3)' + (N^V H_3 J)'$ bedingt, in welchem die beiden univalenten Gruppen durch ihre Vereinigung die gesättigte Verbindung von der empirischen Formel CH_6NJ geben. Dieser Stoff ist complicirter, als sich nach der Valenz jedes einzelnen dieser polyvalenten Elemente (C oder N) erwarten liesse. Ebenso ist auch der Fall $(C^{IV}H_3)' + (HO)''$ denkbar, wo der bivalente Sauerstoff ein Atom Wasserstoff mit sich führt, und das Bestehen des Körpers CH_4O veranlasst, in welchem C als sechswerthig angesehen werden müsste, wenn seine Affinität sowohl H als auch O gebunden hielte. Die hier erwähnten zusammengesetzten Stoffe sind in der That bekannt: der erstere — ein Analogon des Salmiak — ist Methylammoniumjodür, der zweite — Methylalkohol. Ob die chemische Bindungsart der elementaren Atome in diesen Körpern wirklich diejenige ist, welche die angeführten Formeln versinnlichen, — ob hier der Kohlenstoff wirklich nur mit vier und der Stickstoff nur mit fünf Affinitäten thätig ist, kann nur so lange zweifelhaft erscheinen, als die Entstehungsweisen und einige Umwandlungen des Methylalkohols und des Methylammoniumjodür's unbekannt sind.

33. Methylalkohol CH_4O kann durch doppelte Zersetzung aus Chlormethyl und Aetzkali erhalten werden $CH_3Cl + K'H'O'' = CH_4O + KCl$; hieraus sieht man, dass sich der Rest $(HO)'$ mit dem Radical $(CH_3)'$ vereinigt, d. h. die eine Kohlenstoffaffinität des Radicals CH_3 und die eine Sauerstoffaffinität des Restes HO treten in Wechselwirkung.

Einfluss der Atome auf das chemische Verhalten anderer, mit ihnen verbundenen Atome. Die Reactionen der Körper als Beweis für ihre rationelle Zusammensetzung.

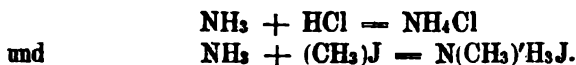
Ferner lehrt der Versuch, dass ein und dasselbe Element in Verbindung mit verschiedenen andern Elementen verschiedenes chemisches Verhalten äussert. So z. B. verhält sich der Wasserstoff des Wassers, der Wasserstoff des Ammoniaks und der Wasserstoff der Salzsäure, oder der Sauerstoff des Wassers und der Sauerstoff der Kohlensäure gegen Reagentien ungleich. Folglich lässt sich erwarten, dass ein ähnlicher Unterschied auch in complicirteren Körpern stattfinden wird. In dem Methylalkohol z. B. muss sich das Verhalten des Wasser-

stoffs in dem Reste HO verschieden sein von dem Verhalten des Wasserstoffs in dem Radical CH₃. In der That reagiren drei von den in diesem Alkohol sich befindenden Wasserstoffatomen anders als das vierte; die drei ersteren, die mit C direct vereinigt sind, verhalten sich im Allgemeinen gegen Reagentien wie der Wasserstoff des Sumpfgases CH₄; das vierte, welches unmittelbar mit O verbunden ist, reagirt wie der Wasserstoff des Wassers. Chlor z. B., wenn es auf CH₄ einwirkt, substituirt den Wasserstoff Atom für Atom, indem es denselben in Form von HCl eliminirt, und zwar:



Ebenso wirkt es in vielen Fällen auf die 3 Atome H, die in dem Radicale CH₃ enthalten sind. Bei Einwirkung von Chlorphosphor auf Wasser H₂O entsteht HCl, d. h. das Chlor tritt an die Stelle des Wasserrestes HO; dasselbe geschieht auch bei Einwirkung von Chlorphosphor auf Methylalkohol: der Wasserrest wird aus ihm ausgeschieden und durch Chlor substituirt, und zwar so, dass der Körper CH₃Cl — Chlor-methyl — entsteht. Alkali-Metalle — Kalium, Natrium — sind auf Sumpfgas ohne Einfluss, während sie im Wasser den Wasserstoff substituiren: $\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{HNaO}$; dieselben Metalle können aus dem Methylalkohol ein Atom Wasserstoff ausscheiden und anstatt desselben in's Molecül treten, während hierbei die übrigen 3 Atome H unangegriffen bleiben. Alle diese Reactionen erscheinen einfach und verständlich, sobald der Methylalkohol aus den zwei Resten (CH₃)(HO) entstanden gedacht wird, und sobald 3 Atome Wasserstoff, wie im Sumpfgas, direct mit C und ein Atom, wie im Wasser, direct mit O verbunden angenommen werden.

In dem Methylammoniumjodür N^v(C^{iv}H₃)H₃Cl müssen sich 3 Atome Wasserstoff wie der Wasserstoff des Sumpfgases, und die übrigen drei wie der Wasserstoff des Salmiaks, welcher letztere dem Methylammoniumjodür sowohl seiner Entstehungsweise, als seinen Eigenschaften nach analog ist, verhalten. Diese Analogie wird durch folgende Entstehungsweisen bestätigt:



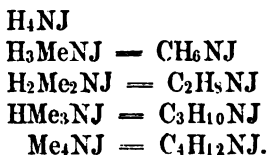
In der That wiederholen sich bei dem Methylammoniumjodür fast alle die Substitutionen, denen der Wasserstoff des Salmiak unterworfen werden kann. Der ganze Unterschied besteht nur darin, dass in dem letzteren Körper alle vier Atome Wasserstoff dieser Substitution unterworfen werden können, während derselben in dem ersteren nur drei unterliegen, obgleich hier im Ganzen sechs Atome Wasserstoff, also mehr als im Salmiak, enthalten sind.

34. So geht denn die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms sowohl aus der Zusammensetzung von CH_4 als auch aus der von CH_4O hervor. Das quadrivalente Kohlenstoffatom ist in beiden Fällen mit seiner ganzen Affinität thätig; in dem einen Falle wirkt dieselbe auf vier Atome Wasserstoff, in dem andern auf drei Atome Wasserstoff und den einem Wasserstoffatom äquivalenten Wasserrest $(\text{HO})'$, oder was dasselbe ist, auf eine Affinitätseinheit des Sauerstoffatoms, welches mit seiner zweiten Affinitätseinheit auf ein Wasserstoffatom einwirkt. Der bivalente Sauerstoff bedingt also die Complication der Moleculle des Wassers und des Methylalkohols auf eine und dieselbe Weise. Im Wasser bindet er die beiden univalenten Atome Wasserstoff, im Methylalkohol ein Atom Wasserstoff und das univalente Radical CH_3 . Ein ähnlicher Schluss ergibt sich aus der Bedeutung des Stickstoffs im Salmiak und im Methylammoniumjodür.

35. Das Vorhandensein zweier oder mehrer polyvalenter Atome in einem Molecul kann also einen solchen Grad der Complication bewirken, als er durch den Einfluss eines polyvalenten Atoms nicht erreicht werden könnte. Ausser den oben angeführten Fällen genüge es noch z. B. auf folgende hinzuweisen: das Sauerstoffatom ist in dem Methylalkohol mit H und CH_3 verbunden; es ist aber der Fall denkbar, wo dasselbe sich mit zwei Gruppen CH_3 verbindet, die alsdann in einem Molecul enthalten sein würden. In der That ist der Körper $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} =$
 $(\text{CH}_3)'\text{O}'' -$ sogenannter Methyläther — bekannt. Seine Entstehungsweise nach der Gleichung $(\text{CH}_3)'\text{O} + (\text{CH}_3)'\text{J} =$
 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{NaJ}$, das Verhalten der in ihm enthaltenen 6 Wasser-

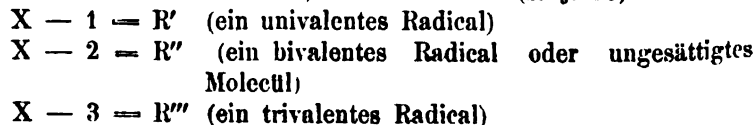
stoffatome gegen Reagentien, welches dem des Wasserstoffes des Sumpfgases ähnlich ist, und endlich sein Zerfallen in Moleküle mit *einem* Atom C, sobald die Ursache der Complication — der Sauerstoff — eliminirt wird (z. B. in der Reaction $C_2H_6O + 2HCl = 2(CH_3Cl) + H_2O$), bestätigen die Formel $(\begin{matrix} (CH_3)' \\ (CH_3)' \end{matrix}) O''$.

Der fünfwerthige Stickstoff wird natürlich einen noch höheren Grad der Complication verursachen können; so gibt er z. B. mit dem Radical $(CH_3)' = Me$, mit Wasserstoff und Jod folgende Körper:



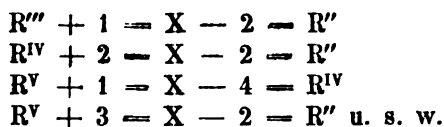
In diesen Körpern nimmt die Gesamtquantität des Wasserstoffs vom ersten bis zum letzten zu, während die Quantität solchen Wasserstoffs, welcher wie der Wasserstoff des Salmiak reagirt (direct mit N verbunden ist), abnimmt; in dem letzten, wasserstoffhaltigsten Körper endlich verhält sich aller Wasserstoff wie der Wasserstoff des Sumpfgases, und Salmiakwasserstoff ist gar nicht mehr in ihm enthalten. Sobald aus diesen Körpern die Ursache ihres Zusammenhanges (das fünfwerthig wirkende Stickstoffatom) entfernt wird, zerfallen sie in Moleküle, die nur *ein* Atom Kohlenstoff enthalten. Noch verdient bemerkt zu werden, dass die Rolle der elementaren Atome, bezüglich der Complication, gewöhnlich auch von den ihnen äquivalenten zusammengesetzten Gruppen übernommen werden kann. Jetzt wird es klar, wie einfach der Mechanismus ist, durch den sich die elementaren Atome im Molekül anhäufen, wengleich die Quantität dieser Atome sehr gröss sein kann.

36. Diese innere Gliederung der Moleküle kann leicht durch allgemeine Formeln ausgedrückt werden. Bezeichnet X verschiedene gesättigte Moleküle, 1 irgend einen in X enthaltenen Bestandtheil, der *eine* Affinitätseinheit besitzt, und R verschiedene Radicale und Reste, so erhalten wir (s. §. 30)



$X - 4 = R^{IV}$ (ein quadrivalentes Radical oder ungesättigtes Molecül) u. s. w.

Da R'' und R^{IV} für sich bestehende Körper vorstellen können, so können R''' , R^{IV} , R^V , ausser den Verbindungen $R''' + 3 = X$, $R^{IV} + 4 = X$, $R^V + 5 = X$, d. h. ausser den gesättigten Molecülen, auch noch ungesättigte Gruppen geben, die entweder als selbständige Molecüle bestehen, oder auch als Radicale zur Bildung gesättigter Molecüle beitragen können; z. B.



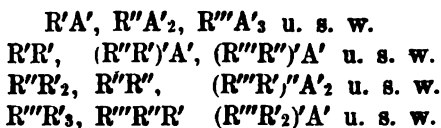
Dieser Umstand vergrössert die Mannigfaltigkeit der inneren Gliederung der Molecüle noch mehr.

Ferner können aus verschiedenen R viele neue, complicirtere unpaarvalente Gruppen erhalten werden, die für sich zwar nicht bestehen, die aber Radicale sein, d. h. in andern Molecülen auftreten können; z. B.

$(R'' + R')$	kann als B auftreten
$R'' + (R'' + R)'$	„ „ R' „
$R''' + R''$	„ „ R' „
$R''' + 2R'$	„ „ R' „
$R^{IV} + 2R'$	„ „ R'' „
$R^{IV} + R'$	„ „ R''' „
$R^{IV} + (R''' + R''')$	„ „ R''' „
$R^{IV} + 3(R''' + R'')$	„ „ R' „
$R^{IV} + (R^{IV} + [R''' + R'']')'''$	„ „ R' „ u. s. w.

Hier wird natürlich unter R keine Gruppe von bestimmter Zusammensetzung, sondern nur ein Radical von bestimmter Valenz und beliebiger Zusammensetzung verstanden.

37. Zieht man in Betracht, dass äquivalente Radicale (Reste) und elementare Atome einander in den meisten Fällen vertreten können, so sieht man ein, dass aus den verschiedenartigen, mit verschiedener Valenz begabten R fast unendlich mannigfaltige gesättigte und ungesättigte Molecüle entstehen können. Zieht man z. B. den Wasserrest HO' , der der Kürze wegen durch A' bezeichnet werden mag. in Betracht, so sieht man unter Andern die Möglichkeit der Vereinigung dieses Restes mit verschiedenen Radicalen zu folgenden Molecülen ein:



Alle diese sind gesättigte Moleküle. Ferner können noch z. B. $(R'''A')''$, $(R'''R'')'$ — d. h. ungesättigte Moleküle bestehen. Wenn statt des Wasserrests A' , oder überhaupt statt eines univalenten Atoms, wie Cl, Br, u. a. der zweiwerthige Sauerstoff oder der fünfwerthige Stickstoff mit R in Verbindung tritt, so wird die Complication noch vergrößert.

Offenbar ist das Gesetz der Moleküle sehr einfach und verständlich, wie verschiedenartig die letzteren auch sein mögen.

Chemische Structur.

38. Der Rest $(H'O)''$ besitzt *eine* freie Affinität, und diese gehört dem Atom O, während die freie Affinität des Radicals $(CH_3)'$ oder des Moleküls $(CO)''$ dem Kohlenstoff zukommt, und überhaupt gehört die freie Affinität eines ungesättigten oder unvollkommenen Moleküls einem bestimmten elementaren Atom. Wenn sich z. B. $(CH_3)'$ und $(HO)'$ verbinden, so wirkt hier $\frac{3}{4}$ der Kohlenstoffaffinität (3 Affinitätseinheiten) auf Wasserstoff, während $\frac{1}{4}$ der Kohlenstoffaffinität (1 Affinitätseinheit) auf die Hälfte (1 Affinitätseinheit) der Affinität des Sauerstoffatoms einwirkt, dessen andere Hälfte an ein Atom Wasserstoff gebunden ist. So ist man in allen Fällen bei der Wechselwirkung verschiedener Atome, Radicale und Reste, unbedingt auf *die Reihenfolge der gegenseitigen chemischen Bindung verschiedener elementarer Atome* zurückzukommen genöthigt. Das Resultat dieser Bindung ist das Bestehen eines Moleküls. Die Reihenfolge der Wechselwirkung — *die Art und Weise der gegenseitigen chemischen Bindung der elementaren Atome in einem Molekül* kann man als *chemische Structur**) der Moleküle bezeichnen, und es wird gerechtfertigt erscheinen, bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft, nur solche Formeln *rationelle* zu nen-

*) Dieselbe Reihenfolge der chemischen Bindung scheinen einige Chemiker unter der *chemischen Constitution* der Stoffe zu verstehen. Dieser letztere Ausdruck ist aber deswegen weniger bequem, weil ihm häufig verschiedene Bedeutungen zugeschrieben werden.

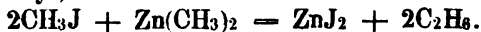
nen, welche die chemische Structur der Molecüle ausdrücken. Rationelle Formeln können entweder *ausführliche*, d. h. solche, welche den chemischen Zusammenhang aller im Molecül enthaltenen elementaren Atome versinnlichen, oder *abgekürzte* sein, die nur die Bindungsart einiger in dem Molecüle enthaltener Atome oder zusammengesetzter Gruppen andeuten.

Hieraus folgt nun wieder, dass nicht in allen Fällen äquivalente Atome oder Reste einander vertreten können, da nicht alle Atome oder Gruppen sich miteinander vereinigen können. Zu solch einer Vereinigung ist namentlich erforderlich, dass für die Elemente, welchen die freie Affinität der zu vereinigenden Radicale gehört, im vorliegenden Falle die Möglichkeit einer Vereinigung bestehe. So z. B. bindet der bivalente Sauerstoff in dem Methylalkohol $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$, das Methyl und das Wasserstoffatom, indem er sowohl auf den Kohlenstoff wie auf den Wasserstoff wirkt. Dasselbe kann der Schwefel bewirken, der eine dem Alkohol entsprechende Verbindung, Methylmercaptan $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{S}$, gibt; zweifelhaft ist es aber, ob das bivalente Zink $\text{Zn}'' = 65,5$ oder Calcium $\text{Ca}'' = 40$ das Bestehen der Molecüle $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{Zn}$, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{Ca}$ bewirken könnten, da bisher ihre Wasserstoffverbindungen unbekannt geblieben, und auch wohl kaum existenzfähig sind.

Verbindung gleichartiger Elemente unter einander.

39. Oben (§ 19) wurde das Molecül univalenter Elemente als aus zwei gleichartigen Atomen bestehend betrachtet. Zu dieser Anschauungsweise führt die Thatsache, dass die kleinste Quantität dieser Elemente, welche mit molecularen Quantitäten anderer Körper in Wechselwirkung tritt, wenigstens doppelt so gross ist, als diejenige Quantität derselben Elemente (das Atom), die in zusammengesetzten Molecülen auftreten kann. Wenn aber gleichartige univalente Atome sich unter einander verbinden können, so lässt sich dasselbe auch für polyvalente Atome erwarten; ist nun diese letzte Voraussetzung richtig, so muss die Complication der Molecüle durch zwei oder mehrere in ihnen enthaltene polyvalente Atome nicht nur dann bewirkt werden können, wenn diese Atome verschiedener Natur, sondern auch dann, wenn sie identisch sind. Diese Voraussetzung

wird, hauptsächlich für den Kohlenstoff, vollkommen durch Thatsachen bestätigt. So sind in der That unter den Verbindungen des Kohlenstoffs mit irgend einem univalenten Element (hauptsächlich mit Wasserstoff) ausser solchen Körpern, deren Molecül ein Atom Wasserstoff enthält, noch eine ganze Menge Stoffe mit complicirteren Molecülen bekannt. Die Entstehungsweise dieser Stoffe weist darauf hin, dass die Kohlenstoffatome hier mit einander verbunden sind. Wirkt z. B. Methyljodür auf Zinkmethyl, so entsteht der Kohlenwasserstoff C_2H_6 :



Offenbar verbinden in diesem Kohlenwasserstoff die Affinitätseinheiten der Kohlenstoffatome, welche einerseits auf Jod, andererseits auf Zink einwirkten, nun die Kohlenstoffatome selbst mit einander. Ueberdies stimmt die Zusammensetzung der, mehr als ein Atom Kohlenstoff enthaltenden, Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate vollständig mit dem oben über Valenz und chemische Structur Gesagten überein.

Zur Vereinigung zweier Atome mit einander sind wenigstens zwei Affinitätseinheiten erforderlich (s. § 24); ist also die Valenz des einen der sich vereinigenden Atome = a , die des andern = a_1 , so ist die grösste Valenz der aus diesen zwei Atomen bestehenden Gruppe = $(a + a_1) - 2$. Bei der Wechselwirkung zweier Kohlenstoffatome ist $a = 4$ und $a_1 = 4$, folglich ist $(a + a_1) - 2 = 6$; die Valenz drei vereinigter Kohlenstoffatome ist = $(4 + 4 + 4) - (2 + 2) = 8$, für vier Atome ist sie $16 - 6 = 10$ und überhaupt kann das Maximum der Valenz einer aus n Atomen Kohlenstoff bestehenden Gruppe durch die allgemeine Formel

$$4n - (n - 1) \cdot 2 = 2n + 2$$

ausgedrückt werden. Diese Formel zeigt, dass n Atome Kohlenstoff, die zu einer Gruppe vereinigt sind, zur Bildung eines gesättigten Molecüls, noch $2n + 2$ Atome eines univalenten Elements, z. B. Wasserstoff, binden können.

In der That existirt eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren Zusammensetzung durch die Molecularformel C_nH_{2n+2} ausgedrückt wird.

Ferner findet das, was oben von einem Kohlenstoffatom, und überhaupt von polyvalenten Atomen, bezüglich der Bildung ungesättigter Molecüle gesagt worden, auch bei diesen complicirteren Körpern Anwendung; so kennt man von den

ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine Reihe $(C_nH_{2n})''$ und andere, z. B. $(C_nH_{2n-2})''$, die noch weiter von dem Sättigungspunkt entfernt sind.

Homologie. Homologe, heterologe und isologe Reihen.

40. Offenbar wird in einer solchen Reihe, deren Glieder allmählig complicirter werden, (für das erste Glied ist $n = 1$, für das zweite $n = 2$, für das dritte $n = 3$ u. s. w), sich jedes Glied um CH_2 von dem vorhergehenden und nachfolgenden unterscheiden. Allgemein wird der Unterschied in der Zusammensetzung zweier Glieder *einer* Reihe $m(CH_2)$ sein, wo $m =$ der Anzahl der Zwischenräume zwischen den Gliedern, oder, was dasselbe ist, der Uebergangsglieder $+ 1$ ist. Die Glieder einer solchen Reihe unterscheiden sich durch eine grössere oder geringere Anzahl mit einander vereinigter Kohlenstoffatome, während aller Wasserstoff an den Kohlenstoff gebunden ist. Daher ist es sehr natürlich, dass die Glieder einer und derselben Reihe gleichen chemischen Character und gleiches Verhalten gegen verschiedene Reagentien äussern, — dass sie unter einander chemisch analog sind. Die Glieder einer und derselben Reihe erleiden gewöhnlich, bei Einwirkung eines Reagens, in der That gleiche Umwandlungen, und die durch solche Umwandlungen entstandenen Körper sind ihrem chemischen Character und ihrer chemischen Structur nach wieder analog unter einander, während sie sich nach ihrer Zusammensetzung um CH_2 , gerade wie die Körper, aus denen sie entstanden, unterscheiden. So z. B.

Kohlenwasserstoffe	Chlortüre	Alkohole
CH_4 gibt	CH_3Cl	und CH_3,HO u. a.
C_2H_6 „	C_2H_5Cl	„ C_2H_5,HO „
C_3H_8 „	C_3H_7Cl	„ C_3H_7,HO „
C_nH_{n+2} „	$C_nH_{n+1}Cl$	„ C_nH_{n+1},HO „

Körper, die sich von einander durch $m(CH_2)$ unterscheiden und von gleichem chemischen Character sind, heissen *homologe* Körper oder *Homologa*, und die durch dieselben gebildeten Reihen, bestehend aus Gliedern mit zunehmendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, werden *homologe* Reihen genannt. Körper von gleichem Sättigungsgrad, welche Reste eines und desselben Kohlenwasserstoffs enthalten, bilden die sogenannten *heterologen* oder *genetischen* Reihen. In den angeführten Bei-

spielen stellen die verticalen Reihen homologe, und die horizontalen — heterologe oder genetische Reihen vor.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe können gewöhnlich denselben Umwandlungen wie die gesättigten unterworfen werden und somit neue homologe Reihen bilden, deren Glieder sich von den entsprechenden (gleiche Quantität Kohlenstoff enthaltenden) gesättigten Moleculen durch einen geringeren Wasserstoffgehalt unterscheiden. Auf diese Weise entstehen die *isologen* Reihen, deren Glieder von gleichem chemischen Character und gleichem Kohlenstoffgehalt sind, aber eine sich allmählig vermindernde Quantität Wasserstoff enthalten.

Zum Beispiel:

Hydrocarbüre	Alkohole
$C_nH_{2n} + 2$	$C_nH_{2n} + 1,HO$
C_nH_{2n}	$C_nH_{2n} - 1,HO$
$C_nH_{2n} - 2$	$C_nH_{2n} - 3,HO$
$C_nH_{2n} - 4$	$C_nH_{2n} - 5,HO$

u. s. w.

Es ist klar, dass die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich unter einander zu vereinigen, welcher Eigenschaft die Homologie ihren Ursprung verdankt, die Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen bedeutend vergrößert. Diese Fähigkeit, wenn auch in einem hohen Grade dem Kohlenstoff eigen, kommt ihm jedoch nicht allein zu. Es ist z. B. nicht unwahrscheinlich, dass die Mannigfaltigkeit der Silicate unter anderm durch die Fähigkeit der Siliciumatome, sich, wie die Atome des Kohlenstoffs, mit einander zu vereinigen, bedingt wird.

41. Zwei Affinitätseinheiten bilden das Minimum der zur Vereinigung zweier Atome erforderlichen chemischen Kraft, zwei polyvalente Atome können jedoch auch durch eine größere Anzahl Affinitätseinheiten mit einander verbunden sein. Zu solch einem Schluss führt die Erforschung der Eigenschaften einiger ungesättigter Moleculle. Von den drei Kohlenwasserstoffen C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 ist das erste ein gesättigtes Molecul, während von den beiden übrigen, wenn in ihnen die Vereinigungsweise der Kohlenstoffatome dieselbe ist wie in dem ersten, das eine zwei ($C_2^{VI}H_4$), das andere vier ($C_2^{VI}H_2$)^{IV} freie Affinitäten besitzen muss. In der That kann der erstere dieser beiden Körper sich leicht mit zwei, der letztere mit vier univalenten Atomen vereinigen, und somit in gesättigte Mole-

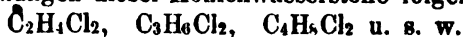
cüle übergehen. Hieraus wird also die Voraussetzung — dass in allen diesen Fällen die zwei Kohlenstoffatome *nur* durch zwei Affinitätseinheiten verbunden sind — wahrscheinlich. Der gesättigte Kohlenwasserstoff, welcher C_6 enthält, ist C_6H_{14} ; es ist auch ein ihm isologer (ungesättigter) Körper C_6H_{12} bekannt, der sich leicht mit zwei univalenten Atomen vereinigt. Ausserdem ist aber noch ein ferneres Isologon — der Kohlenwasserstoff C_6H_6 (Benzol) bekannt, dessen Molecül, wenn die Kohlenstoffatome in ihm auf dieselbe Weise wie in dem gesättigten unter sich vereinigt sind, acht freie Affinitäten besitzen müsste. Benzol verbindet sich auch wirklich direct mit univalenten Atomen, z. B. mit Chlor, gibt aber nicht, wie sich erwarten liesse, den Körper $C_6H_6Cl_2$, sondern den Körper $C_6H_4Cl_2$. Dieser letztere könnte zwar zwei freie Affinitäten besitzen, in der Wirklichkeit ist er aber zu einer ferneren directen Vereinigung unfähig, und überhaupt sind die Derivate des Hydrocarbürs C_6H_6 viel mehr zu Substitutionen als zu Vereinigungen geneigt: sie gehen nicht so leicht in die Derivate des gesättigten Molecüls C_6H_{14} über, wie z. B. die Derivate des ungesättigten Kohlenwasserstoffs C_3H_6 in die Derivate des gesättigten Kohlenwasserstoffs C_3H_8 übergehen. Alles dieses lässt annehmen, dass in dem ungesättigten Molecüle C_6H_6 und seinen Derivaten wenigstens einige Kohlenstoffatome durch eine grössere Anzahl Affinitätseinheiten mit einander verbunden sind, als in dem Kohlenwasserstoff C_6H_{14} , und dass hier dazu nicht 10, wie in diesem letzteren, sondern wenigstens 12 Affinitäten wirksam sind, — dass also nur 6 Affinitätseinheiten (C_6H_6)^{VI} statt acht frei bleiben.

Aehnliches findet auch bei vielen andern Stoffen statt.

Polymeric.

42. Die Fähigkeit der polyvalenten (verschiedener oder gleichartiger) Atome sich unter einander zu vereinigen und somit eine Complication der Molecüle zu verursachen, ermöglicht das Bestehen von Körpern, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung wesentlich von einander verschieden sind. So ist z. B. in allen Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n} - n(CH_2)$ das Verhältniss der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen dasselbe (auf jedes Atom Kohlenstoff kommen 2 Atome Wasserstoff; auf 12 Gwth. Kohlenstoff —

2 Gwth. Wasserstoff), die Grösse der Molecüle dieser Kohlenwasserstoffe aber ist sehr verschieden, und kann durch die Formeln C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 u. s. w. ausgedrückt werden. Hieraus kann man schon auf ihre physikalischen Eigenschaften, besonders auf ihre Dampfdichte, und auf die Zusammensetzung ihrer Haloidverbindungen schliessen. In der That haben z. B. Chlorverbindungen dieser Kohlenwasserstoffe folgende Formeln:



Zugleich ist das specifische Gewicht des gasförmigen Kohlenwasserstoffs C_3H_6 (Propylen) um $\frac{1}{3}$ grösser als das specifische Gewicht des Aethylens (C_2H_4), das specifische Gewicht des gasförmigen Kohlenwasserstoffs C_4H_8 (Butylens) doppelt so gross als das des Aethylens u. s. w. Mit einem Wort, diese Stoffe bilden eine Reihe von Molecülen, in der das nächstfolgende stets complicirter ist als das vorhergehende, obgleich in allen das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff dasselbe ist. Ein solcher Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Körper heisst *Polymerie*; C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_nH_{2n} werden *polymere* Körper oder *Polymere* genannt.

Isomerie und Metamerie im Allgemeinen. Verschiedenartigkeit der Radicale.

43. Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung, deren Molecüle gleiche Grösse besitzen, können dessen ungeachtet nach ihren Eigenschaften verschieden sein. Diese Erscheinung ist unter den Namen *Isomerie* und *Metamerie* bekannt, und die Körper, bei denen sie auftritt, werden *isomere* und *metamere* Körper (Isomere, Metamere) genannt. Unter *Metamerie* versteht man gewöhnlich einen sich leichter herausstellenden Unterschied; häufig jedoch werden diese beiden Ausdrücke verwechselt.

Isomerie und Metamerie werden durch einen grösseren oder geringeren Unterschied in der chemischen Structur bedingt. Dasselbe drückt man aus, indem man sagt, dass die Verschiedenartigkeit der Eigenschaften der eine gleiche procentische Zusammensetzung besitzenden Körper von der Verschiedenheit der Radicale, oder von der Verschiedenheit der näheren Bestandtheile, abhängt. Selbstverständlich ist es, dass zwei Molecüle von gleicher Grösse und Zusammensetzung, aber von ungleicher chemischer Structur, d. h. solche zwei Molecüle, in

denen die Reihenfolge der chemischen Bindung der Atome verschieden ist, bei gewissen Reactionen Radicale und Reste von verschiedener Zusammensetzung geben müssen, und dass die Umwandlung, die das Molecül erleiden muss, um diese Verschiedenheit der Radicale zu äussern, um so weniger tiefgreifend zu sein braucht, je grösser der Unterschied in der chemischen Structur ist.

Aus dem oben (§ 31) Gesagten geht hervor, dass ein und dasselbe Molecül, je nach der Reaction, der es unterworfen wird, sehr verschiedene Radicale (Reste) geben kann, und diese Mannigfaltigkeit der Reste kann um so grösser sein, je complicirter das Molecül war. — Andererseits je weniger Bestandtheile aus dem Körper ausgeschieden wurden, desto complicirter bleibt das Radical, und desto mehr nähert es sich seiner Zusammensetzung nach dem Körper, aus dem es entstand. Daher kann man unter zwei Radicalen, Resten eines und desselben Molecüls, in Bezug auf dieses Molecül ein *näheres* und ein *entfernteres* Radical unterscheiden. Diese häufig gebrauchte Bezeichnung schliesst offenbar nur dann einen bestimmten Begriff ein, wenn blos von zwei Resten eines und desselben Molecüls die Rede ist. Ferner ist einleuchtend, dass ein Radical um so einfacher sein wird, je entfernter es ist. Radicale, die aus direct mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen und aus an sie mit ihrem ganzen Affinitätsquantum gebundenen Atomen anderer Elemente bestehen, können durch den Namen *einfache* Radicale von den übrigen unterschieden werden. Die *einfachsten* und zugleich die entferntesten Radicale sind die Gruppen, welche nur *ein* Kohlenstoffatom und direct mit diesem verbundene, aber nicht seine ganze Affinität sättigende Atome anderer Elemente enthalten.

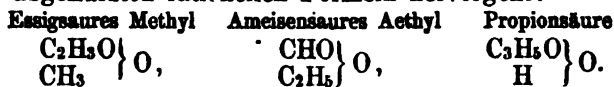
Offenbar können auf diese Weise bei chemischen Umwandlungen zweier isomerer oder metamerer Molecüle, je nach dem Grade ihrer Verschiedenheit, nähere Radicale von gleicher empirischer und entferntere von verschiedener Zusammensetzung auftreten. Ebenso ist einleuchtend, dass wenn bei gewissen, mehr oder weniger bedeutenden Umwandlungen zweier isomerer Molecüle die empirische Zusammensetzung der aus ihnen entstandenen Radicale, sowohl der näheren als der entfernteren, gleich ist, so werden dessen ungeachtet die Radicale, die durch noch tiefer greifende Umwandlungen entstehen, oder

endlich, die entferntesten (einfachsten) Radicale doch verschieden sein.

Unterschied zwischen Isomerie und Metamerie.

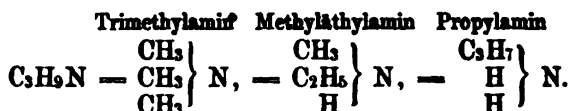
44. Aus dem Gesagten lässt sich der Zusammenhang, welcher zwischen der Verschiedenheit der Radicale und der Isomerie oder Metamerie besteht, erkennen; ferner sieht man, dass der Begriff von Isomerie oder Metamerie sich leicht auf den einfacheren und bestimmteren Begriff von der Verschiedenartigkeit der chemischen Structur zurückführen lässt.

Nimmt man diesen letzteren Begriff als leitendes Princip an, so bemerkt man bald, wie überaus mannigfaltig die Verschiedenartigkeit der Molecüle von gleicher Grösse und gleicher procentischer Zusammensetzung sein kann, und dennoch wird es möglich, bezüglich der Kohlenstoffverbindungen, sowohl der „*Isomerie*“ wie der „*Metamerie*“ eine bestimmte Bedeutung zuzuschreiben. Bezeichnet man die mit einander chemisch unmittelbar zusammenhängenden Kohlenstoffatome als *Kohlenstoffkern*, so kann man der *Metamerie* und der *Isomerie* folgende Definition (Markownikoff) geben: *metamer* sind Molecüle, welche der *Quantität des Kohlenstoffs nach verschiedene oder mit ungleichen Aequivalenten verbundene Kohlenstoffkerne einschliessen*; *isomer**) sind jene empirisch gleich zusammengesetzten Molecüle, deren *Kohlenstoffkern oder einzelne Kohlenstoffkerne dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten und mit derselben Anzahl gleicher Aequivalente (Affinitätseinheiten) anderer Elemente vereinigt sind, welche letzteren aber gegen die einzelnen Kohlenstoffatome eines jeden Kohlenstoffkerns verschieden vertheilt sind*. Metamer sind z. B. essigsaures Methyl, Ameisensaures Aethyl und Propionsäure. Die empirische Formel aller dieser Körper ist $C_3H_6O_2$, die Vertheilung der Kohlenstoffatome in ihnen ist aber verschieden, wie dieses schon aus ihren abgekürzten rationellen Formeln hervorgeht:



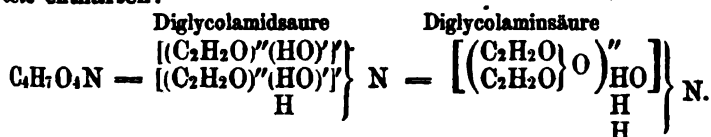
Ein ähnliches Beispiel bieten folgende Analoga des Ammoniak dar:

*) Anstatt des Ausdruckes „isomer“ wird zuweilen in dem hier ausgesprochenen Sinne der Ausdruck „absolut isomer“ gebraucht.



Alle diese Körper enthalten verschiedene einfache Radicale. Essigsäures Methyl und Ameisensäures Aethyl sind beide neutrale flüchtige Flüssigkeiten; bei Zersetzung durch Alkali gibt aber das erstere ein essigsäures Salz und Methylalkohol, das letztere Aethylalkohol (Weingeist) und ein Ameisensäures Salz; die Propionsäure ist eine ölartige Flüssigkeit, weit weniger flüchtig als die beiden vorigen, und reagirt stark sauer. Trimethylamin, Methyläthylamin und Propylamin sind zwar alle drei flüssig und reagiren alkalisch, haben aber verschiedene Flüchtigkeitsgrade; das erste enthält keinen Wasserstoff, der mit dem Stickstoff verbunden wäre (Ammoniakwasserstoff), und sich durch Radicale ersetzen liesse, das zweite enthält *ein* solches Atom, das dritte zwei Atome.

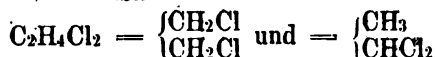
Einen weniger augenscheinlichen Fall der Metamerie bieten z. B. Säuren, welche dieselben, aber verschieden zusammenhängende, bivalente einfache Radicale, Wasserreste und Ammoniakreste enthalten:



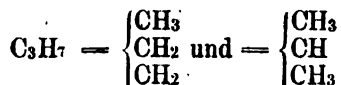
Die erste Formel enthält zwei Wasserreste und nur *ein* mit dem Stickstoff verbundenes Atom Wasserstoff, während die zweite *einen* Wasserrest und zwei mit dem Stickstoff verbundene Atome Wasserstoff enthält. Die zwei einfachen Radicale ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$) sind in beiden Formeln dieselben, nur wird die mittelbare Vereinigung der Kohlenstoffgruppen C_2 und C_2 , die diesen Radicalen angehören, im ersten Falle durch den trivalenten Stickstoff, im zweiten durch den bivalenten Sauerstoff bedingt.

Einen Fall der *Isomerie* bieten Chloräthylen und Chloräthylen, die beide die Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ haben. In beiden sind die Kohlenstoffatome gleich unmittelbar mit einander verbunden, es gibt aber Gründe für die Annahme, dass die Atome Wasserstoff und Chlor, in Bezug auf die Kohlenstoffatome, hier verschieden gruppirt sind, und dass diese Gruppierung aller Wahr-

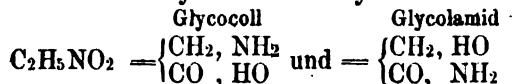
scheinlichkeit nach in dem ersten Falle symmetrisch, im zweiten unsymmetrisch ist.



Eine ähnliche Verschiedenheit in der chemischen Structur erklärt die Isomerie der Propylalkohole $\begin{matrix} C_3H_7 \\ | \\ H \end{matrix} \text{ O}$. In dem Radical Propyl (C_3H_7), welches in beiden Fällen mit dem Wasserrest vereinigt ist, kann die Vertheilung des Wasserstoffs in Bezug auf den Kohlenstoff eine zweifache sein:



Isomer sind auch Glycocol und Glycolamid:



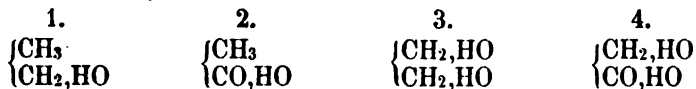
Der Zusammenhang der Kohlenstoffatome unter einander, und die Gruppierung der mit dem Kohlenstoff verbundenen 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff sind in beiden Fällen gleich; auch die Reste NH_2 und HO sind dieselben, weil diese Reste in Bezug auf die einzelnen Kohlenstoffatome des Kohlenstoffkerns verschieden gestellt sind; in dem ersten Körper ist mit dem oxydirten Kohlenstoffatom (CO) der Rest HO und in dem zweiten — der Rest NH_2 verbunden.

45. Isomerie und Metamerie — die Verschiedenartigkeit solcher Stoffe, die eine gleiche Quantität gleichartiger, aber verschieden gruppierter elementarer Atome enthalten — hängt offenbar von dem gegenseitigen Einflusse (§ 33) ab, welchen die Atome auf ihr chemisches Verhalten zu einander ausüben. Die Eigenschaften zeigen in der That deutlich, dass jedes Element einen bestimmten Einfluss auf das chemische Verhalten der mit ihm vereinigten Elemente ausübt — und umgekehrt — selbst ihrem Einfluss unterworfen ist. In Verbindungen, wo ein Element mit analogen Körpern verbunden ist, ist sein Verhalten analog. So verhält sich der Wasserstoff des Wassers und der der Haloidwasserstoffsäuren zu Reagentien verschieden, während sein Verhalten in allen Haloidwasserstoffsäuren, wenn auch nicht ganz gleich, so doch ähnlich ist; zugleich äussert auch ein jedes Haloid, je nachdem es mit Wasserstoff, Sauer-

stoff u. s. w. verbunden ist, ein eigenthümliches Verhalten gegen verschiedene andere Stoffe.

Einfluss der mittelbar vereinigten Atome.

Ein solches gegenseitiges Beeinflussen der sich vereinigenden Elemente bestimmt bis zu einem gewissen Grade den chemischen Character eines zusammengesetzten Körpers, und natürlich wird ein solcher Einfluss sich auch dann geltend machen, wenn sich ein elementares polyvalentes Atom direct mit zwei oder drei verschiedenen andern Elementen vereinigt. Andererseits aber treten Radicale und Reste gerade wie Elemente in Verbindungen, und nun taucht die Frage auf, ob und in welchem Grade sie diesem Einfluss unterworfen sein werden? Offenbar lässt sich diese Frage auf eine andere zurückführen: unterliegen wohl elementare Atome dem Einfluss anderer elementarer Atome, die zwar nicht unmittelbar mit ihnen vereinigt sind, sich aber in demselben Molecul befinden? In der That drückt man, wenn man sagt, dass der Character des Wasserrestes im Aetzkali durch den Einfluss des Kaliumatoms bedingt wird, damit aus, dass der Einfluss des Kaliums sich nicht nur auf den Sauerstoff, mit dem es unmittelbar zusammenhängt, sondern auch auf den Wasserstoff, mit dem es mittelbar durch das bivalente Sauerstoffatom verbunden ist, erstreckt. Eine Menge von Thatsachen bestätigen die Annahme der gegenseitigen Beeinflussung solcher Atome, die nicht unmittelbar mit einander vereinigt sind, und unter den Kohlenstoffverbindungen bietet der Einfluss des mit Kohlenstoff vereinigten Sauerstoffes auf den Character des Wasserstoffs im Wasserreste, der mit demselben Kohlenstoff vereinigt ist, eines der lehrreichsten Beispiele. Zwei mit einander vereinigte Kohlenstoffatome $\left\{ \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \right.$ bilden unter andern folgende Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserresten:



Das Verhalten des Wasserstoffs des Wasserrestes ist im 1. (Aethylalkohol) und im 2. Körper (Essigsäure) verschieden: im ersten wird er nur bei Einwirkung reiner Alkalimetalle durch dieselben substituirt, im zweiten auch durch die Einwirkung ihrer

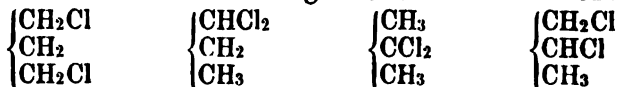
Oxyde. In dem 3. Körper (Aethylglycol) verhält sich der Wasser der beiden Wasserreste gerade wie der des Aethylalkohols; ebenso verhält sich auch der Wasserstoff in dem *einen* Wasserreste des 4. Körpers (Glycolsäure), während sich der Wasserstoff des andern Wasserrests gegen Reagentien wie der Wasserstoff des Wasserrests in der Essigsäure verhält.

Fernere Folgen des erörterten Begriffs von der Isomerie.

46. Die Isomerie und Metamerie lassen sich also ungezwungen erklären, und durch das oben Gesagte wird man in den Stand gesetzt, bis zu einem gewissen Grade sowohl die Zahl der Isomere und Metamere, die einer gewissen empirischen Formel entsprechen, als auch die grössere oder geringere Verschiedenartigkeit ihrer Eigenschaften a priori zu bestimmen. Offenbar werden complicirtere Formeln auch eine grössere Anzahl Isomere darbieten. $C_2H_4Cl_2$ hat z. B. zwei Isomere:

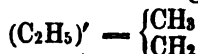


während man von seinem Homologon $C_3H_6Cl_2$ vier erwarten kann:

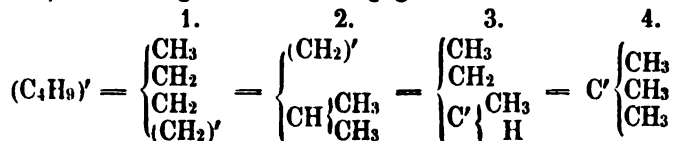


Zugleich ist einleuchtend, dass sich der erste der angeführten vier Isomere durch seine chemische Structur weit mehr von dem dritten als von dem vierten unterscheidet.

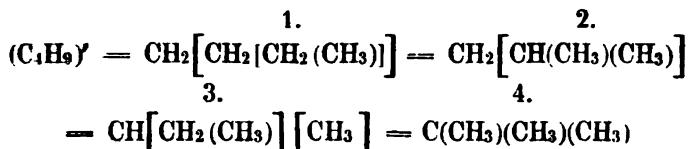
Ferner sieht man, dass z. B. Weingeist $C_2H_5(HO)$ keine Isomere haben kann, da für sein Radical — Aethyl $(C_2H_5)'$ — nur *eine* Art chemischer Structur möglich ist:



Für das nächstfolgende Homologon — das Radical Propyl $(C_3H_7)'$ — sind, wie oben (§ 44) gezeigt wurde, zwei verschiedene chemische Structuren denkbar, und das complicirtere Homologon Butyl $(C_4H_9)'$ kann wahrscheinlich vier Isomere aufweisen, denen folgende Formeln gegeben werden können:



oder:



In allen diesen Fällen sind die Kohlenstoffatome unmittelbar mit einander vereinigt, während die Vertheilung der Wasserstoffatome unter den Kohlenstoffatomen mehr oder weniger verschieden ist.*) — A priori lässt sich also das Vorhandensein zweier isomerer Propyl- und vier isomerer Butylalkohole erwarten.

Dem Versuch bleibt die Entscheidung überlassen, ob wirklich alle durch die Theorie für das Molecul dieser oder jener empirischen Zusammensetzung aufgestellten Isomere möglich sind, und welche Abweichungen in den Eigenschaften bestimmten Unterschieden in der chemischen Structur entsprechen. — Es ist leicht möglich, dass einige Isomere in Wirklichkeit nicht bestehen, — dass die ihnen entsprechende Vertheilung der Atome kein dauerhaftes Gleichgewicht bietet, dass daher unter Umständen, die zu ihrer Bildung erforderlich sind, durch Umsetzung der Atome andere, ihnen verwandte Körper entstehen.

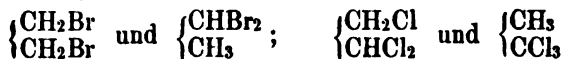
47. Andererseits lässt sich noch nicht mit Sicherheit behaupten, dass das oben angeführte Princip zur Erklärung der Isomerie in allen Fällen ausreichend sei. Es giebt Körper, deren Zusammensetzung eine Verschiedenartigkeit in der chemischen Structur unmöglich macht, während einige Beobachtungen auch hier auf die Existenz von Isomeren hinzuweisen scheinen. Diese Beobachtungen sind übrigens noch unzulänglich, und die hierher gehörigen Thatsachen können nicht für authentisch gelten.

Es lassen z. B. einige Beobachtungen für jede der beiden Formeln $C_2H_4Br_2$ und $C_2H_3Cl_3$ drei Isomere vermuthen. — Es

*) Häufig findet man die Formeln, welche die chemische Structur der theoretisch möglichen Isomere ausdrücken, am leichtesten dadurch, dass man annimmt, die zusammengesetztere Gruppe entstehe aus ihrem einfacheren Homologen durch Austausch von Wasserstoff gegen einfache Radicale. Die zweite Formelreihe z. B. stellt das Butyl als Methyl (CH_3) dar, in welchem der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Methyl, dessen Wasserstoff abermals durch dasselbe Methyl vertreten sein kann, substituirt ist,

Das Zeichen ' in der ersten Reihe der angeführten Formeln deutet an, welchem Atome C die freie Affinität in dem Radicale zukommt.

sind aber für jede dieser Formeln nur zwei Fälle chemischer Structur denkbar:



Um ähnliche Fälle der Isomerie, wenn sie bestätigt werden sollten, zu erklären, muss man den vier Affinitätseinheiten, die einem Kohlenstoffatom zukommen, oder überhaupt den einzelnen Affinitätseinheiten polyvalenter Atome, verschiedene Wirkungsweise zuschreiben. Die Isomerie der Körper $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ würde dann auch davon abhängig sein können, dass gewisse Chlor- oder Bromatome in dem einen Fall mittelst gewisser — in dem andern mittelst anderer Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs gehalten werden. Fast ganz unbeantwortet bleibt endlich noch die Frage, ob jene Isomerie, welche sich hauptsächlich in der Verschiedenheit der optischen Eigenschaften (Circularpolarisation) kund gibt, durch chemische Isomerie-Verschiedenheit der chemischen Structur erklärt werden kann, oder ob sie eine besondere Art der Isomerie ist, die man alsdann *physikalische Isomerie* nennen könnte.

47a. Wäre die Verschiedenartigkeit der Affinitätseinheiten der polyvalenten Atome bewiesen, so bliebe dann noch experimentell die Frage zu beantworten, ob diese Verschiedenartigkeit eine beständige, unveränderliche, oder eine temporäre, veränderliche, nur unter gewissen Bedingungen bestehende ist.

Wahre Bedeutung der Theorien in der Chemie.

48. Hiermit beschliessen wir die Darlegung der allgemeinen Begriffe, welche dem gegenwärtigen Standpunkt der Chemie entsprechen und welche heut zu Tage hauptsächlich den theoretischen Theil derselben bilden. Um Fehler und Illusionen zu vermeiden, muss die wahre Bedeutung dieser theoretischen Begriffe erläutert werden. Eine Theorie in dem Sinne, wie z. B. die Theorie des Lichtes in der Physik, besitzt die Chemie nicht: sie ist noch fern von jener Vollkommenheit, die so weit geht, dass sie auf mathematischem Wege von einer Hypothese auf Thatsachen, als auf nothwendige Folgen zu schliessen erlaubt, wobei dann durch vollständige Uebereinstimmung zwischen Thatsachen und vorausgefassten Schlüssen die ursprüngliche Grundhypothese erst zur unumstösslichen Wahrheit erhoben wird. Alle soge-

nannten Theorien in der Chemie sind nur Verallgemeinerungen gewisser Kreise empirischen Wissens. So auch der Begriff von der Valenz; da er sich aber später als die andern Anschauungen entwickelt hat und auf einem umfangreicheren Wissen basirt, so umfasst er auch ein grösseres Feld von Thatsachen.

Die grössere oder geringere Beschränktheit der chemischen Theorien leuchtet schon daraus hervor, dass sie sich immer nur auf gewisse, sogenannte chemische Eigenschaften beziehen und die übrigen Erscheinungen derselben fast ganz unberührt lassen, während doch alle Eigenschaften der Stoffe unstreitig in einem ursächlichen Zusammenhange stehen — alle von den durch das Wesen der Materie bedingten Grundeigenschaften abhängen, deren allseitige Erforschung der Zweck aller Zweige der Naturkunde ist. Die Eigenschaften eines zusammengesetzten Körpers werden ohne Zweifel sowohl durch dessen Entstehungsweise, als auch durch alle Eigenschaften seiner Bestandtheile bedingt; dieser Grad der Allgemeinheit in der Ursächlichkeit ist aber einstweilen noch unzugänglich, und die Wissenschaft ist gezwungen, gewisse Begriffe, gewisse Verallgemeinerungen als Wegweiser zum weitem Vorschreiten zu benutzen. Auf dem eingeschlagenen Wege dringt sie so lange vor, bis die wachsende Menge empirischen Wissens ein neues leitendes Princip schafft, — eine neue Anschauung hervorruft, die einen grösseren Kreis von Erscheinungen umfasst. In diesem Sinne fasst die Chemie die Valenz und ihre Folgen auf, und statt des allgemeinen, jetzt aber noch unerreichbaren Gesetzes, nach welchem die Natur eines zusammengesetzten Stoffes durch Natur, Quantität und Wechselbeziehung seiner Bestandtheile bedingt wird, kann sie folgende Regel hinstellen: *die chemische Natur eines zusammengesetzten Körpers wird durch die Natur und Quantität der elementaren Bestandtheile desselben und durch die chemische Structur seiner Moleküle bedingt.*

Diese Regel ist zwar zu wenig umfassend, liegt aber dafür im Bereich des Versuchs, und die fernere Entwicklung thatsächlichen Wissens wird zeigen, inwiefern sie richtig und nützlich ist.

Der Zusammenhang zwischen Chemismus, Wärme, Licht und anderen an der Materie auftretenden Erscheinungen ist augenscheinlich: dass Licht Bewegung ist, ist eine Hypothese,

die sich bereits zu einer fast unumstößlichen Wahrheit emporgeschwungen hat, dass Wärme Bewegung ist, ist seit dem Auftreten der mechanischen Wärmetheorie mehr als wahrscheinlich, und vielleicht irrt man sich nicht, wenn man alle Erscheinungen des Chemismus Bewegung nennt. Wenn die Zeit gekommen sein wird, wo der ursächliche Zusammenhang aller Arten dieser Bewegung erklärt wird, so werden die Erscheinungen des Chemismus ihre mechanische Theorie erhalten, — eine Theorie im strengsten Sinne des Worts, die, nachdem sie ihren Platz als bestimmter Theil eines wohlgestalteten Ganzen in der Wissenschaft eingenommen hat, gerade wie die übrigen Theile — die Theorien der Bewegungen anderer Art, — der mathematischen Analyse unterliegen wird.

Unzulänglichkeit der jetzigen theoretischen Anschauungen.

49. Es gibt Beispiele genug, dass ein allzu einseitiges Anwenden von bestimmten Anschauungen — ein eigensinniges Halten an ihnen — der Entwicklung der Wissenschaft hinderlich war. Für den Fortschritt ist es ohne Zweifel weit förderlicher, wenn der Theorie keine umfassendere Bedeutung beigelegt wird, als ihr in der That zukommt. Daher ist es nützlich und sogar nothwendig, die Unzulänglichkeit gewisser Verallgemeinerungen nicht ausser Acht zu lassen, ohne darum ihnen ihren Werth abzusprechen oder sie als leitendes Princip zu verwerfen. — Bei dem jetzigen Stande des empirischen Theils der Chemie ist es nicht schwer, auf Beispiele für eine solche Unzulänglichkeit der in dem Vorigen erörterten theoretischen Anschauungen hinzuweisen.

Der Begriff von der chemischen Structur entspringt direct aus dem Begriffe von der Valenz, und dieser letztere beruht auf dem Begriffe von dem chemischen Molecul, mit dem das Volumgesetz eng verbunden ist. Eine jede dieser Verallgemeinerungen hat ihre schwachen Seiten, — für jede lassen sich Fälle finden, die einstweilen noch unerklärbare Ausnahmen bilden. So ist z. B. der ungesättigte Kohlenwasserstoff CH_2 , welcher dem Kohlenoxyd entsprechen würde, unbekannt; ebenso unbekannt sind die Körper CHCl und CH_2O , welche Chlorkohlenoxyd COCl_2 u. a. entsprechen. Nach allen jetzt angestellten Versuchen ist selbst die Möglichkeit ihres Bestehens äusserst zweifelhaft, während ihre Zusammensetzung

scheinbar mit der Quadrivalenz des Kohlenstoffatoms vollkommen übereinstimmen würde. — Ferner erscheinen z. B. Chlor, Brom, Jod in der bei Weitem grösseren Mehrzahl ihrer Verbindungen gleich dem Wasserstoff univalent, aber Chlor vereinigt sich mit Jod nicht nur in dem Verhältniss JCl , sondern auch in dem Verhältniss JCl_3 . Der unpaarvalente Stickstoff gibt mit Sauerstoff eine Verbindung NO (Stickstoffoxyd), welche mit dieser Formel zwar dem Volumgesetz entspricht, aber in directem Widerspruch mit dem Begriff von der unpaarigen Valenz des Stickstoffs steht. Einige Körper (Salmiak, Cyanammonium u. a.) nehmen in Gasgestalt nicht zwei, sondern vier Volumina ein. Diese Anomalie erklärt man gewöhnlich dadurch, dass bei erhöhter Temperatur *ein* Molecül in zwei zerfällt, die sich beim Erkalten wieder vereinigen und den ursprünglichen Körper bilden. — Ein solches Zerfallen ist in der That für einige Stoffe bewiesen, für andere jedoch erscheint es nach angestellten Versuchen mehr als zweifelhaft.

Solcher Beispiele gibt es noch viele, doch werden auch die angeführten genügen, um vor einem blinden Vertrauen auf die jetzigen Theorien der Chemie zu warnen, wenn sie über die Grenzen der Thatsachen, denen sie entsprungen sind, hinaus übertragen werden. Ein solches Vertrauen wäre ebenso gefährlich, wie ein gänzlich Verwerfen der Theorien unklug wäre. Liesse man sich unvorsichtig durch sie leiten, so könnte man leicht den rechten Weg verfehlen; ohne sie jedoch müsste man im Finstern nach dem Ziele tapen.

Entwicklungsphasen der theoretischen Chemie.

Dualismus.

50. Wie bereits erwähnt (§ 7) begann die Entwicklung der organischen Chemie erst dann, als die Chemie der mineralischen Stoffe schon eine wissenschaftliche Form angenommen und ihre eigenen Theorien ausgearbeitet hatte. Den der mineralischen Chemie entlehnten Thatsachen zu Folge war es natürlich, die zusammengesetzten Körper als binäre Verbindungen zu betrachten: unzersetzbare Stoffe — Elemente verbinden sich mit einander, die entstandenen Verbindungen besitzen die Fähigkeit complicirtere Stoffe zu bilden, wenn sie entweder unter einander oder mit Elementen in Wechselwirkung treten; diese zusammengesetzten Stoffe enthalten alsdann drei oder vier elementare Bestandtheile u. s. w. Dem zu Folge theilte man die chemischen Verbindungen, je nachdem sie mehr oder weniger complicirt sind, in Verbindungen 1., 2., 3. Ordnung, und betrachtete jeden mineralischen Körper als aus *zwei* einfachen oder zusammengesetzten Bestandtheilen bestehend. Im letzteren Falle wurde ein zusammengesetzter Körper, der einem complicirteren Stoffe als Bestandtheil dient, als in diesem enthalten (in ihm *präexistirend*) angenommen. So sollte Vitriolöl aus wasserfreier Schwefelsäure und aus Wasser, Salpeter aus wasserfreier Salpetersäure und Kaliumoxyd bestehen, was man durch die Formeln $\text{SO}_3 + \text{HO}$, $\text{KO} + \text{NO}_5$ *) ausdrückte u. s. w.

Electrochemische Theorie.

Die von Berzelius vorgeschlagene und fast einstimmig angenommene, electrochemische Hypothese stand mit der Binar-

*) S = 16, O = 8.

theorie in engem Zusammenhange. Sie hielt den Dualismus aufrecht und suchte ihn zu erklären, sich selbst hauptsächlich auf einige Fälle stützend, in denen zusammengesetzte Stoffe durch den galvanischen Strom in zwei Bestandtheile zerlegt werden. Diese Hypothese suchte die Grundursache der chemischen Vereinigung in der electricischen Polarität der Atome, in der electricischen Anziehung, und nahm an, dass in gewissen Körpern positive — in andern negative Electricität vorherrsche, — dass von zwei sich vereinigenden Körpern, je nach der Art der einem jeden von ihnen zukommenden Electricität, der eine den electropositiven, der andere den electronegativen Bestandtheil des zusammengesetzten Körpers vorstelle. Man nahm an, dass ein und derselbe Körper sowohl den electropositiven, als auch den electronegativen Bestandtheil einer Verbindung bilden könne, je nachdem er sich mit electronegativeren oder electropositiveren Körpern, als er selbst sei, vereinige. Hiernach kann ein Körper, der sich bei der Electrolyse aus einer seiner Verbindungen an der Anode ausscheidet, aus einer andern Verbindung an der Kathode erhalten werden. Auf Grundlage der electrochemischen Hypothese hat man die Elemente in eine sogenannte electricische Spannungsreihe geordnet, in der jedes Glied electropositiv — bezüglich des einen, und electronegativ — bezüglich des andern ihm zunächststehenden Gliedes erscheinen musste.

Ungeachtet der Thatsachen, die mit der electrochemischen Theorie im Widerspruch stehen, ungeachtet der scharfsinnigen und sehr richtigen Bemerkungen Laurent's (in seiner Méthode de Chimie), der ganz klar auf die falsche Deutung einiger Thatsachen hingewiesen hat, machte diese Theorie lange den neuen Anschauungen den Rang streitig und wird auch jetzt noch von einigen Chemikern festgehalten. Was den Dualismus anbelangt, so ist es nur der neueren Zeit gelungen, durch den Begriff von der Valenz jenen Kreis von Thatsachen zu erklären, in denen der Dualismus seine richtige Anwendung finden kann, und den wahren Sinn der Präexistenz eines zusammengesetzten Körpers in einem andern zu deuten.

Zusammengesetzte Radicale.

51. Schon zur Zeit der Phlogistontheorie, im 17. und zu Anfang des 18. Jahrhunderts, tauchte der Begriff von der Ver-

schiedenartigkeit der Zusammensetzung organischer und mineralischer Körper auf: Becher sprach die Idee aus, in den ersteren seien die Elemente auf eine complicirtere — in den letzteren auf eine einfachere Art unter einander verbunden; Stahl sah in den organischen Körpern das Vorwalten von wässrigen und brennbaren, in den mineralischen — von erdigen Bestandtheilen. Zu Lavoisier's Zeiten war die Chemie hauptsächlich eine Chemie der Sauerstoffverbindungen; diese Verbindungen wurden als aus Sauerstoff und einem Radical, worunter man überhaupt einen mit Sauerstoff verbundenen Bestandtheil verstand, bestehend betrachtet. Da Lavoisier den Kohlenstoff das Radical der Kohlensäure nannte, so bezeichnete er mit dem Namen Aepfelsäure-Radical u. s. w. jenen Theil, welcher in der gleichnamigen Säure mit dem Sauerstoff verbunden ist. Hierbei bemerkte Lavoisier, dass die Radicale zusammengesetzter mineralischer Stoffe fast immer einfach seien, während die Radicale organischer Körper gewöhnlich aus Kohle und Wasserstoff oder aus Kohle, Wasserstoff und Stickstoff bestehen. Berzelius nahm Lavoisier's Idee von den zusammengesetzten Radicalen an und bildete sie weiter aus. Den Radicalen dieselbe Bedeutung wie den Elementen in den mineralischen Verbindungen zuschreibend, liess er sich durch die Idee leiten, die Kenntniss, die bereits bezüglich der mineralischen Stoffe erworben sei, könne zur Erklärung der Zusammensetzung organischer Körper führen. Berzelius nahm anfangs an, die organischen Stoffe könnten, im Gegensatz zu den mineralischen, aus drei oder mehreren elementaren Bestandtheilen bestehen, die direct, nicht binär, mit einander verbunden sind — eine ähnliche Zusammensetzung könne auch zusammengesetzten Radicalen eigen sein; später aber wurde er durch einige Thatsachen, die der electrochemischen Anschauung widersprachen, gezwungen, sich von dieser Voraussetzung loszusagen und anzunehmen, dass kein Körper, welcher Sauerstoff enthält, ein Radical genannt werden könne. Zugleich bemühten sich andere Chemiker auch die organischen Stoffe der Binartheorie anzupassen. Gay-Lussac und Dumas betrachteten einige Gruppen organischer Körper als Verbindungen einfacherer organischer Stoffe mit zusammengesetzten mineralischen. Aus dieser Auffassung entsprang die sogenannte Aetherintheorie, die sich hauptsächlich auf den Weingeist und seine

Derivate bezog. Diesen Alkohol, dessen Aether, das Chloräthyl betrachtete man als Verbindungen des Aetherin (jetzt Aethylen genannt) mit Wasser, Salzsäure u. a. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde das Aetherin mit dem Ammoniak, das Chlorethyl mit dem Salmiak verglichen u. s. w.

Liebig, der die organische Chemie als Chemie der zusammengesetzten Radicale definirte, hielt das Bestehen von sauerstoffhaltigen zusammengesetzten Radicalen für möglich und betrachtete Gruppen von solchen Stoffen, die eine ähnliche Entstehungsweise haben, als Verbindungen eines und desselben Radicals mit verschiedenen, hauptsächlich elementaren Körpern. So waren für ihn z. B. die Benzoëverbindungen Verbindungen des Benzoyl — eines sauerstoffhaltigen Radicals — mit Sauerstoff, Chlor, Schwefel. Für die Derivate des Weingeists wurde, wie auch jetzt, das sauerstofffreie Radical Aethyl angenommen. Zu diesen letzteren Anschauungen bekannte sich auch Dumas, indem er sich auf Liebig's persönliche Ueberzeugungen verliess, und so wurde die *Radicaltheorie* die herrschende. Im Sinne dieser Theorie waren die Radicale *wirklich bestehende* Stoffe, die etwa als zusammengesetzte Elemente bezeichnet werden konnten. Da die Mehrzahl von ihnen unbekannt war, so glaubte man einfach, es sei noch nicht gelungen, dieselben auszuscheiden. Die ausgeschiedenen Radicale dachte man sich wie die Elemente mit der Fähigkeit begabt, sich direct zu vereinigen, und diese Idee wurde durch das Vorhandensein und die Eigenschaften einiger Körper unterstützt; ein solcher Körper ist z. B. Cyan, welches von Gay-Lussac schon zur Zeit der Entstehung der Radicaltheorie entdeckt wurde und sich in gewissen chemischen Beziehungen den Haloiden nähert. Die durch den Electrochemismus ausgearbeiteten Begriffe wurden dabei aus der mineralischen Chemie auf organische Körper übertragen. Diese Begriffe verhinderten lange die Entwicklung neuer Begriffe und riefen erbitterte Kämpfe hervor.

52. Während die Theorie von den zusammengesetzten Radicalen mit ihrer Begleiterin — der electrochemischen Hypothese — die besten Repräsentanten der Wissenschaft zu ihren Anhängern zählte, häuften sich Thatsachen an, die bald als Basis neuer Anschauungen dienten. Die Entdeckung dieser Thatsachen verdankt die Chemie hauptsächlich französischen Gelehrten: schon Gay-Lussac bemerkte, dass Chlor, bei Ein-

wirkung auf Wachs, in diesem den Wasserstoff Volum für Volum substituiren; später wiesen Dumas, Laurent, Regnault, Malagutti und andere auf ganze Reihen solcher Substitutionsproducte hin. Ausschliesslich die Zusammensetzung der Körper und ihrer Substitutionsproducte ins Auge fassend, formulirte Dumas einige auf die *Metalepsie* (Substitution) bezügliche Gesetze, während Laurent sein Augenmerk auf die Eigenschaften der Substitutionsproducte richtete und seine Substitutionstheorie entwickelte, die mit der electrochemischen Anschauungsweise, welche Chlor und Wasserstoff als fast ganz entgegengesetzte Körper betrachtete, in directem Widerspruch stand. Nach Laurent's Meinung tritt das Chlor an die Stelle des Wasserstoffs, den es Atom für Atom substituirt, und übernimmt dessen Rolle, wobei die chemischen Eigenschaften des Substitutionsproducts denen des ursprünglichen Körpers analog bleiben. Als Berzelius diese neuen Ansichten angriff, erklärte Dumas anfangs vor der Pariser Akademie, dass er weit entfernt sei Laurent's Ansichten zu theilen, und wies auf die Unterschiede zwischen seinen und Laurent's Ansichten hin; bald aber führten ihn die von ihm selbst entdeckte Trichloressigsäure und viele andere Thatsachen, die durch andere französisische Chemiker herbeigeschafft waren, zur Annahme vieler Ansichten Laurent's und zu einem umfassenderen Begriff der Metalepsie, — zu der sogenannten Typentheorie.

Dumas' Typentheorie.

Hierdurch trat Dumas als entschiedener Gegner der electrochemischen Hypothese auf: er sprach die Idee aus, dass die chemischen Eigenschaften zusammengesetzter Körper nicht so sehr durch ihre Natur, als durch die Gruppierung der in ihnen enthaltenen Atome — durch den Typus — bedingt würden. Dumas theilte die Typen in *chemische* und *mechanische*. Zu einem und demselben chemischen Typus zählte er solche Verbindungen, die bei gleicher Anzahl der sie bildenden Atome eine Analogie in ihren chemischen Eigenschaften besitzen, zu demselben mechanischen Typus — Verbindungen, die zwar nach ihren chemischen Eigenschaften verschieden, aber aus einer gleichen Anzahl Atome zusammengesetzt sind.

Kerntheorie.

Laurent, der die Idee von der Substitution verfolgte, schlug die sogenannte *Kerntheorie* (*théorie des noyaux*) vor, welche sich der Dumas'schen Theorie anschliesst. Er nahm an, dass in allen organischen Körpern einige Bestandtheile enger mit einander verbunden seien, als die übrigen. Diese eng verbundenen Theile nannte er Kerne und glaubte, an einen Kern könnten sich noch neue Stoffe anlagern, die auch wieder entfernt werden könnten, während der Kern selbst nur durch Metalepsie verändert werden könne. Die Entfernung von Atomen aus dem Kern führe zur vollständigen Zerstörung desselben, zur gänzlichen Umänderung der Substanz. Diese Theorie hat keine besondere Bedeutung in der Wissenschaft erlangt.

53. Diese neuen, mit der electrochemischen Theorie unvereinbaren Anschauungen riefen neue harte Kämpfe hervor, die fast in persönliche Beleidigungen ausarteten: Berzelius sprach sogar von dem zerrütteten Zustande, in dem sich Laurent's Gehirn befinde. Selbst die Resultate der Arbeiten des letzteren wurden mit Misstrauen aufgenommen. Später sagte Laurent, indem er („Méthode de Chimie“) jener Zeiten gedenkt, er sei bereit, dem Dualismus die Beleidigungen, aber nicht seinen Unglauben zu vergeben. Streite und Spott verlangsamten zwar die Entwicklung der neuen Ideen, hielten sie aber theilweise von Extremen zurück: so sagte sich Dumas, welcher es sogar für möglich hielt den Kohlenstoff zu substituiren, bald von dieser Ansicht los. Die Zahl der Substitutionsproducte vergrösserte sich unterdess, und die Analogie zwischen Wasserstoff und Chlor in den Producten der Metalepsie wurde immer augenscheinlicher. Die Anhänger der Radicaltheorie mussten, wenigstens in gewissen Beziehungen, weichen. Um den Dualismus und die electrochemische Theorie aufrecht zu erhalten, schlug Berzelius bald diese, bald jene rationellen Formeln vor, die auf reinen Hypothesen beruhten, so dass Liebig sich endlich zu der Erklärung genöthigt sah: er theile nicht die Ansichten von Berzelius. Nach der ganz richtigen Bemerkung Liebig's müssen die Gesetze, welche durch die anorganische Chemie ausgearbeitet sind, ohne Zwang auf die organische übertragen werden, und zwar nur da, wo sie wirklich zur Erklärung von Thatsachen führen; wo aber solche

Gesetze den Sinn der Erscheinungen verdunkeln, ist es angemessener, den neuen Gesetzen, welche durch die organische Chemie selbst gefunden wurden, den Vorrang einzuräumen.

Gepaarte Verbindungen.

Zur Zeit dieser Kämpfe erzeugte das Bestreben, den Dualismus aufrecht zu erhalten, neue Begriffe: es wurde angenommen, dass gewisse, hauptsächlich anorganische Stoffe von charakteristischen chemischen Eigenschaften, sich mit verschiedenen organischen Körpern, die keinen ausgesprochenen chemischen Character haben, vereinigen können, und dass hierbei die ersteren ihre Haupteigenschaften beibehalten. So nahm man z. B. an, dass Ammoniak, sich mit organischen Stoffen vereinigend, Alkalien bilde, dass Schwefelsäure und Oxalsäure auf ähnliche Weise Säuren gäben. Organische Körper, wirklich bestehende oder hypothetische, die mit Ammoniak, Säuren oder andern vereinigt gedacht wurden, wurden *Paarlinge* — und die aus solchen zwei Bestandtheilen bestehend gedachten Verbindungen *gepaarte Verbindungen* genannt. Sonderbar war es, dass diese Idee, die hauptsächlich von Berzelius verfolgt wurde, die Anhänger des Dualismus mit der Substitution aussöhnte, und die Substitution in Paarlingen wurde alsbald von Allen für möglich anerkannt.

Theorie der Reste.

54. Mittlerweile wurden die Substitutionserscheinungen immer zahlreicher, und das Verständniss derselben erweiterte sich mehr und mehr. Dumas wies darauf hin, dass die Elemente organischer Körper nicht nur durch andere Elemente, sondern auch durch zusammengesetzte Gruppen, die in solchen Fällen den Elementen vergleichbar sind, substituirt werden können, und ganz richtig zusammengesetzte Radicale genannt worden sind; Gerhard aber betrachtete derartige Substitutionsfälle anders. Er sprach die Idee aus, dass bei der Complication der Körper durch Substitution einfache Atome nicht durch zusammengesetzte für sich bestehende Stoffe, sondern eher durch Reste derselben vertreten werden, — dass bei der Wechselwirkung zweier Körper sich aus beiden gewisse einfache Bestandtheile, die sich mit einander vereinigen, ausscheiden, und die zusammengesetzten Reste der beiden reagirenden Stoffe

sich ebenfalls mit einander verbinden. Solche Reactionen nannte Gerhardt Substitution durch Reste, und die Anschauungsweise Gerhardt's wurde Theorie oder Gesetz der Reste genannt. Diese Theorie diente dem neuen Begriffe des Ausdruckes *Radical* als Basis.

Ursprung des Begriffes von dem chemischen Molecül.

Bald darauf erschienen Gerhardt und Laurent als Verkündiger neuer Begriffe von solchen Quantitäten der Körper, die chemisch wirklich einander entsprechen und ohne Zwang mit einander vergleichbar sind. Durch die Betrachtung der Reactionen der organischen Verbindungen (Laurent) und ihrer Volume in Dampfgestalt (Gerhardt) gelangten diese Chemiker zur Unterscheidung der Begriffe von einem chemischen Molecül, Atom, Aequivalent, — zu dem Volumgesetz und zum Gesetz der paaren Aequivalentzahl. Sich auf diese Gesetze stützend, änderten Laurent und Gerhardt die Formeln vieler Verbindungen, und diese Veränderungen wurden in der Mehrzahl der Fälle durch spätere Forschungen bestätigt. Aus eben denselben Gründen schlug Gerhardt eine Aenderung der Atomgewichte einiger Elemente ($C = 12$ statt $C = 6$, $O = 16$ statt $O = 8$ u. s. w.) vor und führte die zweivolumigen Formeln an Stelle der viervolumigen ein. Diese neuen Atomgewichte, die anfänglich, besonders von Berzelius, hartnäckig bestritten wurden, sind jetzt die herrschenden.

Unitarsystem oder Unitartheorie.

55. Nach einiger Zeit erzeugten diese Anschauungen das *Unitarsystem*, welches von Gerhardt zuerst in seiner allgemein bekannten „Introduction“ erörtert, und später in seinem klassischen Werke „*Traité de chimie organique*“ vollständig angewandt wurde. Die Grundzüge der neuen Theorie, die eigentlich eine moleculare genannt zu werden verdient, bestanden in der consequenten Verwerthung der Lehre von dem chemischen Molecül und des neuen Begriffes (§ 54) von den Radicales. Beide sind, wie aus dem Vorhergegangenen ersichtlich, auch bei den neuesten Anschauungen beibehalten worden. Das Bestreben Gerhardt's, alle Arten von Reactionen auf die doppelte Zersetzung, die er typische Reaction (*réaction type*) nannte, zurückzuführen, und seine Idee von der Bedeutung der

rationellen Formeln waren für die neuen Anschauungen von geringem Werthe.

Die Unitartheorie stand mit vielen dualistischen Ansichten in directem Widerspruch. Indem sie, z. B. der Salpetersäure, dem Aetzkali und dem Wasser die Molecularformeln NHO_3 , KHO und H_2O beilegte, machte sie die Annahme unmöglich, dass Wasser, welches von den Dualisten in den beiden ersten Stoffen angenommen wurde, in ihnen vorhanden sei.

Der neue Begriff von den Radicalen machte das Bestehen der letzteren im freien Zustande unnöthig. Nach der früheren Theorie waren Radicale solche Körper, die mit andern Körpern Reihen von Verbindungen, etwa wie die Verbindungen irgend eines Elements, geben; nach der neuen Anschauung sind Radicale solche Gruppen, die, in verschiedenen zusammengesetzten Körpern enthalten, durch gewisse Reactionen aus einem Körper in den andern übergeführt, und hierbei als bestimmte elementare Atome substituierend gedacht werden können. In neuester Zeit hat sich der Begriff von den Radicalen noch bedeutend erweitert, so dass jetzt unter Radical jeder (besonders kohlenstoffhaltige) Rest eines beliebigen Molecüls zu verstehen ist.

Was die Anschauungen Gerhardt's bezüglich der doppelten Zersetzung und der rationellen Formeln anbelangt, so hat die Entwicklung der neuesten Begriffe von der Sättigung und der chemischen Structur gezeigt, dass sie nur bis zu einem gewissen Grade richtig sind.

Typische Formeln.

56. Durch die Entwicklung der Begriffe von der Substitution und durch die Veränderung in dem Begriffe „Radical“ wurde es möglich, zusammengesetzte Körper als durch Substitution aus einfacheren Körpern entstanden zu betrachten. Diese Anschauungsweise verband die chemischen Typen Dumas' mit der ungeänderten Radicaltheorie. Gerhardt und Williamson begannen, fast alle Körper auf die einfachsten anorganischen Verbindungen als auf Typen zurückzuführen, indem sie die zusammengesetzteren Körper aus einfachen durch Austausch ihrer elementaren Bestandtheile gegen Radicale entstanden dachten.

weiterer Entwicklung dieser Anschauungen gelangten nger der Unitartheorie dahin, die Zusammensetzung der

Körper durch sogenannte typische Formeln auszudrücken, woher die Unitartheorie auch Gerhardt's Typentheorie genannt wurde. Um die Zusammensetzung der Körper durch solche Formeln wiederzugeben, wählte Gerhardt vier Körper (in Molecular-Quantitäten genommen) als Typen, und zwar: Wasserstoff, Wasser, Chlorwasserstoff und Ammoniak —



Zur Entwicklung der neuen Typentheorie trugen besonders die Entdeckungen von Würtz und Hofmann bei, welche sich auf die zusammengesetzten oder substituirten Ammoniake, bezogen. Diese Körper, die ihren Eigenschaften nach dem Ammoniak gleichen, die aber Kohlenstoff enthalten, können als Ammoniak, in dem der Wasserstoff durch kohlenstoffhaltige Radicale vertreten ist, betrachtet werden. Wenn das univalente Radical durch R bezeichnet wird, so sind seine zusammengesetzten Ammoniake (Amine) folgende:



Williamsons' Forschungen über die Bildungsweisen der Aether, denen zufolge Molecular- (verdoppelte) Formeln für diese Körper angenommen wurden, und die von Gerhardt gemachte Entdeckung der Anhydride der einbasischen Säuren trugen ebenfalls viel zur Verbreitung und Befestigung der neuen Ansichten bei.

Uebrigens muss bemerkt werden, dass der Begriff von den Typen, wie eng er auch mit dem Unitarsystem verbunden sein mag, kein unbedingtes Attribut des letzteren, und lange nicht von der Bedeutung für dasselbe ist, wie der Begriff von dem chemischen Molecül.

Von der chemischen Constitution.

57. Berzelius und seine Nachfolger, wie überhaupt die Anhänger der Theorie von den zusammengesetzten Radicalen, sagten, sie drückten durch die rationellen Formeln die *chemische Constitution* der Stoffe aus. Durch ihre Formeln suchten sie das Vorhandensein (Präexistenz) gewisser zusammengesetzter Körper in complicirteren Verbindungen (§ 50) anzudeuten, so dass

die ersteren als Bestandtheile der letzteren auftraten. Die frühere Formel der Salpetersäure $\text{NO}_5 + \text{HO}$ (wo $\text{O} = 8$) drückte aus, dass in dieser Säure der Wasserstoff, verbunden mit einem Theil des Sauerstoffs, in Form von Wasser — dass hier, wie die deutschen Chemiker zu sagen pflegten, *Wasser als solches* vorhanden sei. Eine nähere Bestimmung des Begriffs von der Constitution bestand nicht. Die Dualisten, indem sie Higgins' und Dalton's atomistischer Theorie huldigten, erklärten die bestimmten Proportionen der Verbindungen dadurch, dass das Gewicht der untheilbaren Theilchen (physikalischer Atome) des einen Elements gerade in dem Verhältniss zu dem Gewicht der Atome des andern Elements steht, in welchem sich diese Elemente im einfachsten Falle mit einander vereinigen. Da die Atome sich bei ihrer Vereinigung selbstverständlich nur in den Verhältnissen $1 : 1$, $1 : 2$, $1 : 3$, $2 : 3$, $2 : 5$ u. s. w. an einander anlagern können, so ist die Nothwendigkeit der bestimmten Verhältnisse der Verbindungen und des Gesetzes der multiplen Proportionen augenscheinlich. Dieser Anschauung treu bleibend, wurde angenommen, dass in dem Wasser zum Beispiel eine bestimmte quantitative und qualitative Abhängigkeit zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen bestehe, und dass diese chemische Abhängigkeit auch dann noch bleibe, wenn das Wasser als Bestandtheil eines andern Körpers auftritt.

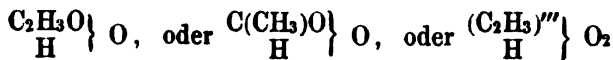
So zeigte die Constitution, wie es schien, die Gruppierung der Atome an. In diesem Sinne verstand Gerhardt die Constitution; er sagte in seinem *Traité*: „la constitution moléculaire c'est-à-dire le véritable arrangement des atomes.“ Seine Anhänger sprachen ferner von der Constitution im Sinne einer Gruppierung der Atome *im Raume*.

Ansicht der Unitaristen über die Bedeutung der rationellen Formeln.

58. Bei Entwicklung der Unitartheorie sprach Gerhardt eine neue Ansicht über die Bedeutung der rationellen Formeln aus. Diese Ansicht, die von allen Anhängern Gerhardt's angenommen wurde und auch jetzt noch häufig angenommen zu werden scheint, wenn auch an und für sich nicht ganz haltbar, half doch Vieles theoretisch und thatsächlich verallgemeinern, indem sie damals die Wissenschaft von den alten eingewurzelten Vorurtheilen befreite.

Die Bedeutung der Constitution in dem oben angeführten Sinne auffassend, hielt Gerhardt es für unmöglich, auf diese Bedeutung aus den chemischen Eigenschaften der Stoffe schließen zu können. Er sprach die Meinung aus, dass, da die chemischen Erscheinungen erst dann beginnen, wenn der Stoff sich verändert, d. h. zu sein aufhört, — die chemischen Kennzeichen nur die Vergangenheit und die Zukunft eines Stoffes erkennen lassen. In der That scheint es auf den ersten Blick ganz natürlich, dass die innere Beschaffenheit eines Körpers eher durch physikalische Untersuchungen, die ihn in statu quo nehmen, als durch die chemischen Verwandlungen erforscht werden kann. Ferner wies Gerhardt auf solche Fälle hin, in denen unter verschiedenen Reactionen aus verschiedenen Stoffen ein und derselbe Körper entsteht; diese Fälle führte er als Beispiele an, um zu zeigen, dass aus der Entstehungsweise eines Körpers nur mit grosser Unsicherheit auf dessen Constitution geschlossen werden kann.*)

Aehnliche Betrachtungen führten Gerhardt zu dem Schluss, dass durch rationelle Formeln nicht die Gruppierung der Atome, sondern nur gewisse Analogien der Stoffe, ihre gegenseitigen Beziehungen, und einige Umänderungen, zu denen die Körper befähigt sind, ausgedrückt werden können. Eben diese Ansicht über die rationalen Formeln berechtigte Gerhardt und seine Anhänger zu glauben, man könne einem und demselben Körper mehrere rationelle Formeln beilegen, weil durch eine, in diesem Sinne aufgefasste Formel nicht alle Analogien eines Stoffes, nicht alle seine Beziehungen und Umänderungen ausgedrückt werden können. Hiernach könnten z. B. für die Essigsäure mit gleichem Rechte folgende Formeln gebraucht werden:



*) Solche Thatsachen stehen, wie es weiter unten ausführlicher zu sehen ist, in vollkommenem Einklang mit dem Principe der chemischen Structur. Sie bekräftigen gerade dieses Princip und lassen sich mit Hilfe desselben voraussehen. So ist es z. B. leicht zu erkennen, dass aus zwei isomeren Verbindungen $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ durch Austausch von Chlor gegen Wasserstoff ein und derselbe Kohlenwasserstoff $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} = \text{C}_2\text{H}_6$ entstehen muss.

(Anmerk. d. Verf. zur deutsch. Uebers.)

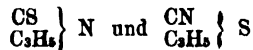
Die erste entspricht den meisten Reactionen der Essigsäure, der Substitutionsfähigkeit eines Wasserstoffatoms und allen den Reactionen, an denen sich das Radical C_2H_3O theiligt; die zweite Formel stellt die Essigsäure als Ameisensäure $\left. \begin{array}{l} CHO \\ H \end{array} \right\} O$ dar, in welcher der nicht typische H durch das Radical CH_3 (Methyl) vertreten ist, sie erinnert an die Beziehungen der Essigsäure zur Ameisensäure und an diejenigen Zersetzungen, bei denen Methylverbindungen auftreten; die dritte Formel weist auf die Möglichkeit hin, aus der Essigsäure ein Derivat $C_2H_3Cl_3$ zu erhalten, in welchem das Radical C_2H_3 mit Chlor vereinigt ist. *)

„Chemische Constitution“ nach Kolbe.

59. Ein Gegner des Unitarsystems, ein eifriger Vertheidiger und Vertreter der früheren Ansichten war Kolbe; aber auch er war gezwungen Vieles, was der reine Ausdruck von Thatsachen war, aus der Unitartheorie anzuerkennen. Unstreitig verdankt die Wissenschaft Kolbe die Aufrechterhaltung derjenigen alten Ansichten, die, von Hypothesen befreit, als Anknüpfungspunkt der früheren Berzelius'schen Periode der theoretischen Chemie, mit der neuen, kaum erst aufgetauchten, dienen können.

In seinem Lehrbuch der Chemie gab Kolbe eine, zwar nicht ganz klar ausgesprochene Definition des Begriffes „chemische Constitution“. Er versteht hierunter „die eigentlichen

*) Die angeführten Formeln der Essigsäure sind auch im Sinne der chemischen Structur richtig. Sie sind alle abgekürzte rationelle Formeln, und eine jede derselben drückt die chemische Bindung aus, welche zwischen gewissen, sich in dem Molecül befindenden Atomen existirt. Im Sinne Gerhardts aber ist es z. B. auch erlaubt, einem und demselben Körper (Schwefelcyanallyl) folgende zwei Formeln zu geben (s. Kekulé, Lehrbuch II. S. 272)



Die Bindungsart der elementaren Atome im Molecül, welches durch diese Formel veranschaulicht wird, ist aber in beiden Fällen offenbar verschieden (vergl. ferner Butlerow: „über die verschiedenen Erklärungsweisen“ etc. Zeitschrift f. Chemie 1863. S. 500 und Markownikoff: „Zur Geschichte der Lehre etc.“ Zeitschrift f. Chemie 1865. S. 280).

(Anmerk. d. Verf. z. deutschen Uebers.)

Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaftskräfte“, und nicht die Gruppierung der Atome im Raume. — Da Kolbe das Erforschen der Constitution für eine der wichtigsten Aufgaben der Chemie hält, so zweifelt er zugleich, dass die Gruppierung der Atome im Raume jemals zugänglich werden würde. Von diesem Standpunkte aus hält er natürlich das Vorhandensein von mehreren rationellen (die Constitution bezeichnenden) Formeln für einen und denselben Körper für unmöglich. Offenbar ist eigentlich die Constitution im Sinne Kolbe's das, was oben chemische Structur genannt wurde, und in diesem Sinne muss man seiner Ansicht beipflichten: die chemische Bindungsart der elementaren Atome eines und desselben Körpers unter einander kann unmöglich verschieden sein. — Dieses Verhalten (die chemische Structur, Constitution) bedingt die chemischen Eigenschaften des Körpers, seine Verwandlungen u. s. w. — Auch Laurent verneinte nicht die Möglichkeit, aus den chemischen Eigenschaften der Körper auf ihre Constitution in diesem Sinne zu schliessen. Selbst Gerhardt gibt sie halb gezwungen zu; so sagt er z. B., indem er die Vereinigung des Aethylens (C_2H_4) mit Chlor als doppelte Zersetzung zu erklären sucht, dass bei der Wechselwirkung dieser Stoffe C_2H_3Cl und HCl entstehen, die mit einander verbunden bleiben; eine solche Anschauung aber setzt das (nach dem Principe der chemischen Structur unmöglich erscheinende vgl. § 28) Vorhandensein (die Präexistenz) eines zusammengesetzten Körpers — Chlorwasserstoff — in einem complicirteren Molecül — Chloräthylen $C_2H_4Cl_2$ — voraus. Während, wenn man unter Constitution die Gruppierung der Atome im Raume versteht, es einleuchtend ist, dass das Erforschen der chemischen Reactionen nicht zur Erklärung derselben dienen kann: zur Bildung des Chloräthylens z. B. sind 2 Volume Chlor und 2 Volume Aethylen erforderlich, und nach der Vereinigung entstehen 2 Volume Chloräthylendampf, d. h. das Volum verringert sich auf die Hälfte, wobei die Atome, wenn sie auch ihre Gruppierung beibehielten, offenbar sich nähern mussten.

Sonderbar ist es, dass die Anhänger Gerhardt's fortführen, die Constitution in dem früheren Sinne aufzufassen, nachdem Kolbe eine Definition dieses Wortes gegeben hatte, und auch selbst dann noch, als er dieses Wort beständig gebrauchte. Dieses Missverständniss scheint auch jetzt noch der

Vereinigung der ihrem Sinne nach sehr ähnlichen theoretischen Anschauungen hinderlich in den Weg zu treten.

Kolbe bemühte sich, den Begriff von den Radicalen in seinem früheren Sinne, und die electrochemischen und dualistischen Anschauungen aufrecht zu erhalten. — Gerhardt's Typentheorie verwerfend, verwarf er auch viele Molecularformeln, deren einige er auch bis jetzt noch nicht anerkennt. Die Substitution ist aber von Kolbe angenommen; die auf dieselbe gegründeten Anschauungen wurden von ihm zuweilen, und vielleicht nicht immer mit der nöthigen Umsicht, entwickelt.

Basicität.

60. Während die Theorien bei ihrer Vervollkommnung und Erweiterung beständig wechselten, entwickelte sich der Begriff von der Basicität immer mehr und mehr.

Schon zu Berzelius' Zeiten waren Säuren bekannt, deren Formeln untheilbar waren, da sie einige Bestandtheile in unpaarer Anzahl von Atomen enthielten; dessen ungeachtet bedurfte die Quantität dieser Säuren, die durch ihre Formeln ausgedrückt wurden, mehr als *ein* Atom einer Basis zu ihrer vollständigen Sättigung; Berzelius nannte diese Säuren *mehrbasische*. Später entwickelte Liebig diesen Begriff zu der sogenannten Theorie der mehrbasischen Säuren, und hielt für mehrbasisch einige von solchen Säuren, deren Formeln theilbar waren. Die Gründe, durch die sich Liebig in seinen Schlüssen leiten liess, wurden von ihm nicht mit der nöthigen Bestimmtheit, in Form von allgemeinen Gesetzen formulirt, und dieses veranlasste Laurent zu dem Ausspruch (*Méthode de chimie*), die Basicität einer Säure werde durch die Autorität desjenigen Chemikers, der dieselbe der Betrachtung unterwirft, bestimmt. Gerhardt war der erste, der auf Kennzeichen hinwies, welche stets als Grundlage zur Beurtheilung der Basicität einer Säure dienen können, und Laurent theilte die Ansichten Gerhardt's. Selbstverständlich ist, dass diese Ansichten sich im Zusammenhange mit der allmäligen Entwicklung des Begriffs von dem Molecül entfalteten, und dass der Begriff von der Basicität eigentlich in den meisten Fällen sich auf die Bestimmung der Grösse eines Molecüls zurückführen lässt.

Verdoppelte, verdreifachte Typen.

Gerhardt und seine Anhänger, da sie sie einbasischen Säuren auf den Wassertypus $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$ bezogen, und z. B. der Salpetersäure die Formel $\left. \begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix} \right\} O$, der Essigsäure die Formel $\left. \begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix} \right\} O$ beileigten, waren gezwungen für die zweibasischen Säuren ein verdoppeltes Molecul als Typus anzunehmen. Hiermit musste natürlich auch die Idee von dem Vorhandensein solcher Radicale auftauchen, die mehr als *ein* Atom Wasserstoff substituiren (zwei oder mehr Atomen H äquivalent sind), und die Gerhardt zweiatomig, dreiatomig (bivalent, trivalent) nannte. So z. B. erhielten Schwefelsäure und gewöhnliche Phosphorsäure die Formeln:



bezogen auf die Typen:

*Laurent's und Gerhardt's Aequivalente.*

61. In Folge der Betrachtung der Metalloxyde, die mehr als *ein* Atom einer einbasischen Säure zur Bildung eines Salzes erfordern, schlugen Laurent und Gerhardt anfangs vor, verschiedene Aequivalente für ein und dasselbe Metall — stets eine solche Quantität derselben, die *einem* Wasserstoffatom H äquivalent ist — anzunehmen. In Folge dessen drückten sie die Eisenoxydulsalze durch die Formel $\left. \begin{matrix} Fe \\ R \end{matrix} \right\} O$, und die Eisenoxydsalze durch die Formel $\left. \begin{matrix} fe \\ R \end{matrix} \right\} O$ aus, worin R das Radical einer einbasischen Säure darstellt, und *fe* = $\frac{2}{3}$ Fe ist. In der That ist in den Salzen des Oxyds, welches zu seiner Sättigung drei Atome einer einbasischen Säure erfordert, Fe₂ drei Atomen H äquivalent, während in den Salzen des Oxyduls Fe *einem* Atom H äquivalent ist. Eisen in den Oxydulsalzen wurde *ferrosium*, und das mit um ein Drittel kleinerem Aequivalentgewicht in den Oxydsalzen wurde *ferricum* genannt. Ebenso unterschied man *manganosum* und *manganicum*, *cuprosium* und *cu-*

pricum u. s. w. Offenbar wurden hier nur die äquivalenten Mengen in Betracht gezogen, während der Begriff von dem Molecül unberücksichtigt blieb. Jetzt wissen wir, dass die Formel $\left. \begin{matrix} fe \\ R \end{matrix} \right\} O$ der Eisenoxydsalze nicht eine moleculare, sondern eine geringere Menge dieses Körpers ausdrückt, aber die Thatsachen, welche auch jetzt noch nicht vollkommen ausreichend sind, um in ähnlichen Fällen die Grösse des Molecüls zu bestimmen, waren damals noch unbekannt.

Valenz (Atomigkeit).

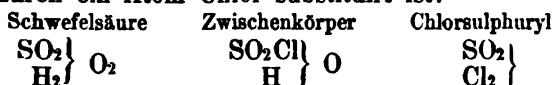
62. Bald darauf jedoch wurde die Vorstellung von der Bedeutung der mehrbasischen Säuren und der mehrsäuigen Basen — solcher Basen, deren Molecül mehr als *ein* Atom einer einbasischen Säure zur Sättigung verlangt — klarer aufgefasst und erweitert. Es wurden viele Körper gefunden, deren Molecüle bei doppelten Zersetzungen mehr als *ein* Molecül anderer Körper erfordern. Ein Molecül Glycerin z. B., welches seinem chemischen Character nach dem Weingeist analog ist, kann doppelten Zersetzungen unterworfen werden, an denen sich drei Molecüle einbasischer Säuren betheiligen, während Weingeist in denselben Fällen nur mit *einem* Molecül einer einbasischen Säure reagirt. Zugleich begann man überhaupt Molecüle zu unterscheiden, die mit mehr als *einem* Molecül anderer Stoffe reagiren, und bezeichnete diese Eigenschaft mit dem allgemeinen Namen *Polyvalenz (Vielatomigkeit)*, während man den Ausdruck *Polybasicität* nur für Säuren gebrauchte, und mit den Worten zweibasisch, dreibasisch u. s. w. die grösste Anzahl von Atomen eines Metalles, die in einem Salze der betreffenden Säuren enthalten sein können, bezeichnete. Die durch die classischen Forschungen Würtz's und Berthelot's über die polyvalenten Alkohole herbeigeschafften Thatsachen wurden die Basis dieser neuen Anschauungen.

Gemischte Typen.

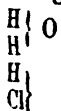
63. Zugleich fuhr man fort die Zusammensetzung der neuentdeckten Stoffe durch Typenformeln auszudrücken, und so gelangte man unwillkürlich zu den sogenannten gemischten Typen, denen Klarheit und Einfachheit, was ein Hauptvorzug der Typenformeln war, abging. Man kennt z. B. ein Derivat der

Schwefelsäure $\left. \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$, das sogenannte Chlorsulphuryl SO_2Cl_2 .

Die Formel dieses Körpers kann von dem Typus $\left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right\}$ abgeleitet werden; es existirt aber noch ein Derivat SHClO_3 , welches zwischen der Schwefelsäure und dem Chlorsulphuryl steht. Dieses Derivat stellt eine Schwefelsäure vor, in der nicht beide, wie in dem Chlorsulphuryl, sondern nur *ein* Wasserrest durch ein Atom Chlor substituiert ist:

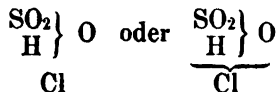


Um die Typenlehre aufrecht zu erhalten, war man gezwungen, für diesen Zwischenkörper einen gemischten Typus



anzunehmen, mit der Voraussetzung, das bivalente Ra-

dical Sulphuryl (SO_2)^{''} vertrete in diesem Typus zwei Wasserstoffatome. Einige Chemiker schlugen für die Fälle, in denen ein Wasserrest (HO) durch Chlor Cl substituiert wird, folgende Formeln vor:



Als sich die Zahl der polyvalenten Derivate vermehrte, mussten, dem angenommenen Principe gemäss, neue verschiedenartige gemischte Typen ersonnen werden. Diese Ansicht, die von Williamson und Odling vorgeschlagen und von Kekulé in verschiedenen Abhandlungen in den ersten Lieferungen seines Lehrbuchs weiter durchgeführt wurde, konnte zu keiner grossen Verbreitung gelangen.

Mechanische oder Kohlenstofftypen.

64. Die Nothwendigkeit der gemischten Typen, zu denen die Anhänger Gerhardt's unwillkürlich gelangten, bewies deutlich die Unzulänglichkeit der Typentheorie. Diese Unzulänglichkeit trat bei Anhäufung der sich auf polyvalente Stoffe beziehenden Thatsachen immer schroffer hervor. Bald bemerkte man, dass Körper, die nach Gerhardt verschiedenen Typen angehören und verschiedene chemische Charactere zeigen, die

aber eine gleiche Menge irgend eines Bestandtheiles enthalten (wie z. B. die Glieder einer genetischen Reihe), sich sehr bequem um eine einfachere Verbindung dieses Bestandtheils als Typus gruppieren lassen. So kehrte man zu den schon halb vergessenen mechanischen Typen Dumas's zurück.

Für die organischen Verbindungen, in denen der Kohlenstoff ein wesentlicher Bestandtheil ist, dienten die Kohlenwasserstoffe, da sie die einfachsten organischen Verbindungen sind, als Typen, woher sie denn auch zuweilen Kohlenstofftypen genannt wurden. Nach Gerhardt's Typen schrieb man z. B. Weingeist, Chloräthyl und Chloräthylen:



und bezog sie auf die Typen:



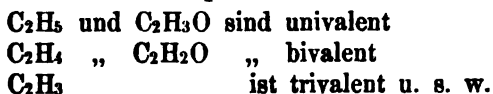
Bei Annahme der Kohlenstofftypen konnten diese drei Körper als Derivate des Kohlenwasserstoffes C_2H_6 betrachtet werden und erhielten die Formeln:



Kohlensäure und Kohlenoxyd als Typen, nach Kolbe.

Der Kohlenwasserstoff C_2H_6 kann aber selbst als $\text{CH}_3(\text{CH}_3)$, d. h. als durch Substitution eines Atoms Wasserstoff im Sumpfgas durch das Radical CH_3 entstanden, betrachtet werden. Ferner kann das Sumpfgas mit der Kohlensäure verglichen werden, wenn man der letzteren die Formel CO_4 beilegt, in der $\text{O} = 8$ ist. Auf diese Weise kann die Mehrzahl der organischen Verbindungen als Kohlensäure oder (wenn sie ungesättigt) als Kohlenoxyd CO_2 (wo O ebenfalls $= 8$), betrachtet werden, in denen der Sauerstoff substituiert ist. Eine solche Ansicht wurde von Kolbe durchgeführt; nur unterschied er in der Kohlensäure die Hälfte des Sauerstoffes unter dem Namen „*extraradicale* Sauerstoffatome“ von der anderen Hälfte (*intraradicale* Sauerstoffatome) und gab ihr dem zufolge die Formel $(\text{C}_2\text{O}_2)\text{O}_2$ ($\text{C} = 6, \text{O} = 8$). Die wahre Grösse des Sauerstoffatoms mit seiner Bivalenz blieb hierbei ausser Acht, was in der Folge zuweilen zu irrthümlichen Schlüssen führte.

65. Ferner zeigten die Forschungen, dass zwischen der Zusammensetzung der Radicale und ihrer Valenz — der Fähigkeit bei doppelten Zersetzungen eine bestimmte Anzahl Wasserstoffatome zu substituieren — ein gewisser Zusammenhang besteht, dass die Valenz eines Radicals sich vergrössert, sobald aus demselben Wasserstoff oder andere Bestandtheile ausgeschieden werden; zum Beispiel:



Von hier aus war der Uebergang zu den neueren Anschauungen nicht schwer, und in der That liessen die Schlüsse auf die Valenz der Elemente, auf die von ihr abhängige Valenz der Reste, auf die Fähigkeit der Kohlenstoffatome sich unter Verlust eines Theils ihrer Valenz mit einander zu vereinigen, nicht lange auf sich warten: Cowper und Kekulé waren die ersten, welche diese Ideen deutlich aussprachen.

Die Lehre von der Sättigung.

Gleichzeitig mit der Valenz der Elemente entwickelte sich die Idee von der Sättigung, die bei wachsender Anzahl neuer Thatsachen immer klarer hervortrat. Hingerissen von der Idee der doppelten Zersetzung, auf welche die Typen hauptsächlich gegründet waren, hielt Gerhardt diese Art der Reaction fast für die einzige und für die allgemeine Verwandlungsweise aller Körper in allen Fällen; zugleich blieb das Vorhandensein der zu directer Vereinigung fähigen Moleküle — die den Namen eigentliche Radicale im Sinne der Dualisten verdienen, fast ganz unbemerkt. Jetzt begannen aber die Thatsachen bezüglich der directen Vereinigung sich zu mehren und zogen die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich. Die nähere Betrachtung der Zusammensetzung der zur directen Vereinigung fähigen Moleküle, und die Vergleichung derselben mit der Zusammensetzung der dazu unfähigen Moleküle führten mit Hilfe des Begriffes von der Valenz zu den allgemeinen Folgerungen, die in der oben erörterten Lehre von der Sättigung ihren Ausdruck fanden. An ihrer Entwicklung theilten sich viele Chemiker, von denen z. B. Mendelejew und Cahours zu nennen genügen wird.

Unzulänglichkeit der Kohlenstofftypen und der typischen Anschauungen überhaupt.

66. Zugleich musste man einsehen, dass die Kohlenstofftypen ebenso unzulänglich waren, wie die Typen Gerhardt's. In der That müssen die Kohlenstofftypen gerade so wie die Gerhardt'schen in gewissen Fällen verdoppelt, verdreifacht werden, worunter die Klarheit des Ausdrucks leidet. Zum Beispiel: $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ und $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$ gehören nach Gerhardt beide

dem Wassertypus $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ an, während der Kohlenstofftypus C_2H_6 verdoppelt werden muss, um auf ihn die Zusammensetzung des zweiten Stoffes beziehen zu können. In dem Typus

$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ lassen sich ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome

durch die Gruppe C_2H_5 substituieren; natürlich kann jedes die-

ser drei Derivate auf den Typus $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ bezogen werden, das

erste Derivat kann aber auch auf den Kohlenstofftypus C_2H_6 bezogen und $\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_2)'$ geschrieben werden; um aber die Verbindungen, in denen das Radical C_2H_5 zwei oder dreimal im Ammoniak enthalten ist, auf denselben Kohlenstofftypus zu beziehen, müsste man den Typus C_2H_6 verdoppeln und verdreifachen. Es bestehen aber Derivate z. B. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)'/_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{HO})'_2$ und eine Uebergangsform $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)'(\text{HO})'$, die sich bequem von dem Typus C_2H_6 ableiten lassen, während die Gerhardt'schen Typen, um diese Verbindungen auf sie beziehen zu können,

verdoppelt $\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$, $\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ und gemischt $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ werden

müssen, so dass wiederum Einfachheit und Klarheit verloren gehen. Ferner ist z. B. ein Fall bekannt, wo das eine Wasserstoffatom durch das Radical C_2H_5 und das andere durch das Radical C_5H_{11} substituirt ist, so dass der Körper $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array} \right\} \text{O}$ entsteht. Soll nun dieser Körper auf den Typus C_2H_6 oder auf den Typus C_5H_{12} bezogen werden? Andererseits ist es

einleuchtend, dass beide Kohlenwasserstoffe mit gleichem Recht als Typen angenommen werden können. So wurde denn die Unzulänglichkeit aller typischen Anschauungen augenscheinlich, und nun, mit Hilfe des klar ausgesprochenen Begriffes von der Valenz der Elemente, von der Typentheorie zu dem umfassenderen Begriffe von der durch die Polyvalenz der Elemente hervorgerufenen Complication der Molecüle überzugehen, blieb nur noch ein Schritt. Auf logischem Wege gelangte man von hier, wie oben gezeigt worden, zu dem Begriffe von der Art des chemischen Zusammenhanges zwischen den elementaren Atomen in einem zusammengesetzten Molecül — zur *chemischen Structur*. Zugleich wird es verständlich, dass der wahre Sinn und das Hauptverdienst der Gerhardt'schen Typen darin besteht, dass vermittelt derselben die durch bi- und trivalente Atome hervorgerufene Complication der Molecüle ausgedrückt wird, — dass die Annahme gemischter Typen, die nur abstracte und complicirte Formeln sind, die an und für sich, ausser dem Vergleich der von denselben abgeleiteten Körper mit ihnen, nichts Wesentliches ausdrücken oder erklären, — eher durch die Gewohnheit typische Formeln zu gebrauchen, als durch die Bedürfnisse der Wissenschaft hervorgerufen worden war.

Standpunkt der theoretischen Anschauungen im Jahre 1863.

67. Die in dem vorigen Abschnitt erläuterten allgemeinen Begriffe *) blickten zu jener Zeit**) mehr oder weniger fast in allen Anschauungen durch, die von verschiedenen Gelehrten ausgesprochen worden. Sie waren jedoch noch nicht allgemein

*) Diese allgemeinen Begriffe — das Princip chemischer Structur — scheinen den Ideen und Formeln von Cowper (1858) zu Grunde gelegen zu haben. Sie sind im Jahre 1861 klarer formulirt worden (s. Butlerow: Einiges über die chemische Structur der Körper. Zeitschr. f. Chem. 1861. S. 449. — Vorgetragen in der chem. Sect. der 36. Versamml. deutsch. Naturf. und Aerzte zu Speyer). — Es erschienen wohl auch vor dieser Zeit Versuche, z. B. die Formeln einiger Alkohole von der Formel des Methylalkohol durch Substitution des Wasserstoffs im Methyl abzuleiten u. s. w. (vergl. Anm. zu § 46); die Nothwendigkeit und Möglichkeit einer Beurtheilung der *Bindungsart aller*, im Molecül befindlichen Atome, wurden dabei nicht erkannt. (Anm. d. Verf. zur deutsch. Uebers.)

**) Diese Paragraphen sind im Jahre 1863 niedergeschrieben worden. Der Inhalt derselben ist in der russischen Originalausgabe als *gegenwärtiger Standpunkt etc.* bezeichnet. (Anm. d. Verf. zur deutsch. Uebers.)

anerkannt, und nicht mit genügender Consequenz allgemein durchgeführt worden. Zwei verschiedene Hauptarten dieser Anschauungen oder besser — zwei Anschauungsweisen, die von ihren Autoren verschieden betrachtet werden, im Grunde aber nur durch den Ausdruck verschieden sind,*) sind in den Lehrbüchern von Kolbe und Kekulé geschildert.**)

Der Letztere, indem er die Anschauungen Gerhardt's zu entwickeln, und sie durch neue Begriffe von der Valenz der Elemente u. a. zu ergänzen suchte, gelangte, beim Bestreben die typischen Ansichten aufrecht zu erhalten, zu den gemischten Typen, deren Unzulänglichkeit und Zwecklosigkeit nach dem oben Gesagten kaum noch weiter bewiesen zu werden braucht. Da Kekulé die rationellen Formeln zu der Zeit als Verwandlungs-Formeln betrachtete (nicht aber als Formeln der Constitution oder chemischen Structur), so hielt er für möglich, einem und demselben Körper verschiedene rationelle Formeln zu geben. Unter Constitution die Gruppierung der Atome verstehend, glaubte er sogar, dass das Wiedergeben derselben auf der Fläche des Papiers unmöglich sei. Es ist jedoch leicht verständlich, dass, wenn es bewiesen wäre, dass die chemischen Wechselbeziehungen der Atome durch ihre Gruppierung im Raume bedingt würde, und wenn diese Gruppierung bestimmt werden könnte, sich wohl mathematische Formeln für sie finden liessen, so gut wie sie sich zur Bestimmung der Lage eines Punctes im Raume finden.

Zugleich musste Kekulé, da er einmal den Begriff von der Valenz der elementaren Atome und der durch sie bedingten Valenz zusammengesetzter Gruppen eingeführt hat, zugeben, dass die rationellen Formeln häufig etwas mehr als nur die Reactionen, zu denen der Körper befähigt ist, ausdrücken. In der That findet man, dass schon in der 2. Lieferung des Werkes von Kekulé bald hier bald dort der Begriff von der chemischen Beziehungsweise gewisser Atome im Molecul (von der Constitution in Kolbe's Sinne, — von der chemischen Structur) ziemlich klar ausgesprochen ist. Diesem Be-

*) Vergl. Butlerow: Ueber die Erklärungsweisen der Isomerie (Zeitschrift f. Chem. 1863. S. 500). (Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

***) Das weiter unten Gesagte bezieht sich auf die vier ersten Lieferungen des Lehrbuches von Kekulé (I. Bd. und die erste Hälfte des II. Bandes). (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

griffe widerspricht aber direct der Gebrauch mehrerer Formeln für ein und denselben Stoff. Zugleich blieb Kekulé nicht immer dem Begriffe von der Valenz der elementaren Atome treu, und unter den rationellen Formeln, die er verschiedenen Körpern gab, fanden sich zuweilen solche, die sie als Verbindungen zweier gesättigter Molecüle erscheinen lassen.*)

68. Kolbe gebrauchte seinerseits die rationellen Formeln als Constitutionsformeln. Er war ein eifriger Gegner der früheren Begriffe, der Unitartheorie und der typischen Anschauungen im Allgemeinen, doch haben Thatsachen auch ihn ihre Macht fühlen lassen: viele der Molecularformeln (der Aether, der Anhydride univalenter Säuren u. a.), die Kolbe lange bestritt, wurden von ihm angenommen, und er kam selbst zu einer typischen Anschauung der organischen Stoffe (s. § 64), — einer Anschauung, die den mechanischen Typen Dumas', welche Kolbe früher eifrig bestritt, nicht fern war. Die Valenz der Elemente, welche eigentlich die Grundidee der mechanischen Typen bildet, — die durch sie bedingte Valenz der Radicale und der Begriff von der Sättigung, traten ebenfalls ins Bereich der theoretischen Anschauungen Kolbe's, und dennoch blieb er den früheren Atomen des Kohlenstoffs ($C = 6$, $O = 8$) u. a., und der früheren Formel des Wassers ($HO = 9$) treu. Kolbe erkannte an, dass von dem Kohlenstoff nie weniger als zwei Atome in organische Verbindungen treten, — nennt $C_2 = 12$ Carbonyl, weicht aber noch nicht den Anforderungen der Consequenz, wo es sich um den Sauerstoff und dessen Analoga handelt. Er setzt das Vorhandensein von Wasser ($HO = 9$) in der Zusammensetzung aller Körper voraus, die nach der oben angenommenen Anschauungsweise einen Wasserrest enthalten, und indem er $O = 8$ setzt, beraubt er sich, dem Begriffe von der Valenz zuwider, der Möglichkeit erklären zu können, durch welchen chemischen Zusammenhang dieses Wasser in den Molecülen zurückgehalten wird, oder wodurch die beiden Radicale in den Aethern verbunden sind u. s. w. Dieses führt Kolbe ferner zu einem kaum zu rechtfertigenden Begriff von dem Wasserrest (nach Kolbe — das Radical Oxyd), den er als mit Wasserstoffhyperoxyd identisch oder isomer

*) Vergl. Butlerow: Ueber die Erklärungsweisen der Isomerie.
(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

betrachtet. Freilich würde Kolbe, wenn er $O = 16$ setzte, der Möglichkeit beraubt werden, Körper von Kohlenoxyd oder Kohlensäure (s. §. 64) als Typen abzuleiten, doch ist es klar, dass in den Formeln, die er diesen Stoffen beilegt ($C_2O_2 = 28$, $C_2O_4 = 44$), die Sauerstoffatome ($O = 8$) nur Affinitätseinheiten repräsentiren, und die Formeln CH_2 (das hypothetische Methylen) und CH_4 (Sumpfgas), oder die Zeichen C'' , C^{IV} , wären eben so hinreichend um auf dieselben, als auf Typen, verschiedene zusammengesetzte Körper zu beziehen.

Während Kolbe anfangs die Substitution als Thatsache gezwungen anerkannte, entwickelte er nun selbst diese Idee, und hingerissen, so zu sagen, durch das Aeussere der Formeln, liess er zuweilen die Beurtheilung der Angriffspunkte der Affinität (vergl. § 59), die seinen Anschauungen als Ausgangspunkt diente, in den Hintergrund treten. In der That sind die Schlüsse, zu denen ihn die Substitutionsformeln führten, nicht immer durch Versuche bestätigt worden. — Zur Vereinigung der Ansichten von Kekulé und Kolbe wäre schon hinreichend gewesen, dass der erstere das Princip der chemischen Structur vollkommener erkannt und allgemeiner angewandt, und dass der letztere das wahre Sauerstoffatom $O = 16$ angenommen hätte.

Consequenter und mit Bestimmtheit führte zu der Zeit Erlennmayer in seinen einzelnen Aufsätzen, die viele, in theoretischer Beziehung interessante Fragen betreffen, das Princip der chemischen Structur durch.

69. Wenn auch einige von den übrigen Chemikern ihre theoretischen Ansichten in Kürze hie und da aussprachen, waren diese Ansichten im Grunde mehr oder weniger den in diesem Werke angenommenen verwandt. So wies z. B. Würtz, in Folge seiner Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe, auf die Möglichkeit hin, ihre Isomerie durch Betrachtungen, ähnlich den in § 46 erläuterten, zu erklären. Andere Gelehrte, ebenfalls ihren Unternehmungen zufolge, schilderten Ansichten, in denen sich auch die Begriffe von der chemischen Structur abspiegelten, doch wurden diese Begriffe öfters nur unentschlossen und unbestimmt formulirt. So drückte z. B. Heintz Radicale, welche Wasserreste enthalten, durch Typenformeln aus und nannte sie *typische* Radicale; Wislicenus, statt entschieden von dem Vorhandensein oxydirten Was-

serstoffes (Wasserrest) im Molecul und von dem Säurecharacter, den der Wasserstoff annimmt, wenn der mit ihm vereinigte Sauerstoff sich durch seine andere Affinitätseinheit mit der Gruppe CO (s. § 45) verbindet, zu sprechen, sprach von einem *negativen Aequivalenzwerth* der Gruppe CO, von der Sättigung dieser Aequivalenz (Verwandtschaft) *im Sinne des Wassertypus*, d. h. — durch einen Wasserrest. Endlich gab und gibt es noch jetzt Chemiker, wie z. B. Berthelot, welche die theoretischen Anschauungen ganz verwerfen und hauptsächlich empirische Formeln gebrauchen.

69a. Die eigentliche Bedeutung und die Nothwendigkeit des Princip chemischer Structur wurden im Verlaufe der vier letzten Jahre mehr und mehr anerkannt und einige theoretische Folgen desselben, namentlich das wahrscheinliche Vorhandensein dieser oder jener Isomerie betreffend, von verschiedenen Seiten erörtert. Sogar die Ausdrücke „Structur“ (anstatt „Constitution“), „Structurformeln“ (anstatt „rationelle Formeln“) haben einiges Bürgerrecht in der Wissenschaft erhalten. Zugleich kam man von der Anwendung der Typen allmähig ab.*) Die auf das Princip chemischer Structur gegründeten Schlüsse werden in den meisten Fällen auch durch Thatsachen vollkommen gerechtfertigt, und man wird sich nicht irren, wenn man sagt, dass dieses Princip, welches schon zu einigen merkwürdigen Thatsachen geführt hat, in nächster Zukunft noch viele neue, nicht unwichtige Entdeckungen voraussehen lässt. — Heutzutage kommen bei den Anhängern des Princip chemischer Structur nur noch kleine Meinungsverschiedenheiten vor, die meistens derartig sind, dass die vorhandenen Thatsachen zu ihrer Ausgleichung noch kaum ausreichen. So geht es z. B. mit der Annahme der Verschiedenartigkeit einzelner Affinitätseinheiten polyvalenter Atome. Einerseits ziehen jetzt einige der Chemiker (Erlenmeyer), welche die obige Annahme für nöthig hielten und sie bis zur neuesten Zeit vertheidigten, es vor, diese Annahme vorläufig bei Seite zu lassen. In der That bedarf die Isomerie solcher Körper, deren Molecul nur *einen* Fall chemischer Structur zulässt, noch weiterer Beweise. Andererseits aber scheinen andere Chemiker dieser Annahme zu hul-

*) Auch in den letzten, nach dem Jahre 1863 erschienenen Lieferungen des Lehrbuchs von Kekulé kommen keine Typen mehr vor.

digen. Wendet man sich namentlich zu einigen Vermuthungen über die zu erwartenden Isomeriefälle, welche durch Facta widerlegt werden oder bis jetzt mit den authentischen Thatsachen nicht übereinstimmen, so findet man wirklich, dass diese Vermuthungen, obgleich ihre Grundlagen von ihren Urhebern nicht vollkommen klar erörtert sind, eigentlich auf der Annahme einer Verschiedenheit der Affinitätseinheiten polyvalenter Atome beruhen, das Princip der chemischen Structur aber dabei bei Seite gelassen ist. Hierher gehören z. B. die Meinung von Kekulé über die Existenz von drei Alkoholen $C_3H_7(HO)^*$, die Vermuthung von Kolbe über die Isomerie einiger Ketone etc. Zugleich haben sich aber die Voraussetzungen von Kolbe über die Isomeriefälle bei den Alkoholen, zu deren Formeln man auf dem Wege der Substitution gelangen konnte, die jedoch dem Princip chemischer Structur (vergl. § 46) vollkommen entsprechen — auf das Brillanteste durch Thatsachen bestätigt.

Ferner sind auch die Ansichten, welche man über die Art der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome im ungesättigten Molecül hegt, verschieden. Einige Chemiker (Frankland, Crum-Brown etc.) ziehen es vor zu glauben, dass wirklich keine freie Affinitätseinheiten im Molecül vorhanden sein, und dass zwei einem und demselben Kohlenstoffatom gehörende Affinitätseinheiten sich nicht gegenseitig binden können. So wird z. B. nach dieser Ansicht das Molecül $\left. \begin{array}{c} CH_3 \\ CH \end{array} \right\}$ unmöglich und C_2H_4 muss die Structur $\left. \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\}$ besitzen. Andere dagegen, z. B. Lothar Meyer,**) sprachen vor einiger Zeit die Meinung aus, dass die (schon vor Jahren in der Originalausgabe dieses Werkes gemachte) Annahme ungesättigter Affinitäten sich dem Verhalten der Stoffe viel besser anpasse. Noch andere (H. L. Buff) ziehen vor, die Existenz ungesättigter Molecüle, z. B. die der

*) Kekulé, Constitution der aromatischen Verbindungen. Zeitschr. f. Chem. 1865. S. 181. Anm. und Figurentafel. Vergl. auch Erlenmeyer: Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin. Annal. d. Chemie und Pharm. Bd. CXXXIX S. 217 Anmerk.

(Anm. des Verf. z. deutsch. Uebers.)

**) Ueber einige Zersetzungen des Chloräthyls. Annal. d. Chem. und Pharm. CXXXIX S. 265.

Kohlenwasserstoffe, dadurch zu erklären, dass in denselben ein oder mehrere Atome des Kohlenstoffs mit niederer, aber immer paarer Valenz begabt seien und bei der Sättigung des Molecüls eine höhere Valenz erhalten. Nach dieser Ansicht hat das Aethylen C_2H_4 die Structur $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$, und ein Atom Kohlenstoff ist in denselben bivalent, das andere quadrivalent; die Structur $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ und andere analoge Fälle wären hiernach unmöglich, weil sonst die Kohlenstoffatome trivalent erscheinen würden. Gegen diese letzte Ansicht sprechen aber Thatsachen (die wirkliche, nun thatsächlich bewiesene Existenz

eines Butylens $C \begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{cases} = C_4H_8$). Ueberhaupt gehören aber

die meisten derartigen Speculationen noch ins Gebiet der Hypothesen, und die in diesem Werke angenommene Anschauungsweise scheint insofern den Vorzug zu verdienen, als sie der Ansicht über die theoretisch-möglichen Isomeriefälle einen weiteren Spielraum lässt.

Aus dem in der ersten Abtheilung dieses Buches Gesagten geht hervor, dass der chemische Character eines jeden, in einem zusammengesetzten Molecül enthaltenen Atoms und sein Verhalten zu Reagentien in hohem Grade durch die Natur und die Art der gegenseitigen Bindung der anderen Atome, die sich in demselben Molecül befinden, oder, was dasselbe ist, durch die Zusammensetzung und die chemische Structur des zusammengesetzten Molecüls bedingt werde. Zugleich ist einleuchtend, dass der chemische Gesamtcharacter eines jeden Stoffes selbst sich aus dem chemischen Verhalten seiner elementaren Bestandtheile zusammensetzt. — Ein Versuch, diese Beziehungen in ihrer gegenseitigen Abhängigkeit einiger Maassen zu characterisiren, wird am Ende dieses Werkes dargeboten.

Classification der organischen Verbindungen.

70. Das Eintheilen der Körper in verschiedene Abtheilungen und Gruppen sowohl, wie das Entstehen allgemeiner Folgerungen und theoretischer Anschauungen setzen eine, zum Urtheilen über die nähere oder entferntere Aehnlichkeit der Körper unter einander, genügende vorläufige Bekanntschaft mit ihren Eigenschaften voraus. Daher ist es natürlich, dass die Entwicklung der Theorien in der Chemie und die allmälige Vervollkommnung der chemischen Classificationen gleichen Schritt hielten.

So lange die Bekanntschaft mit den organischen Körpern nur eine oberflächliche war und sich hauptsächlich auf die äusseren Eigenschaften beschränkte, während die Umwandlungen und gegenseitigen Beziehungen fast ganz unbekannt blieben, konnten die Classificationen der organischen Verbindungen, vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, keine natürlichen sein. Man gruppirte damals die Körper nach ihrer Abstammung, nach der Farbe, Consistenz u. s. w., theilte sie in flüchtige Oele, Harze, Farbstoffe u. s. w. — Eine nähere, wenn auch noch nicht vollkommene Bekanntschaft mit den chemischen Eigenschaften eines Theiles der organischen Verbindungen führte zur Unterscheidung von Säuren, Alkaloiden, indifferenten Körpern und liess die ersten in flüchtige und nicht flüchtige, die zweiten in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige, die dritten in stickstoffhaltige und stickstofffreie u. s. w. theilen.

Das Auftauchen theoretischer Anschauungen machte es möglich — bezüglich der Stoffe wenigstens, bei denen diese Anschauungen Verwendung fanden —, zu mehr wissenschaftlichen Systemen überzugehen. Jede Theorie spiegelte sich

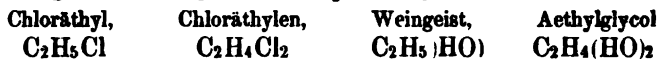
in der Classification ab: Die Anhänger der Aethertheorie (s. § 51) vereinigten in eine Gruppe den Weingeist mit seinen Derivaten als Verbindungen eines und desselben Körpers, des Aetherins, mit verschiedenen andern Körpern; die Anhänger der Theorie von den zusammengesetzten Radicalen stellten die Körper zusammen, in denen sie ein und dasselbe zusammengesetzte Radical voraussetzten; die Kerntheorie (s. § 52) diente Laurent als Grundlage zu einer ziemlich vollständigen Classification, die von Gmelin in seinem, sich durch Vollständigkeit auszeichnenden Werke „Handbuch der Chemie“ angenommen ist.

Die Entwicklung des Begriffs von dem chemischen Molekül, von denjenigen Quantitäten, in denen die Körper im chemischen Sinne einander entsprechen und zwanglos mit einander verglichen werden können, verschaffte der Wissenschaft eine festere Grundlage zur Beurtheilung der Aehnlichkeit der Körper, und die Homologie, auf die Schiel zuerst hingewiesen, führte zu der sogenannten Reihen-Classification, zu der Gerhardt das Fundament legte, und die er in seinem berühmten „Traité de chimie organique“ vollständig durchführte.

71. Indem Gerhardt die physikalischen Eigenschaften und den chemischen Charakter (saure, alkalische und indifferente Reaction) bei der Classification als untergeordnete Kennzeichen betrachtete, nahm er die Metamorphosen der Stoffe als Basis für dieselbe an. Er stellte die ihrer Entstehungsweise nach verwandten Körper, die sich aus einander bilden, zusammen, und gründete so aus ihnen die heterologen oder genetischen Reihen (s. § 40). Nach der genetischen Reihe von Körpern mit dem kleinsten Kohlenstoffgehalt stellte er genetische Reihen von Körpern auf, die immer mehr und mehr Kohlenstoff enthalten und mit den Körpern der niederen Reihen homolog (s. § 40) sind. Auf diese Weise bilden die genetischen Reihen, so zu sagen, eine allgemeine homologe Reihe. Nach den Reihen der gesättigten Stoffe beschreibt Gerhardt in derselben Ordnung die mit ersteren isologen ungesättigten Körper. Jede genetische Reihe zerfällt, nach der Classification Gerhardt's, wiederum in Gruppen, bestehend aus Körpern, in denen ein und dasselbe Radical angenommen werden kann, und aus ihren nächsten Derivaten, z. B. aus Körpern, in denen der radicale Wasserstoff durch Chlor oder Brom substituirt ist. — Endlich werden die Körper jeder Gruppe der Reihe nach als Derivate

der vier von Gerhardt angenommenen Typen (s. § 56) betrachtet.

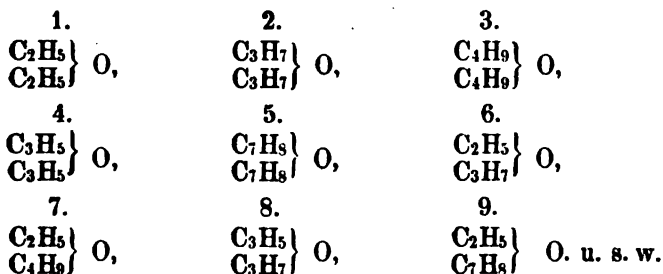
Eine solche Gruppierung der Stoffe nach homologen, genetischen und isologen Reihen beruht wirklich auf Thatsachen, auf Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Körper, der wiederum gewisse Beziehungen zwischen den chemischen Eigenschaften entsprechen; sie kann aber streng genommen nur auf solche Körper angewandt werden, in deren Molecul alle Kohlenstoffatome unmittelbar mit einander vereinigt sind, und auch hier sogar kann ein Körper willkürlich bald an diesen, bald an jenen Platz einer genetischen Reihe gestellt werden. Es ist in der That natürlich, beim Einreihen der Körper in homologe oder isologe Reihen im ersteren Falle mit den einfachsten Gliedern, im letzteren mit den gesättigten Körpern, da diese die einfachsten chemischen Erscheinungen zeigen, zu beginnen, die Stelle der ferneren Glieder wird dann schon durch die regelmässige Differenz in der Zusammensetzung der Stoffe bedingt. In einer genetischen Reihe hingegen kann die Zusammensetzung der Glieder ebenso verschieden sein, wie ihr chemisches Verhalten. Daher hängt ein Nähern der einen und ein Trennen der andern Glieder einer genetischen Reihe von der persönlichen Anschauung des Classificators ab, und jedenfalls muss für diese letztere Gruppierung noch ein neues, von den Begriffen der Homologie und Heterologie unabhängiges Princip hinzugezogen werden. Z. B.:



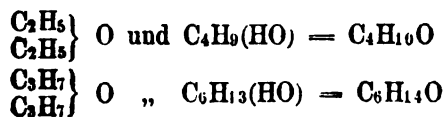
gehören alle zu *einer* genetischen Reihe, und können leicht in einander übergeführt werden; von ihnen gleichen sich die beiden ersten durch ihren Chlorgehalt, die beiden letzten durch den Wasserrest HO, während nach dem Kohlenstoffradical C_2H_5 das Chloräthyl sich dem Weingeist nähert, und das Chloräthylen sich nach seinem Radical C_2H_4 dem Aethylglycol anschliesst. Als Grundlage zur Gruppierung kann hier sowohl die eine, als die andere Aehnlichkeit benutzt werden: die erstere erfordert einerseits die Zusammenstellung der beiden Chlorproducte, andererseits die der beiden Hydrate [(HO) enthaltenen Körper], die zweite hingegen lässt das Chloräthyl dem Weingeist, und das Chloräthylen dem Aethylglycol an die Seite stellen. Fügt man noch hinzu, dass z. B. in dem Chloräthylen bei gewissen Reactionen die Gruppe $(C_2H_4)''$ und bei andern

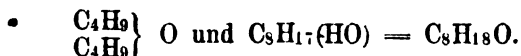
die Gruppe $(C_2H_4Cl)'$ dem Aethyl $(C_2H_5)'$ entsprechend als Radical auftritt, und dass überhaupt der Begriff von einem gewissen, in einem Stoff enthaltenen Radicale (vergl. § 31) einer bestimmten, unwandelbaren Bedeutung entbehrt, so wird es einleuchtend, dass die von Gerhardt zur Theilung der genetischen Reihen in Gruppen gewählten Grundlagen nicht ganz genügend sind. Zugleich ist die Unzulänglichkeit der Typen, welche Gerhardt zur Theilung der Gruppen benutzte, schon oben (s. § 66) dargethan worden.

72. Was die Körper anbelangt, in denen die unmittelbar mit einander vereinigte Kohlenstoffatome enthaltenden Radicale durch polyvalente Atome anderer Elemente vereinigt sind, so können solche Körper mit gleichem Rechte verschiedenen homologen, genetischen und isologen Reihen zugezählt werden. — Z. B. die Alkoholradicale $(C_2H_5)'$, $(C_3H_7)'$, $(C_4H_9)'$, welche Reste gesättigter Molecüle darstellen, und die Radicale $(C_3H_5)'$, $(C_7H_9)'$, Reste ungesättigter Molecüle, die mit *einer* Affinitätseinheit thätig sein (univalent erscheinen) können, geben mit einem Atome Sauerstoff O' folgende Verbindungen (Aether):



Obgleich die Körper 1, 2 und 3 Radicale enthalten, die unter sich homolog sind, so differiren ihre empirischen Formeln $C_4H_{10}O$, $C_6H_{14}O$, $C_8H_{18}O$ doch um $C_2H_4 = 2(CH_2)$ und erscheinen demgemäss als nicht unmittelbar auf einander folgende Glieder einer homologen Reihe. Diesen Formeln nach kann man sie zu den genetischen Reihen rechnen, welche die Kohlenstoffgruppen C_4 , C_6 , C_8 enthalten, während sie in der Wirklichkeit mit den Alkoholen dieser Reihen nur metamer sind:





Ihrer Entstehungsweise nach gehören die Aether 1, 2 und 3 der 2., 3. und 4. genetischen Reihe an. Fast dasselbe lässt sich auch von den Stoffen 4 und 5 sagen. Nimmt man nun auch wirklich die Entstehungsweise, die Zusammensetzung der *Radicals* als Grundlage zur Einreihung der in Rede stehenden Körper in diese oder jene Reihe an, so kann auch dann noch der Aether 6 sowohl in die 2. als in die 3., der Aether 7 in die 2. und in die 4., der Aether 9 in die 2. und in die 7. genetische Reihe gestellt werden. Zugleich hat der Aether 8 gleiches Recht auf die Reihe der gesättigten Körper (nach dem Radical C_3H_7) wie auf die der ersteren isologe Reihe der ungesättigten Körper (nach dem Radical C_3H_5); der Aether 9 kann ebenso gut zu den Aethylderivaten, da er das Radical $(\text{C}_2\text{H}_5)'$ (Aethyl) enthält, wie zu den Benzylderivaten, da er $(\text{C}_7\text{H}_8)'$ (Benzyl) enthält, gezählt werden.

Es ist einleuchtend, dass für den Stickstoff, der drei und mehr Radicals zu einem Molecül vereinigen kann, die besprochenen Verhältnisse noch weit complicirter sein müssen, und werden die Principien der Homologie und Isologie als einzige Grundlagen der Classification angenommen, so bleibt den persönlichen Anschauungen des Classificators ein weiter Spielraum.

In dieser Beziehung kann in der That der von Gerhardt vorgeschlagenen Classification ein Vorwurf gemacht werden: Körper, die mehrere mittelbar mit einander vereinigte Radicals enthalten, müssen häufig, indem sie zu den Derivaten des einen dieser Radicals gestellt, nothwendig von andern Körpern entfernt werden, denen sie ihrer Entstehungsweise nach ebenso nahe sind.

73. Die Nachfolger Gerhardt's zogen es vor, bei Beschreibung der organischen Körper die Glieder jeder homologen Reihe zusammenzustellen. Ein solches Zusammenstellen wird durch die chemische Analogie der Homologe gerechtfertigt, und aus den homologen Reihen, welche eine nach der andern folgen, entsteht dann eine, sozusagen allgemeine genetische Reihe. Der Platz in dieser genetischen Reihe wurde den homologen Reihen besonders durch die Valenz der in ihnen enthaltenen Radicals angewiesen. Auf die homologen Reihen der gesät-

tigten Körper und einiger, ihnen nahestehender, ungesättigter Verbindungen liess man gewöhnlich Reihen von solchen ungesättigten Stoffen, die bedeutend mehr Kohlenstoff als Wasserstoff enthalten, folgen.

Dieses System bietet ebenfalls viele von jenen Mängeln, die dem Gerhardt'schen Reihensystem eigen sind. Der Begriff von der Valenz eines in einem Körper enthaltenen Radicals ist, so lange die Zusammensetzung des Radicals nicht gegeben ist, schon insofern sehr unbestimmt, als fast in jeder Verbindung Radicale von verschiedener Zusammensetzung und Valenz angenommen werden können: je nach der Art der Umwandlung gibt ein und derselbe Körper bald ein univalentes bald ein polyvalentes Radical. Demzufolge reicht das Princip der Valenz der Radicale nicht einmal zur natürlichen Classification vieler solcher Körper aus, in denen sich die Kohlenstoffatome in unmittelbarem Zusammenhange befinden. Die persönliche Anschauung des Classificators muss hier abermals in erster Reihe erscheinen. — Was aber die aus verschiedenen Radicalen, welche mittelbar durch polyvalente Atome verbunden sind, zusammengesetzten Molecüle anbelangt, so können sie, wie in der Classification Gerhardt's, mit gleichem Rechte verschiedenen Reihen und Gruppen zugezählt werden.

74. Jetzt, wo die Begriffe von den Typen, Radicalen u. a. auf die umfassenderen Begriffe von der chemischen Structur, von der Valenz der Elemente und von der durch sie bedingten Complication der Molecüle zurückgeführt werden, kann die von Gerhardt und Anderen angenommene Classification nicht mehr den Erfordernissen der jetzigen Wissenschaft entsprechen. Die von Willkür freien Principien der früheren Classificationen — Homologie und Isologie — müssen dem Begriff von der Complication der Molecüle, in seiner Abhängigkeit von der Valenz der elementaren Bestandtheile und von der chemischen Structur, untergeordnet werden. Nachdem die Aehnlichkeit und Verschiedenartigkeit der Körper in allen diesen Beziehungen erklärt worden, wurde die Aufstellung eines bestimmten Systems möglich, in welchem die Stelle eines jeden Körpers weniger als früher von den Reactionen, auf welche dieser Körper hauptsächlich untersucht worden ist, abhängt. Die Reihengruppirung, Homologie und Isologie, indem sie in aller Strenge, wie eben gezeigt worden, nur auf Körper mit unmittelbar vereinigt-

ten Kohlenstoffatomen angewandt wird, dient in dieser neuen Classification nur zur Bildung kleinerer Abtheilungen, zur Zusammenstellung ähnlicher Stoffe.

Näheres über das Reihensystem.

Nach dem Reihensystem können die Körper weder beim Beschreiben derselben, wobei sie nothwendig in einer Linie zu liegen kommen, noch bei Anordnung in einer Ebene, selbst nicht einmal bei Vertheilung derselben nach den drei Dimensionen des Raumes so vertheilt werden, dass der Platz eines jeden allen seinen Analogien entspreche.

Ein Beispiel wird am Besten diese Idee klar machen. Dem gesättigten Kohlenwasserstoff C_2H_6 entsprechen die Homologe C_3H_8 , C_4H_{10} u. s. w., jeder von ihnen kann Chlorproducte C_2H_5Cl , C_3H_7Cl , C_4H_9Cl , Hydrate, (die einen Wasserrest enthalten) $C_2H_5(HO)$, $C_3H_7(HO)$, $C_4H_9(HO)$ und verschiedene andere Derivate geben. — Alle diese Stoffe können auf der Ebene in horizontale — genetische, und verticale — homologe Reihen vertheilt werden:

Kohlenwasserstoffe	Chlorproducte	Alkohole
C_2H_6	C_2H_5Cl	$C_2H_5(HO)$
C_3H_8	C_3H_7Cl	$C_3H_7(HO)$
C_4H_{10}	C_4H_9Cl	$C_4H_9(HO)$
$C_n H_{2n+2}$	$C_n H_{2n+1}Cl$	$C_n H_{2n+1}(HO)$

Hier ist in der That ein gewisses Verhältniss zwischen der Zusammensetzung und den Eigenschaften vorhanden.

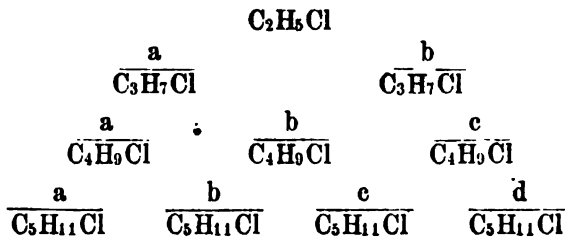
Ferner bestehen für diese Stoffe Isologe, die sich nur durch einen geringeren Wasserstoffgehalt auszeichnen, und die ihren Eigenschaften nach in einem gewissen Verhältniss sowohl zu diesen Stoffen, als zu einander stehen. Setzt man voraus, dass alle theoretisch möglichen Isologe wirklich existiren, so erhält man für die Stoffe C_4H_{10} , C_4H_9Cl , und $C_4H_9(HO)$ folgende (horizontale) isologe Reihen:

C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6	C_4H_4	C_4H_2
C_4H_9Cl	C_4H_7Cl	C_4H_5Cl	C_4H_3Cl	C_4HCl
$C_4H_9(HO)$	$C_4H_7(HO)$	$C_4H_5(HO)$	$C_4H_3(HO)$	$C_4H(HO)$

Die genetischen Reihen laufen jetzt vertical, die homologen aber sind gar nicht angegeben, und es ist einleuchtend, dass, indem man die Körper auf der Ebene vertheilt, jedesmal die Bezeichnung *einer* Art der Reihen (entweder der homo-

logen, oder der isologen, oder der genetischen) wegbleiben muss: in dem ersten der angeführten Beispiele fehlen die Isologen, in dem zweiten die homologen Reihen. Es ist wohl kaum nöthig hinzuzufügen, dass, sobald die Zusammensetzung irgend eines Körpers bekannt ist, es leicht ist die empirische Zusammensetzung seiner Homologe zu errathen und a priori zu bestimmen, mit welchem einfachsten Gliede die homologe Reihe beginnt. Für den Körper $C_2H_2O_4$ z. B. ist ein niedrigeres Homolog unmöglich, für die Körper C_6H_6 (Benzol) und $C_7H_6O_2$ (Benzoëssäure) würden die niedrigsten, theoretisch möglichen Homologe C_4H_2 und $C_5H_2O_2$ sein, so dass in den genetischen Reihen von Körpern mit 2 oder 3 Atomen Kohlenstoff die dem Benzol und der Benzoëssäure entsprechenden Körper fehlen werden. — Was die höchste Grenze der homologen Reihen anbelangt, so wird sie durch die Theorie nicht angewiesen: a priori scheint die Complication bis ins Unendliche sich fortsetzen zu können. — Die Zahl der Glieder in heterologen (genetischen) Reihen wird durch die Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung bestimmt, die um so grösser sein kann, je complicirter die eine Reihe bildenden Körper, und je verschiedenartiger ihre Bestandtheile sind. Was die isologen Reihen betrifft, so ist es gewöhnlich leicht ihre Länge voranzusehen: für das Aethylen C_2H_4 z. B. kann es offenbar nur *ein* niederes C_2H_2 und ein höheres Isolog C_2H_6 (die gesättigte Verbindung) geben; für Benzol C_6H_6 ist das niedrigste theoretisch mögliche Isolog C_6H_2 und das höchste (gesättigte) C_6H_{14} u. a. (§ 39). Künftige Forschungen müssen entscheiden, welche Glieder der verschiedenen Reihen, die theoretisch möglich scheinen, in der That existiren (§ 47). — Offenbar können die Reihen der drei erwähnten Ordnungen nur bei Gruppierung der Körper nach drei Richtungen, d. h. im Raume beibehalten werden, diese drei Richtungen können aber nur dann genügen, wenn jeder Formel nur *ein* Körper entspricht. Oben (§ 47) ist jedoch bemerkt worden, dass z. B. der Formel $C_3H_7(OH)$ zwei Isomere entsprechen, und dass, ohne Zweifel, solche Isomere auch für die meisten andern Formeln möglich sind. So erscheint denn eine empirische oder verkürzte rationelle Formel fast immer als Repräsentant einer ganzen Gruppe isomerer Körper. Zwischen dem Grad der durch eine solche Formel ausgedrückten Complication und der Anzahl der Isomere besteht, aller Wahr-

scheinlichkeit nach ein gewisses Verhältniss, so dass mit der Complicirung auch die Zahl der Isomere regelmässig und, wie es scheint, sehr rasch wächst. Man kann sich vorstellen, dass die Isomere aller Glieder einer homologen Reihe zusammengenommen Strahlen bilden, deren Mittelpunkt der einfachste Körper, welcher keine Isomere hat, ist. Nimmt man an, dass in der homologen Reihe der Körper $C_n H_{n+1} Cl$ die Zahl der Isomere für jedes um CH_2 complicirtere Glied um Eins wächst, und bezeichnet man die Isomere mit über denselben geschriebenen Buchstaben, so entstehen folgende Reihen:



Offenbar würde für solche Isomere der Platz auch dann nicht ausreichen, wenn die Reihen nach den drei Dimensionen des Raumes vertheilt würden; ebenso ist es einleuchtend, dass, wenn man nur die empirischen Formeln der Stoffe ins Auge fasst, sich in diesem System auch nach diagonalen Richtungen bestimmte regelmässige Verhältnisse in der Zusammensetzung herausstellen, wodurch dann abermals bestimmte Reihen von Körpern entstehen.

Ein solches Reihensystem umfasst nur die Stoffe, in denen die Kohlenstoffatome unmittelbar mit einander verbunden sind, während es die Verbindungen, welche indirect vermitteltst polyvalenter Elemente (Sauerstoff, Stickstoff u. a.) verbundene Radicale enthalten, ausschliesst.

Gerhardt's Vergleich über das Reihensystem.

75. Die Vertheilung der Körper in dem Reihensystem vergleicht Gerhardt mit einem Spiel Karten, welches so gelegt ist, dass die allmähig im Werthe steigenden Karten von *einer* Farbe unter einander zu liegen kommen und eine verticale Reihe bilden, während die andern Farben, ebenso geordnet, sich neben der ersteren befinden. Die eine verticale Reihe bildenden Karten *einer* Farbe, aber von verschiedener Bedeutung

vergleicht Gerhardt mit Reihen von Körpern, die aus einander entstanden sind, aber verschiedene chemische Charaktere äussern (mit den genetischen Reihen), und die Karten von gleicher Bedeutung aber von verschiedenen Farben, die die horizontalen Reihen bilden, hält er den Reihen von Körpern entsprechend, die zwar verschiedenen Ursprungs, doch von ähnlichem chemischem Character sind, den homologen oder isologen Reihen. — Wenn nun auch einige Karten in einem solchen Systeme fehlen sollten, so wird ihr Platz doch benannt sein, und Jeder wird sich von ihnen einen Begriff machen können, ohne sie gesehen zu haben. Um diesen Vergleich zu vervollständigen, kann man annehmen, dass die horizontalen Reihen von Karten die homologen Reihen der Stoffe darstellen, dass auf das erste Spiel, bei Beibehaltung der früheren Ordnung, noch einige Spiele gelegt sind, die aus immer kleiner werdenden Karten bestehen, so dass das oberste Spiel aus den kleinsten Karten besteht. Dann werden die auf einander liegenden Karten von gleicher Farbe und Bedeutung aber von immer geringer werdender Grösse isologe Reihen darstellen, die senkrecht zu der durch die Reihen der ersten beiden Arten, durch das erste Spiel Karten, gebildeten Ebene stehen. Hier kann man noch hinzufügen, dass aus solchen, nach drei Richtungen auslaufenden Reihen einzelne Karten entfernt werden müssen, weil es besonders in den isologen Reihen der Körper Lücken giebt, für welche die entsprechenden Körper nicht nur noch nicht entdeckt sind, sondern gar nicht bestehen und auch nicht bestehen können (§ 74); ferner entsprechen die meisten einzelnen Karten nicht *einem* Körper, sondern einer ganzen Gruppe isomerer Körper. Einige auf diese Weise vertheilte Spiele Karten geben wirklich ein Bild von der Classification solcher Kohlenstoffverbindungen, in denen die Kohlenstoffatome unmittelbar mit einander verbunden sind; soll aber der Vergleich vollkommen den Thatsachen entsprechen, so muss noch angenommen werden, dass von jeder Karte ein grösserer oder kleinerer Theil abgeschnitten werden kann, und dass zwei, drei oder mehr Theile wieder auf irgend eine Art zu einem Ganzen vereinigt werden können. Die Theile von verschiedener Grösse werden dann den Radicalen und Resten entsprechen, und da sie nicht nur von gleichen, sondern auch von sehr verschiedenen Karten genommen werden können, so wer-

den auch die aus ihnen zusammengesetzten Karten häufig eine gemischte Bedeutung haben. Andererseits können zwei aus gleichen Abschnitten zusammengesetzte Karten dessen ungeachtet sich doch durch die Art der Vereinigung (durch die Natur der Atome und Reste, welche die einfachen Radicale zu einem Molecul vereinigen) von einander unterscheiden.

Bedeutung der Reihensysteme für die jetzige Classification.

76. Bei der Beschreibung bietet die Gruppierung der Stoffe, in deren Molecul alle Kohlenstoffatome unmittelbar mit einander verbunden sind, und die folglich in dem erwähnten Reihensystem einen Platz finden, keine weitere Schwierigkeiten. Aus diesem System können die einzelnen Reihen eine nach der andern in einer gewissen Ordnung herausgehoben und beschrieben werden.

Es ist jedenfalls am natürlichsten, bei der Beschreibung diejenigen Verbindungen unmittelbar auf einander folgen zu lassen, welche die grösste Analogie in ihren chemischen Eigenschaften zeigen; ebenso natürlich ist es, die Beschreibung der einfacheren Verbindungen der Beschreibung der complicirteren und verwickelte Verhältnisse zeigenden vorzuschicken. Aus diesen Gründen ist es passend, die Homologen und Isologen, welche dieselbe chemische Aehnlichkeit zeigen, zusammenzustellen. Es können also die Reihen stets so auf einander folgen: die homologe Reihe der gesättigten Körper, deren Beschreibung mit dem einfachsten Gliede beginnt; die homologe Reihe der ungesättigten Körper, der nächsten Isologen der Körper der ersten Reihe; die homologen Reihen der entfernteren Isologen, welche nach ihren *empirischen* Formeln immer weiter und weiter von dem Sättigungspunct entfernt erscheinen.

Stellt man sich ein Reihensystem vor, welches so in dem Raume gelegen ist, dass die homologen und isologen Reihen in der horizontalen Ebene rechtwinklig zu einander stehen, während die heterologen Reihen vertical zu der, durch die beiden ersten Arten von Reihen gebildeten, horizontalen Ebene gestellt sind, so wird natürlich eine jede horizontale Schicht des Systems eine Sammlung von Homologen und Isologen enthalten.

Wäre es nur um die Classification solcher Verbindungen zu thun, die in dem Reihensystem enthalten sind, so könnte man diese Schichten in einer gewissen Ordnung, eine allgemeine heterologe Reihe bildend, auf einander folgen lassen. Es gibt aber ausser den zum Reihensystem gehörigen Stoffen noch eine Menge von Körpern, die ausserhalb desselben stehen, und von denen jeder in der Classification eine angemessene Stelle finden muss. Hier kommen die Begriffe von der chemischen Structur, von der Valenz der Elemente und der hiervon abhängenden Complication der Molecüle zu Hülfe.

Allgemeine Grundlagen der jetzigen Classification.

77. Eine chemische Classification ist nur dann natürlich, wenn als Hauptgrund für die Zusammenstellung der Körper die Analogie ihrer chemischen Natur dient; diese Natur ist aber von der Natur der Bestandtheile, von ihrer Quantität und von der chemischen Structur des Molecüls abhängig. Ein pedantisches Durchführen dieser Principien könnte freilich unbecquem werden, und es giebt Fälle, wo sie einer grösseren Einfachheit und Klarheit geopfert werden müssen; jedoch bieten sie, wie es scheint, bei dem jetzigen Standpunct der Wissenschaft die sicherste Grundlage der Classification. Was die Natur der im Molecül enthaltenen Elemente anbelangt, so kommt das Vorhandensein eines von ihnen, des Kohlenstoffs, da er in allen organischen Verbindungen enthalten ist, bei der Classification der letzteren nicht in Betracht. Wenn nun die anderen Elemente sich mit Kohlenstoff vereinigen, so drücken sie ihren Verbindungen einen eigenthümlichen Character auf. Diejenigen Elemente, welche einander analog sind, geben auch analoge Verbindungen; es ist aber bekannt, dass mit gleicher Valenz gewöhnlich auch eine grössere oder geringere Aehnlichkeit der anderen chemischen Eigenschaften verbunden ist. Fasst man auch den Umstand in's Auge, dass durch die Valenz der Elemente die Möglichkeit einer gewissen charakteristischen Complication der Molecüle bedingt wird, so scheint es gerechtfertigt, die Kohlenstoffverbindungen vor allen Dingen nach der Valenz der in ihnen enthaltenen anderen Elemente einzutheilen.

Die Kohlenstoffverbindungen der univalenten Elemente können ferner nach der Natur ihrer Bestandtheile in zwei Abthei-

lungen getheilt werden, in Kohlenwasserstoffe und in Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe, die ausser Wasserstoff noch ein Haloïd enthalten, oder nur aus Kohlenstoff und einem Haloïd bestehen.

Die Quantität der unmittelbar mit einander vereinigten Kohlenstoffatome hat, wie Thatsachen beweisen, wenig Einfluss auf den chemischen Character des Körpers; fast dasselbe lässt sich auch von der Quantität des direct mit dem Kohlenstoff vereinigten Wasserstoffs sagen; da aber in den Kohlenstoffverbindungen der univalenten Elemente, z. B. in den Kohlenwasserstoffen, alle Kohlenstoffatome unmittelbar mit einander, und alle Atome des univalenten Elements, des Wasserstoffs, stets direct mit dem Kohlenstoff vereinigt sein müssen, so werden alle Kohlenwasserstoffe Homologe oder Isologe sein. Alle finden daher ihren Platz in dem oben erörterten Reihensystem und müssen natürlich, da sie eine von den Schichten desselben bilden, gerade wie die Homologe und Isologe überhaupt zusammengestellt werden.

Die Quantität des Haloïds und seine Natur üben einen gewissen Einfluss auf den chemischen Character des Stoffes aus. Demzufolge können die Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe nach der Quantität des Haloïds und nach seiner Natur unterschieden werden.

Den Haloïdverbindungen können zunächst ihnen entsprechende Körper zugesellt werden, die statt des Haloïds die Gruppe (NO_2)' enthalten. In der That entsprechen diese sogenannten Nitroproducte vielfach den Haloïdverbindungen.

Was die chemische Structur der Verbindungen des Kohlenstoffs mit univalenten Elementen anbelangt, so sieht man aus dem Gesagten, dass sie in allen diesen Verbindungen ziemlich ähnlich sein muss. Nur ist es möglich, dass die Kohlenstoffatome unter sich oder die univalenten Atome bezüglich der Kohlenstoffatome verschieden vertheilt sind (§§ 44 und 46), d. h. es kommen hier nur Fälle der absoluten Isomerie vor. — Die Isomere aber sind überhaupt ihren chemischen Eigenschaften nach sehr ähnlich und müssen natürlich neben einander gestellt werden, daher hat die chemische Structur für die weitere Eintheilung der Classe der Verbindungen des Kohlenstoffs mit univalenten Elementen wenig Bedeutung.

78. In den organischen Verbindungen der bivalenten Ele-

mente ist der Kohlenstoff gewöhnlich durch einen Theil seiner Affinität mit dem bivalenten Elemente, durch einen anderen Theil derselben mit univalenten Elementen, hauptsächlich mit Wasserstoff, oder auch mit Wasserstoff und einem Haloïd vereinigt. Daher können neben jede Gruppe der Kohlenstoffverbindungen, die ein bivalentes Element und Wasserstoff enthalten, ebenso wie für die Kohlenwasserstoffe, auch noch Haloïdproducte und die sich anschliessenden, die Gruppê (NO₂)^r enthaltenden Nitroproducte gestellt werden. — Ferner zerfallen die Kohlenstoffverbindungen der bivalenten Elemente, nach der Natur dieser letzteren, in Unterabtheilungen, und eine jede dieser Unterabtheilungen kann weiter nach der Anzahl der Atome der bivalenten Elemente, nach der chemischen Structur etc. eingetheilt werden. In den sauerstoffhaltigen Verbindungen z. B. ist der Sauerstoff entweder mit seiner ganzen Affinität an Kohlenstoff gebunden, oder er wirkt auf letzteren nur mit der Hälfte seiner Affinität, während die andere Hälfte derselben durch Wasserstoff gesättigt ist. In solchen Verbindungen (in den Hydraten) ist also ein Wasserrest (H'O") enthalten. Zugleich kann das einfache Radical d. h. eine Gruppe, bestehend aus unmittelbar mit einander vereinigten Kohlenstoffatomen, an die sich Atome anderer Elemente gelagert haben, entweder nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, welcher letztere durch seine beiden Affinitätseinheiten an den Kohlenstoff gebunden ist. So zerfallen die Hydrate in Körper mit einfachen *Kohlenwasserstoff*radicalen oder Alkohole, und in Körper mit einfachen *Oxykohlenwasserstoff*- (sauerstoffhaltigen) Radicalen oder Säuren. Die Anzahl der Wasserreste ertheilt den Körpern ihrerseits bestimmte Eigenschaften und führt zur Theilung der Alkohole und Säuren in ein-, zwei-, dreiatomige u. s. w. Endlich dient die Quantität des Sauerstoffs, der mit beiden Affinitätseinheiten an Kohlenstoff gebunden (in dem einfachen Radical) enthalten ist, als Grundlage für die weitere Eintheilung der Säuregruppe.

Eine andere Abtheilung von Sauerstoffverbindungen, in denen der sämtliche Sauerstoff durch seine ganze Affinität an den Kohlenstoff gebunden ist, kann als *Anhydride* von den Hydraten unterschieden werden. Das Sauerstoffatom kann hier zwei univalente Radicale zu einem Molecül vereinigen, und

wenn eines von den Radicalen polyvalent und mit mehreren Sauerstoffatomen — mit jedem durch eine Affinitätseinheit — vereinigt ist, so können offenbar Molecüle entstehen, die drei und mehr durch Sauerstoff vereinigte Radicale enthalten. So ist denn auch hier, wie bei den Hydraten, eine weitere Eintheilung möglich, gegründet auf die Quantität Sauerstoff und auf die Zusammensetzung der mit ihm verbundenen Radicale.

Wenn endlich einfache, mit Sauerstoff vereinigte Radicale polyvalent sind, so wird dadurch die Bildung von *Anhydrido-Hydraten* ermöglicht, welche Uebergangsstufen zwischen den vorigen Abtheilungen darstellen und einerseits Wasserreste, andererseits — wie in den Anhydriden, mit beiden Affinitätseinheiten an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatome enthalten.

79. Die Kohlenstoffverbindungen der trivalenten Elemente können ihrer Natur nach in stickstoffhaltige, phosphorhaltige, arsenhaltige u. s. w. eingetheilt werden. Je nachdem das einfache Radical Kohle und Wasserstoff, oder Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, zerfallen die stickstoffhaltigen Verbindungen in *Amine* und *Amide*; je nachdem in dem Radical ein Haloid oder ein Wasserrest enthalten ist, kann man einerseits Haloidproducte der Amine und Amide, andererseits *Hydratamine* und *Hydratamide* unterscheiden. Nach der direct den Stickstoff bindenden Valenz der in dem Molecül enthaltenen Radicale, wodurch eine grössere oder geringere Anzahl der im Molecül vorhandenen Stickstoffatome bedingt wird, können die Amine und Amide in einatomige, zweiatomige (Diamine, Diamide), dreiatomige (Triamine, Triamide) u. s. w. getheilt werden. Endlich können in der Abtheilung der Amine und Amide, je nach der Quantität der direct mit Stickstoff vereinigten Radicale, und zugleich nach der Quantität des mit ihm direct vereinigten Wasserstoffs (Ammoniakwasserstoff), primäre — wo ein Drittel der Stickstoffaffinität durch den Kohlenstoff des Radicals und zwei Drittel durch Wasserstoff gesättigt sind, secundäre — wo zwei Drittel der Stickstoffaffinität auf Kohle und ein Drittel auf Wasserstoff wirken, tertiäre — wo unmittelbar mit Stickstoff vereinigt Wasserstoff fehlt — Amine und Amide unterschieden werden. Ferner treten, da der Stickstoff und seine Analoge in gewissen Fällen mit fünf Affinitätseinheiten, wie in dem Salmiak, thätig sein können, für jedes Amin noch die entsprechenden Verbin-

dungen auf, in denen alle fünf Affinitätseinheiten des Stickstoffs gesättigt sind. Besondere Gruppen von Verbindungen bilden noch die sogenannten *Azo-* und *Diazoverbindungen*, von denen die letzteren wahrscheinlich die Gruppe (NN)“ enthalten. Weiter kommen noch die Cyanverbindungen, die die Gruppe (CN)‘ — Cyan enthalten u. s. w.

Die phosphor- und arsenhaltigen Verbindungen, obgleich sie in den meisten Fällen den stickstoffhaltigen Verbindungen analog sind, zeigen das Characteristische, dass die Reste ihrer Molecüle besonders geneigt sind, eine den Metallen analoge Rolle zu spielen und dadurch ganze Reihen von Derivaten zu geben, die den metallischen Verbindungen der anorganischen Chemie entsprechen. Auf eine analoge Weise verhalten sich viele andere Verbindungen, welche verschiedene, direct mit dem Kohlenstoff der Radicale vereinigte Metalle und Metalloide enthalten. Alle diese unter dem Namen metallorganische Verbindungen bekannten Körper können eine besondere Abtheilung bilden.

80. Dem Gesagten zufolge wird die Classification der organischen Verbindungen, die auf der Natur der Bestandtheile, auf ihrer Valenz und auf der chemischen Structur gegründet ist, im Wesentlichen folgende Form erhalten.

Class I: Verbindungen des Kohlenstoffs mit univalenten Elementen.

1. Gruppe: Kohlenwasserstoffe — $C_n H_m$. —
 - a) gesättigte — $C_n H_{2n + 2}$.
 - b) c) u. s. w. ungesättigte, die sich immer weiter vom Sättigungspunct entfernen — $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n - 2}$ u. s. w.
2. Gruppe: gesättigte und ungesättigte Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe — $C_n H_m Cl_x$, $C_n H_m Br_x$, $C_n Cl_m$ u. a.
3. Gruppe: Nitroproducte der Kohlenwasserstoffe — $C_n H_m (NO_2)_x$, $C_n (NO_2)_m$ u. a.

Class II: Kohlenwasserstoffverbindungen der bivalenten oder bivalent wirkenden Elemente (Sauerstoff, Schwefel).

- A) Hydrate, die einen Wasserrest (HO)‘ oder die ihm analoge Gruppe (HS)‘ enthalten.

1. Gruppe: Alkohole oder Hydrate der Kohlenwasserstoffradicale $\left. \begin{matrix} C_n H_m \\ H_x \end{matrix} \right\} O_x$.
 - a) einatomige oder Monohydrate $\left. \begin{matrix} (C_n H_m)' \\ H \end{matrix} \right\} O$ gesättigte und ungesättigte.
 - b), c) u. s. w. zweiatomige oder Dihydrate $\left. \begin{matrix} (C_n H_m)'' \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$, dreiatomige oder Trihydrate $\left. \begin{matrix} (C_n H_m)''' \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$, vieratomige und von höherer Atomigkeit.
2. Gruppe: Mercaptane oder Thio-Alkohole, oder Sulphhydrate der Kohlenwasserstoffradicale — Alkohole, welche Schwefel statt Sauerstoff enthalten — $\left. \begin{matrix} C_n H_m \\ H_x \end{matrix} \right\} S_x$.
3. Gruppe: Haloïdproducte der Alkohole; z. B. $\left. \begin{matrix} C_n H_m Cl_y \\ H_x \end{matrix} \right\} O_x$.
4. Gruppe: Säuren oder Hydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale — $\left. \begin{matrix} C_n H_m O_y \\ H_x \end{matrix} \right\} O_x$.
 - a) einatomige einbasische, gesättigte und ungesättigte $\left. \begin{matrix} (C_n H_m O) \\ H \end{matrix} \right\} O$.
 - b) zweiatomige: 1. einbasische (mit *einem* Atom Sauerstoff im Radical) — $\left. \begin{matrix} (C_n H_m O)'' \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$; 2. zweiatomige zweibasische (mit zwei Atomen Sauerstoff im Radical) — $\left. \begin{matrix} (C_n H_m O_2)'' \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$.
 - c) dreiatomige: 1. einbasische; 2. dreiatomige zweibasische $\left. \begin{matrix} C_n H_m O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$; 3. dreiatomige dreibasische $\left. \begin{matrix} C_n H_m O_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$.
 - d), e) u. s. w. vieratomige und von höherer Atomigkeit und verschiedener Basicität.
5. Gruppe: Thioderivate der Säuren.
6. Gruppe: Haloïd- und Nitroproducte der Säuren, von verschiedener Atomigkeit und Basicität und von verschiedenem Sättigungsgrade; z. B. $\left. \begin{matrix} C_n H_m (Cl oder NO_2)_z O_y \\ H_x \end{matrix} \right\} O_x$.
 - B) Anhydride, oder Oxyde einfacher Radicale, — Körper, in denen der Sauerstoff an die Kohlenstoffaffinität eines

- (z. B. bivalenten) einfachen Radicals gebunden ist, oder in denen mehrere Radicale zu einem Molecül vereinigt sind.
7. Gruppe: Anhydride der Alkohole (der Kohlenwasserstoffradicale) oder Aether, einfache und gemischte.
- a) Aether univalenter Radicale, gesättigte und ungesättigte — $\left. \begin{matrix} (C_n H_m)' \\ (C_n H_m)' \end{matrix} \right\} O$. —
- b), c) u. s. w., Aether bivalenter Radicale $\left. \begin{matrix} (C_n H_m)'' \\ (C_n H_m)'_2 \end{matrix} \right\} O$, $(C_n H_m)''O$, Aether trivalenter Radicale u. s. w.
8. Gruppe: Aldehyde und Ketone, besondere Oxyde bivalenter Kohlenwasserstoffradicale (isomer mit den vorhergehenden), die in besonderer Beziehung zu den Säuren und Alkoholen stehen.
9. Gruppe: Anhydride der Säuren, oder Oxyde der Oxykohlenwasserstoffradicale verschiedener Valenz und Sättigung; z. B. $\left. \begin{matrix} (C_n H_m O)' \\ (C_n H_m O)' \end{matrix} \right\} O$, $(C_n H_m O)''O$ u. a. — Hydroxyde dieser Radicale.
10. Gruppe: Gemischte, ein Kohlenwasserstoff- und ein Oxykohlenwasserstoffradical zugleich enthaltende Anhydride (zusammengesetzte Aether) von verschiedener Valenz und Sättigung; z. B. $\left. \begin{matrix} (C_n H_m O)' \\ (C_n H_m)' \end{matrix} \right\} O$, $\left. \begin{matrix} (C_n H_m O_y)'' \\ (C_n H_m)_2 \end{matrix} \right\} O_2$ u. a.
11. Gruppe: Anhydrido-Hydrate oder unvollständige Anhydride polyvalenter Radicale; z. B. $\left. \begin{matrix} [(C_n H_m)''(HO)'] \\ [(C_n H_m)''(HO)'] \end{matrix} \right\} O$ u. a.

Classe III: Kohlenstoffverbindungen, welche trivalenten oder pentavalenten Stickstoff enthalten.

1. Gruppe: Amine, — Verbindungen des Stickstoffs mit Kohlenwasserstoffradicalen. Amine der gesättigten und ungesättigten univalenten Radicale; primäre $\left. \begin{matrix} (C_n H_m)' \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, secundäre $\left. \begin{matrix} (C_n H_m)'_2 \\ H \end{matrix} \right\} N$, tertiäre $(C_n H_m)'_3 N$; ihre fünfatomigen Derivate, z. B. $(C_n H_m)'_4 NCl$ u. a. — Amine bivalenter Radicale (Diamine) z. B. $\left. \begin{matrix} (C_n H_m)'' \\ H_4 \end{matrix} \right\} N_2$ u. a. — Amine trivalenter Radicale (Triamine) u. s. w.; ihre fünfatomigen Derivate.

2. Gruppe: Hydratamine, — Amine der polyvalenten Kohlenwasserstoffradicale, die mit einem Wasserrest vereinigt sind; z. B. $[(C_n H_m)''(HO)']'H_2N$ u. a.
3. Gruppe: Amide oder Verbindungen der Oxykohlenwasserstoffradicale: primäre, secundäre und tertiäre Amide univalenter Radicale, gesättigte und ungesättigte, z. B. $(C_n H_m O) \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ H_4 \end{array} \right\} N$, $(C_n H_m O_x)'' \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ H_4 \end{array} \right\} N_2$ u. s. w. — Amide polyvalenter Radicale, Diamide, Triamide u. a.
4. Gruppe: Hydratamide, — Amide polyvalenter, mit Wasserresten vereinigter Oxykohlenwasserstoffradicale: Amido- und Aminsäuren von verschiedener Sättigung.
5. Gruppe: Imide, — Verbindungen bivalenter Radicale mit dem bivalenten Rest $(NH)''$; Nitrile — Verbindungen trivalenter Radicale mit Stickstoff N''' .
6. Gruppe: Cyanverbindungen, — Körper, welche das Radical $(CN)'$ enthalten.
7. Gruppe: Azoverbindungen — Körper, die den Stickstoff in einer besonderen, noch nicht näher bestimmten Bindungsart enthalten.
8. Gruppe: Diazoverbindungen — Körper, die die Gruppe $(NN)''$ enthalten.

Classe IV: Metallorganische Verbindungen.

1. Gruppe: Metallorganische Verbindungen univalenter (z. B. Natrium) und bivalenter (z. B. Zink etc.) Elemente.
2. Gruppe: Metallorganische Verbindungen tri- (und penta-) valenter Elemente (Phosphor, Arsen, Antimon etc.).
3. Gruppe: Metallorganische Verbindungen tetravalenter Elemente (Blei, Zinn, Silicium).
4. Gruppe: Metallorganische Verbindungen vier- (und sechs-) valenter Elemente (Schwefel, Selen, Tellur).
5. Gruppe: Metallhaltige Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-2}$.

Beziehungen zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper.

Allgemeiner Zusammenhang zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften.

81. Es lässt sich nicht in Abrede stellen, dass die Zusammensetzung der Stoffe und alle ihre Eigenschaften, die chemischen sowohl wie die physikalischen, in einem innigen ursächlichen Zusammenhange stehen (§ 48). Demzufolge kann eine vollständige Erklärung der Gesetze, welche die Thätigkeit der Materie, die Erscheinungen derselben regieren, nur durch ein allseitiges Erforschen aller Eigenschaften in ihren gegenseitigen Beziehungen ermöglicht werden. Leider ist dieses Gebiet, welches in Zukunft ein Verschmelzen der Chemie mit der Physik und ein Unterordnen der allgemeinen Folgerungen beider Wissenschaften unter die Grundgesetze der Mechanik verspricht, nur noch wenig bearbeitet. Jetzt muss man sich noch mit blossen Versuchen einer Annäherung oder gar mit blossen Andeutungen begnügen.

Bei dem jetzigen Standpunct der allgemeinen Begriffe in der Chemie kann man schwerlich der Ansicht beipflichten, welche noch vor Kurzem die Mehrzahl der Gelehrten hegte, dass nämlich nur die Erforschung der physikalischen Eigenschaften zusammengesetzter Stoffe zur Erklärung der gegenseitigen Beziehungen, in denen die Bestandtheile dieser Stoffe zu einander stehen, führen könne. Allein es lässt sich nicht läugnen, dass das Erforschen der physikalischen Eigenschaften für den erwähnten Zweck von ungemein grossem Werthe ist, und darum wird eine kurze Betrachtung der Grundregeln,

welche für die Physik und die Chemie gleichmässig Anwendung finden, hier nicht überflüssig erscheinen, sie mag hier am besten der Erzählung von Thatsachen in den nächsten Abschnitten voraufgehen.

In einigen Fällen sind bestimmte Beziehungen zwischen gewissen physikalischen und chemischen Eigenschaften nur für die Elemente aufgefunden, während sie für die zusammengesetzten, also auch für die kohlenstoffhaltigen Verbindungen, fast ganz unbekannt geblieben sind. Obgleich die physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen hier die Hauptsache bilden müssen, so können die Elemente doch nicht mit Stillschweigen übergangen werden; bei Erforschung zusammengesetzter Körper ist alles das, was die Eigenschaften ihrer Bestandtheile betrifft, von Wichtigkeit.

Aeusserer Eigenschaften der organischen Körper; ihre Aggregatzustände.

82. Genaueres über die Beziehungen zwischen den äusseren Eigenschaften der Körper und ihrer Zusammensetzung ist fast ganz unbekannt. Im Allgemeinen lässt sich jedoch sagen, dass diese Eigenschaften in organischen Körpern mehr oder weniger ähnlich sind, wenn die Körper chemisch analog sind und nahezu gleiche Moleculargewichte haben.

Was die Aggregatzustände der Kohlenstoffverbindungen anbelangt, so sind, bei gewöhnlicher Temperatur, die einen starr, die andern flüssig, die dritten gasförmig, und dieser Zustand hängt weniger von der Natur der Bestandtheile und der chemischen Structur, als von der Moleculargrösse ab: bei Analogie der beiden ersten Momente tritt mit Vergrösserung des Moleculargewichts bei den Körpern gewöhnlich das Bestreben ein aus dem gasförmigen Zustand in den flüssigen, aus dem flüssigen in den starren überzugehen, so dass der gasförmige Zustand verhältnissmässig selten auftritt und nur Stoffen von geringer Complication zukommt. — Bei gleichem Gewicht der Molecule übt, wie es scheint, auch die Natur gewisser Bestandtheile einigen Einfluss auf den Aggregatzustand der Stoffe aus; vergleicht man z. B. einen Körper mit seinen Derivaten, in denen dieses oder jenes Haloïd an die Stelle des Wasserstoffs getreten ist, so wird man, je nachdem der Wasserstoff durch gasförmiges Chlor, flüssiges Brom oder starres Jod substituirt ist, in den entstandenen Körpern eine Neigung

bemerken, sich von dem gasförmigen Zustand dem flüssigen, von dem flüssigen dem starren Zustande zu nähern. Eine ähnliche Erscheinung findet statt, wenn die Natur des den Wasserstoff substituierenden Haloïds dieselbe bleibt, aber die Anzahl seiner, in das Molecül tretender Atome sich vergrössert: mehr Chlor oder Brom enthaltende Derivate eines Körpers sind häufiger starr, als die Producte, welche eine kleinere Quantität derselben Haloïde enthalten. Eine ähnliche Erscheinung stellt sich zuweilen heraus bei Vergleichung der Sauerstoffverbindungen mit ihren schwefelhaltigen Analogon, oder der stickstoffhaltigen mit den analogen phosphorhaltigen, arsenhaltigen Verbindungen.

Starre organische Körper treten häufig in krystallinischer Form auf, einige jedoch — besonders die, welche sich durch eine bedeutende Complication ihres Molecüls auszeichnen — werden nur amorph angetroffen. Die Krystallformen der organischen Verbindungen sind sehr verschieden, im Allgemeinen kann aber bemerkt werden, dass, ihrer Zusammensetzung und chemischen Structur des Molecüls nach, analoge Körper häufig in ein und derselben Form krystallisiren, isomorph sind.

Bei einigen organischen Körpern, die in chemischer Beziehung sehr ähnlich, fast identisch sind, bemerkt man einen charakteristischen Unterschied, der in dem Auftreten rechter und linker hemiëdrischer Flächen an den Krystallen besteht. Das Vorhandensein oder die Abwesenheit dieser Flächen fällt mit einer besonderen Art optischer Wirksamkeit der Körper, mit ihrer Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl (s. unten), zusammen.

Geruch der Kohlenstoffverbindungen.

83. Von den Beziehungen zwischen Geruch und chemischen Eigenschaften der organischen Körper lässt sich nicht viel sagen. Sogenannte scharfe, stechende Gerüche fallen mehr oder weniger mit der Fähigkeit der Körper, ihre chemische Thätigkeit leicht zu äussern, zusammen; sie kommen gewöhnlich Körpern zu, die, an und für sich flüchtig, leicht in chemische Reaction treten. In der That besitzen einen stechenden Geruch z. B. viele Chloranhydride von Säuren, die sich durch die Leichtigkeit, mit der sie in doppelte Zersetzung treten, auszeichnen, die einfachsten ungesättigten Körper,

die durch ihr Bestreben zu directen Vereinigungen characterisirt sind u. a.

Eine bestimmte Analogie des Geruchs wird, wie es scheint, in vielen Fällen durch die Aehnlichkeit der Bestandtheile bedingt: viele Körper, die aus Kohle, Wasserstoff und einem Haloid bestehen, riechen ähnlich (Chloroform, Chloräthylen, Bromäthylen u. a.); fast alle Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel nicht oxydirt ist, haben einen unangenehmen, starken, lange anhaltenden Geruch (Mercaptane u. a.). Characteristische Gerüche sind häufig den Körpern eigen, die aus Kohle, Wasserstoff und Metall bestehen. Bemerkenswerth ist, dass diejenigen Derivate der letzteren Körper, in denen das Metall durch einen Theil seiner Affinitäten direct an Sauerstoff gebunden ist, gerade wie die oxydirten Schwefel enthaltenden Kohlenstoffverbindungen entweder einen sehr schwachen oder gar keinen Geruch besitzen.

Geschmack der Kohlenstoffverbindungen.

Was den Geschmack der Kohlenstoffverbindungen anbelangt, so ist zu bemerken, dass die Körper, welche sich durch einen stechenden Geruch auszeichnen, häufig auch einen ätzenden Geschmack besitzen. Dieser Zusammenhang ist verständlich, wenn man sich beide Eigenschaften durch die chemische Wirksamkeit des Stoffes bedingt denkt (s. oben). — Auf den Geschmack der Körper scheint die Grösse des Molecüls und die Natur der Bestandtheile weniger Einfluss zu haben, als die Analogie der chemischen Structur; die polyvalenten Alkohole haben im Allgemeinen einen süssen, die Säuren einen mehr oder weniger sauren Geschmack, obgleich die letzteren, indem sie sich sehr bedeutend durch die Quantität und zuweilen auch durch die Natur ihrer Bestandtheile unterscheiden, nur das mit einander gemein haben, dass sie eine oder mehrere Gruppen $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ in ihrem Molecül enthalten.

Farbe der Kohlenstoffverbindungen.

84. Bei Weitem die Mehrzahl der organischen Verbindungen ist in reinem Zustande weiss oder-farblos. Für die gefärbten organischen Körper kann man in einigen Fällen einen Zusammenhang zwischen Farbe und Zusammensetzung nach-

weisen; in anderen Fällen bleibt die Abhängigkeit der Farbe von der Zusammensetzung ein Räthsel.

Wenn in der Zusammensetzung organischer Körper Elemente enthalten sind, die gefärbte Verbindungen geben, und wenn hierbei diese Elemente nur mittelbar mit dem Kohlenstoff verbunden sind, so behalten die entstandenen Körper die Farbe bei, welche für die Verbindungen des betreffenden Elements charakteristisch ist; so geben z. B. Kupfer und Nickel mit organischen Säuren grüne Salze, Chlorplatin und Chlorgold bilden mit chlorwasserstoffsäuren Aminen gelbe Doppelsalze. In einigen, sozusagen, übersättigten Verbindungen erscheint das gesättigte Molecül auf eine besondere, weniger dauerhafte Art mit gewissen anderen Molecülen verbunden; das Hinzutreten dieser Molecüle entspricht nicht mehr der bestimmten Valenz, sondern ist dem Hinzuaddiren von Krystallwasser vergleichbar (Aneinanderlagerung der Molecüle). In solchen Fällen können gewisse, mit dem organischen Molecül vereinigte andere Molecüle jenen ihre charakteristische Farbe ertheilen: solche sind z. B. die Verbindungen von Jod mit substituirtem Jodammonium (in welchem die fünf Einheiten der Stickstoffaffinität schon gesättigt sind) oder die Verbindung von Aethylenoxyd mit Brom. Die ersteren zeichnen sich durch dunkle Farbe und einen besonderen Glanz, der an Jod erinnert, die letztere durch die dem Brom eigenthümliche gelbrothe Färbung aus. Auf ähnliche Weise übertragen einige Körper oder Gruppen die ihnen eigenthümliche Farbe auf ihre Verbindungen, zuweilen auch dann, wenn diese letzteren als wahre einzelne Molecüle betrachtet werden müssen. Z. B. die meisten Nitroproducte, (Körper, welche die mit Kohlenstoff vereinigte Gruppe (NO_2) enthalten,) zeichnen sich durch eine mehr oder weniger intensive gelbe Färbung aus, und zugleich ist das Untersalpetersäureanhydrid, welches Stickstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss enthält, röthlich orangefarben (Laurent). Einige kohlenstoffreiche complicirte Körper (Humusstoffe) haben eine dunkelbraune Farbe, was vielleicht das Vorhandensein von Kohlenstoff in Form von Kohle andeutet. Endlich tritt bei einigen organischen Verbindungen eine, zuweilen sehr intensive Färbung ganz unerwartet ein, und in solchen Fällen scheint, bei unserem jetzigen Wissen, die Färbung des Körpers in gar keinem Zusammenhange mit dessen chemi-

schen Eigenschaften und Zusammensetzung zu stehen; zuweilen bemerkt man jedoch, dass mit einer intensiven Färbung die Fähigkeit zusammenfällt, sich direct mit Wasserstoff zu vereinigen und in ungefärbte Verbindungen überzugehen, welche letztere bei Einwirkung oxydirender Körper von Neuem ihren Wasserstoff verlieren können und dann die früheren gefärbten Verbindungen geben. Stark gefärbt sind auch öfters Körper, in welchen eine Substitution von Wasserstoff durch die Gruppe (NO) angenommen werden kann.

Dampfdichte.

85. Das bestimmte Verhältniss zwischen dem Moleculargewicht und der Dichte eines Körpers in Dampfform ist Gegenstand der sorgfältigsten Untersuchungen und Forschungen gewesen, als deren Resultat wir das Volumgesetz zu betrachten haben. Das Volumgesetz bildet einen der wichtigsten Anhaltspuncte bei der Bestimmung des Moleculargewichts der Verbindungen und ist bereits oben (§ 26) erörtert worden. Die hier sich findenden Ausnahmen (§ 48) sind unerheblich, und, ohne der Bedeutung des Volumgesetzes Abbruch zu thun, können sie vor allzugrosser Leichtgläubigkeit bei dessen Verwendung warnen. Zu dem oben Gesagten muss noch hinzugefügt werden, dass unter den Elementen häufiger, als unter den zusammengesetzten Körpern Ausnahmen von dem Volumgesetz angetroffen werden. Durch Erforschung der Quecksilberverbindungen gelangt man zu dem Schluss, dass dieses Metall bivalent und sein Atom $Hg'' = 200$ ist, durch die Dichte der Quecksilberdämpfe stellt sich das Moleculargewicht als 200 d. h. gleich dem Atom heraus, während in den meisten anderen Fällen das Molecul der Elemente 2 Atome enthält. Das von dem Quecksilber Gesagte bezieht sich auch auf das Cadmium. Das Sauerstoffmolecul, in seinen chemischen Reactionen betrachtet, kann gleich seinem Atom $O'' = 16$ angenommen werden; in der That stellen eben diese 16 Theile die kleinste Quantität Sauerstoff dar, die mit moleculären Quantitäten anderer Stoffe in Reaction tritt, die Dichte des Sauerstoffs jedoch lässt für ihn das Molecul $O_2 = 32$ annehmen, so dass in diesem Falle chemische Reactionen und Volumgesetz einander widersprechen. Phosphor, dessen Atomgewicht $P = 31$, ist in Dampfform sogar bei sehr hoher Tempe-

atur 62 Mal schwerer als Wasserstoff, d. h. zweimal schwerer als es sich aus seiner Analogie mit dem Stickstoff erwarten liesse; das Molecül Phosphor, welches dem Volumgesetz entspricht, ist demnach nicht P_2 (analog dem Stickstoff, dessen Molecül $= N_2 = 28$) sondern $P_4 = 124$, und ebenso gelangen wir bei Betrachtung der Dampfdichte des Arsens zum Molecül As_4 . — Die Dichte der Dämpfe von Schwefel, dessen Atom gerade doppelt so gross, wie das des Sauerstoffs ist, bildete ebenfalls lange Zeit eine Ausnahme: statt zweimal schwerer als Sauerstoff zu sein, erwies sich der Schwefeldampf bei einer Temperatur von circa 500° sechsmal so schwer, und nur in neuester Zeit haben Versuche, die bei einer Temperatur von 860° und 1040° angestellt wurden, eine dem Volumgesetze entsprechende Zahl gegeben. — Was von dem Schwefel gesagt worden, findet auch bei einigen organischen Verbindungen statt: ihre Dämpfe erlangen die vollständige Gasform und entsprechen dem Volumgesetz erst bei Temperaturen, die bedeutend über ihrem Siedepuncte liegen. Ein Beispiel eines solchen Verhaltens liefert die Essigsäure.

Ueber das specifische Gewicht starrer und flüssiger organischer Verbindungen.

86. Was über das Verhältniss des specifischen Gewichts starrer und flüssiger Körper zu ihrer Zusammensetzung bekannt ist, lässt vermuthen, dass auch hierin allgemeine Gesetze, die aber fast noch ganz unbekannt sind, obwalten. Nur hie und da ist das Vorhandensein einer solchen Gesetzmässigkeit bemerkt worden, und hat zur Aufstellung einiger Regeln geführt, welche annäherungsweise den Thatsachen entsprechen. Das Verhältniss des Moleculargewichts der Körper zu ihrem specifischen Gewichte (der Quotient aus dem Moleculargewicht und dem specifischen Gewicht) wird das specifische Volum der Körper genannt, und eben auf diese specifischen Volumina beziehen sich die erwähnten Regeln. Was die festen Körper anbelangt, so gestatten die auf sie bezüglichen Beobachtungen nur den Schluss, dass chemisch analoge, besonders isomorphe Körper häufig nahezu gleiches specifisches Volum haben.

Die Vergleichung der specifischen Volumina flüssiger Körper führte zu bestimmteren Schlüssen. Da das specifische Volum offenbar von der Temperatur abhängt, so kann dieser Umstand

bei Betrachtung desselben auf verschiedene Weise in Anschlag gebracht werden. Gewöhnlich nimmt man zur Berechnung des specifischen Volums der Flüssigkeiten ihre Dichte bei der Temperatur des Siedepunctes, und hält die Temperaturen, bei denen die Dämpfe gleiche Spannung zeigen, für entsprechend (Hermann Kopp). — Die Resultate der Vergleichung der auf diese Weise gefundenen specifischen Volumina führen jedoch, wie oben bemerkt, nur zu annäherungsweise richtigen Regeln, und zu ähnlichen Regeln gelangt man auch dann, wenn man die specifischen Volumina bei gewöhnlicher Temperatur mit einander vergleicht (Mendelejew). Bei Vergleichung der specifischen Volumina flüssiger organischer Stoffe stellt sich heraus: 1) dass isomere und metamere Körper gewöhnlich nahezu gleiches specifisches Volum haben; 2) dass in vielen homologen Reihen eine regelmässige Veränderung in der Zusammensetzung auch von einer regelmässigen Veränderung der specifischen Volumina begleitet ist, und dass allgemein-chemisch analoge Körper, bei gleicher Differenz in ihrer Zusammensetzung, auch gleiche Differenz ihrer specifischen Volume haben; 3) dass Körper, die durch Substitution von zwei Atomen Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff, oder umgekehrt, aus einander entstanden gedacht werden können, nahezu gleiche specifische Volume besitzen, und dass eine ungefähre Uebereinstimmung der specifischen Volume auch bei solchen Körpern stattfindet, die nach ihrer Zusammensetzung sich so von einander unterscheiden, dass die Formel des einen gleich der Formel des anderen $+ nC - nH_2$ ist. Es muss übrigens bemerkt werden, dass alle diese Regeln hauptsächlich nur bei Körpern, deren chemisches Verhalten (und wahrscheinlich auch ihre chemische Structur) mehr oder weniger ähnlich ist, Anwendung finden. Ferner ist bemerkt worden (Mendelejew), dass bei doppelten Zersetzungen die Summen der specifischen Volume der reagirenden und der entstandenen Körper einander nahe kommen; dass bei einer Vereinigung das specifische Volum des entstandenen Körpers kleiner ist, als die Summe der specifischen Volume der reagirenden Körper; bei einer Zersetzung findet das Gegentheil statt (§ 28). Hieraus ersieht man, dass diese Regelmässigkeiten in dem specifischen Volumen ein ungefähres Vorausbestimmen des specifischen Gewichts der Flüssigkeiten aus ihrer Zusammensetzung gestatten, dass man von dem

specifischen Gewicht auf die Grösse des Molecüls und, wenn Moleculargrösse und specifisches Gewicht bekannt sind, auf die chemischen Analogien eines Stoffes mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen kann.

Zu dem Gesagten lässt sich noch hinzufügen, dass einige Chemiker, bemüht die Gesetzmässigkeit des specifischen Gewichts der Körper zu erforschen, das Gewicht des Wassers, mit welchem gleiche Volumina anderer Körper verglichen werden, nicht = 1, sondern = 9 = HO (wo O = 8) annahmen. Hierdurch glaubten sie einige Verhältnisse klarer und einfacher ausdrücken zu können. Endlich ist die Bemerkung Playfair's, bezüglich des Verhältnisses des specifischen Gewichts der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoff's zu seinem Atomgewicht (C = 12) von Interesse: das specifische Gewicht des Diamants ist ungefähr $\sqrt[2]{12} = 3,46$, das des Graphits circa $\sqrt[3]{12} = 2,29$, und das der Holzkohle nahezu $\sqrt[4]{12} = 1,57$.

Beziehungen zwischen specifischem Gewicht und chemischer Wirkung.

86a. Aus einigen Beobachtungen geht ein gewisser Zusammenhang zwischen dem specifischen Gewicht der Körper und ihrer chemischen Wirkungsweise hervor. Einige Gase z. B. fangen unter starkem Druck solche Wirkungen auszuüben an, zu denen sie bei gewöhnlicher Condensation unfähig sind: stark comprimirter Wasserstoff reducirt einige Metalllösungen (Beketoff, Favre); stark comprimirte Kohlensäure fällt kohlen sauren Kalk aus einer Lösung von essigsauerm Kalk (Beketoff).

Vergleicht man die, analogen Elementen von gleichem (flüssigem oder starrem) Aggregatzustande zukommenden, specifischen Gewichte, so findet man in den meisten Fällen, dass die specifisch schwereren Elemente von den specifisch leichteren aus ihren Verbindungen verdrängt werden. Dies hängt vielleicht von dem Umstande ab, dass die specifisch schwereren Elemente, da der Abstand ihrer Körpertheilchen geringer und daher die moleculare Anziehung derselben grösser ist, dem bei chemischen Vorgängen stattfindenden Auseinanderrücken der Theilchen einen grösseren Widerstand leisten, und umgekehrt, in Folge dieser grösseren Anziehung eine grössere Neigung

zeigen, im freien Zustande aufzutreten. Zugleich bemerkt man beim Vergleich der specifischen Volume verschiedener Elemente in ihren Verbindungen mit ihren specifischen Volumen im freien Zustande, dass die Theilchen der specifisch-schwereren Elemente bei ihrer chemischen Vereinigung mehr auseinandergerückt werden und dadurch also auch der Vereinigung ein grösserer Widerstand geboten werden kann (Beketoff).*)

Einfluss der Aequivalentgrösse auf die Stabilität der Verbindungen.

86b. Die soeben erörterten Verhältnisse können durch gewisse Einflüsse modificirt werden. Da die Körper sich in ungleichen Gewichtsmengen (nach aequivalenten Quantitäten) mit einander vereinigen, so erstrecken die oben erwähnten Veränderungen in dem Abstände der Theilchen sich bei der Vereinigung auf ungleiche Massen der Materie, und es kann somit für einen Körper mit grösserem Aequivalent ein grösserer Kraftaufwand erforderlich sein, um die Theilchen dieses Körpers auseinanderzurücken und dieselben während des Bestehens der Verbindung in diesem auseinander gerückten Zustande zu erhalten. Ist die Aequivalentgrösse der verbundenen Elemente sehr verschieden, so kann auch der erwähnte Kraftaufwand sehr verschieden und die Beständigkeit der Verbindung dadurch beeinträchtigt sein. Demgemäss zeigen die Verbindungen solcher Elemente, deren Aequivalente nahezu gleich gross sind, öfters eine grössere Beständigkeit (Beketoff), und diese Bedingung kann zuweilen die oben erwähnte Bedeutung der Dichtigkeit gewissermassen verdecken.

Ausdehnung durch die Wärme.

87. Aus dem in den vorhergehenden Paragraphen Gesagten geht hervor, wie wichtig es ist, die Grösse der Ausdehnung

*) Gestützt auf die Vermuthung, dass bei jedem chemischen Vorgange die Oberflächen der einwirkenden Körper gleich gross sein müssen, versuchte man (Maumené) die Regel aufzustellen, dass die Gewichte der reagirenden Körper den specifischen Gewichten derselben proportional seien. Dadurch müsste die relative Anzahl der in Reaction tretenden Moleküle bestimmt, und, da diese Anzahl in den meisten Fällen kein einfaches, der Bildung des Hauptproductes entsprechendes Verhältniss zeigen kann, so würde dadurch, ausser der Bildung des Hauptproductes, noch das Entstehen anderer Producte, die man gewöhnlich secundären Reactionen zuschreibt, hervorgerufen werden. (Anmerk. d. Verf. z. d. Ausg.)

eines Körpers durch die Wärme zu kennen. Aus dem Ausdehnungscoefficienten kann man z. B. auf die specifischen Volumes der Körper bei verschiedenen Temperaturen schliessen. *) In vollständig gasförmigem Zustande dehnen sich alle Körper, einfache sowol wie zusammengesetzte, bei allen Temperaturen gleichmässig aus, oder mit anderen Worten: die Ausdehnung der Gase hängt weder von ihrer chemischen Natur noch von ihrer Zusammensetzung ab, sondern ist stets der Temperaturerhöhung proportional. Selbstverständlich ist, dass der Druck, unter dem die Ausdehnung stattfindet, dabei immer derselbe bleiben muss. Versuche haben gezeigt, dass ein gewisses Quantum Gas, wenn der Druck gleich bleibt, sich bei Erhöhung der Temperatur um 1° , um $\frac{1}{273} = 0,00366$ seines Volumens ausdehnt, d. h. dass der Ausdehnungscoefficient der Gase für *einen* Grad = 0,00366 ist. So wäre denn, wenn das Volum einer bestimmten Quantität Gas bei 0° und unter bestimmtem Druck als Einheit angenommen wird, sein vergrössertes Volum V_t unter demselben Druck bei einer Temperaturerhöhung von t Graden —

$$V_t = 1 + 0,00366 \cdot t.$$

Es muss jedoch bemerkt werden, dass, obgleich in den gewöhnlichen Fällen für alle Gase ein und derselbe Ausdehnungscoefficient angenommen wird, dieses nicht ganz richtig ist; wenn auch die Differenz zwischen den Ausdehnungscoefficienten eine sehr geringe ist, so besteht sie doch selbst für die beständigen Gase; die Gase aber, welche in Flüssigkeiten verwandelt werden können (coërcibel sind), haben gewöhnlich einen grösseren Ausdehnungscoefficienten, als die beständigen Gase.

Die Ausdehnung fester und flüssiger Körper ist sowol für verschiedene Stoffe, als auch für einen und denselben Stoff bei verschiedenen Temperaturen verschieden, so dass zwischen ihr und der Zusammensetzung der Stoffe bis jetzt noch keine Beziehungen entdeckt werden konnten. Im Allgemeinen ist die Ausdehnung um so grösser, je höher die Temperatur. Der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeiten ist bei Temperaturen,

*) Bei Temperaturmessungen wird das Luftthermometer als Norm angenommen. Die Temperaturangaben in diesem Werke beziehen sich auf das hundertgrädige Thermometer.

die unter dem Siedepunct derselben liegen, kleiner als der Ausdehnungscoëfficient der Gase; bei Temperaturen aber, die über dem Siedepunct liegen, bei denen der flüssige Körper nur in Folge eines erhöhten Druckes seinen flüssigen Zustand beibehält, wächst er dermaassen, dass er den Ausdehnungscoëfficienten der Gase bei Weitem übersteigt (Drion, Andrejew). — Auf diese Weise ist die Ausdehnung solcher Flüssigkeiten, die bei niedriger Temperatur sieden, — z. B. des zur Flüssigkeit condensirten Schwefligsäureanhydrids — schon bei einer Temperatur von weniger als 100° grösser als die Ausdehnung der Gase. — Da die Ausdehnung der Flüssigkeiten unregelmässig ist, so kann die Abhängigkeit der Volumina einer und derselben Quantität Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen nicht durch eine so einfache Formel wie bei den Gasen gegeben werden. Wenn das Volum einer Flüssigkeit bei 0° als Einheit angenommen wird, so ergibt sich aus Versuchen folgende Formel als Ausdruck dieser Abhängigkeit:

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

wo V_t das fragliche Volum bei der Temperatur t , und a , b und c für verschiedene Körper verschiedene, beständige Grössen bedeuten. Die Werthe für a , b und c müssen für jeden Körper durch Versuch bestimmt werden.

Temperatur des Schmelzens und Erstarrens.

88. Die oben besprochenen Beziehungen zwischen dem Aggregatzustande der organischen Körper bei gewöhnlicher Temperatur und ihrer Zusammensetzung bleiben sich mehr oder weniger auch bei Veränderung der Temperatur gleich. Einige Körper, wie z. B. einige Alkohole mit geringem Moleculargewicht gehen selbst bei sehr niedrigen Temperaturen nicht in den starren Zustand über, man kennt sie nur in flüssigem und gasförmigem Zustande; für andere Körper ist nur der flüssige und starre Zustand bekannt, während sie der Fähigkeit in Dampfform überzugehen (sich ohne Zersetzung zu verflüchtigen) entbehren; noch andere Verbindungen sind nur in starrer Form bekannt und können weder geschmolzen noch verflüchtigt werden; einige Körper endlich können in allen drei Zuständen, im starren, flüssigen und gasförmigen, bestehen. Der Abstand der Temperatur des Schmelzens oder

Erstarrens von dem Siedepuncte ist bei diesen letzteren sehr verschieden, so dass es unmöglich ist, auf ein bestimmtes Verhältniss zwischen diesem Abstand und der Zusammensetzung hinzuweisen: einige Körper sieden und erstarren schwer, andere gehen, ungeachtet ihres niedrigen Siedepunctes, verhältnissmässig leicht in den starren Zustand über. Bezüglich der Temperatur des Schmelzens und Erstarrens der organischen Verbindungen ist im Allgemeinen bemerkt worden, dass sie für homologe Körper mit Zunahme des Moleculargewichts steigt. Bei den Isologen steigt, mit Zunahme des relativen Kohlenstoffgehalts, der Schmelzpunct, wie es scheint, ebenfalls. Hierbei muss bemerkt werden, dass zuweilen, und hauptsächlich für Körper von geringer Complication, schroffe Ausnahmen von der ersteren Regel auftreten: z. B. Ameisensäure erstarrt bei circa -1° , Essigsäure bei circa $+16^{\circ}$, und Buttersäure unter -20° . — Interessante Verhältnisse, bezüglich des Schmelzpunctes, stellen sich, wie es scheint, für einige wirkliche Isomere heraus (§ 44); nach der Analogie zu urtheilen, muss der eigentliche Butylalkohol erst bei einer sehr niedrigen Temperatur in den starren Zustand übergehen, er besitzt aber ein Isomer, das seine krystallinische Form sogar noch bei einer Temperatur von ungefähr $+20^{\circ}$ beibehält. Eine sehr geringe Beimengung hat zuweilen grossen Einfluss auf die Fähigkeit der Stoffe ihren starren Zustand beizubehalten; das eben genannte Isomer des Butylalkohols, sowie das Phenol (Phenylalkohol), welches im reinen Zustande noch bei einer Temperatur von ungefähr $+30^{\circ}$ in krystallinischer Form verhartet, bleiben noch bei 0° flüssig, wenn sie eine Spur von Wasser enthalten; auf ähnliche Weise wird die Essigsäure durch eine geringe Beimengung von Wasser sehr schwer erstarrbar.

Zu dem Gesagten muss noch hinzugefügt werden, dass in den meisten Fällen die Temperatur des Schmelzens nicht mit der des Erstarrens genau zusammenfällt, und dass es häufig vorkommt, dass ein Körper unter die Temperatur des Erstarrens abgekühlt werden kann, ohne seinen Aggregatzustand zu ändern: die Temperatur des Wassers kann unter gewissen Umständen unter 0° sinken, ohne dass dasselbe erstarrt, Salzlösungen können übersättigt werden u. s. w. Ferner verändern sich sowohl die Temperatur des Schmelzens, als die des Erstarrens mit Veränderung des Druckes: sie steigt mit Zunahme

des Druckes, wenn der Körper bei seinem Uebergange aus dem starren in den flüssigen Zustand an Volum zunimmt. Es ist aber bekannt, dass es nur wenige Ausnahmen von dieser letzten Regel gibt, und dass die auffallendste und wichtigste Ausnahme das Wasser bietet. — Oben ist bereits bemerkt worden, dass feste und flüssige Körper sich um so rascher ausdehnen, je höher die Temperatur steigt; ansserdem aber tritt gewöhnlich beim Uebergange fester Körper in den flüssigen Zustand eine bedeutende Volumvergrößerung ein.

Temperatur des Siedens.

89. Die Abhängigkeit des Siedepunctes der Körper von ihrer Zusammensetzung bietet ziemlich bestimmte Regelmäßigkeiten dar, aber auch hier ist noch kein allgemeines Gesetz aufgefunden. Gewöhnlich bestimmt man den Siedepunct bei einem Druck von 760 mm., es ist aber kein Grund vorhanden zu glauben, dass dieser, sogenannte normale, Druck eben derjenige sei, bei dem das Gesetz, durch welches die Abhängigkeit des Siedepunctes von der Zusammensetzung regiert wird, am deutlichsten hervortrete, — und dass verschiedene Stoffe gerade dann, wenn sie unter diesem Drucke sieden, sich in analogen, entsprechenden Zuständen befinden. Ferner haben Versuche gezeigt, dass der Siedepunct, sowie der Schmelz-punct von Nebenumständen, von moleculären Einflüssen derjenigen Körper, die mit dem kochenden Stoffe in Berührung kommen, abhängen. Manche Flüssigkeiten können sogar in gewöhnlichen Gefässen auf eine höhere Temperatur gebracht werden, als erforderlich ist, damit ihre Dämpfe den gewöhnlichen atmosphärischen Druck überwältigen; in solchen Fällen bewirkt gewöhnlich eine Erschütterung, das Hineinführen eines festen Körpers oder hauptsächlich einer Luftblase in die Flüssigkeit plötzlich eine reichliche Abscheidung von Dämpfen. Einige flüssige oder geschmolzene Stoffe können, wenn sie von allen Seiten von anderen Flüssigkeiten umgeben sind, ohne zu erstarren, bedeutend unter ihren Erstarrungspunct abgekühlt, oder, ohne in's Sieden zu gerathen, über ihren Siedepunct hinaus erwärmt werden. (Dufour).

Durch Vergleichung der Siedepuncte verschiedener organischer Stoffe kommt man zu dem Schluss, dass einfachere Stoffe leichter kochen; *bei analogen Gliedern einer homologen

Reihe steigt der Siedepunct meistentheils bei Vergrösserung des Molecüls um CH_2 um 12° , 15° , 19° oder ungefähr soviel. Diese Differenz ist gewöhnlich für jede Reihe constant. Die Natur der Bestandtheile und ihre relative Menge üben ebenfalls einen bestimmten Einfluss auf den Siedepunct aus: im Allgemeinen ist bemerkt worden, dass der Siedepunct mit Zunahme der Quantität Kohlenstoff und Sauerstoff, wenn die Quantität der übrigen Bestandtheile dieselbe bleibt, steigt, während er mit Zunahme an Wasserstoff fällt. Analoge Elemente üben, wenn sie einander vertreten, auf den Siedepunct einen bestimmten Einfluss aus: z. B. die Chlortüre sieden leichter, als die Bromtüre, die Bromtüre leichter, als die Jodtüre. Die chemische Structur übt ebenfalls einen Einfluss auf den Siedepunct aus: Metamere und Isomere sieden nicht selten bei verschiedenen Temperaturen. Körper, die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome enthalten, sieden schwerer, wenn alle diese Atome unmittelbar mit einander vereinigt,*) und leichter, wenn sie mittelst polyvalenter Atome anderer Elemente verbunden sind.

Ueberhaupt, vergleicht man analoge Körper, so entsprechen gleichen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung oder in der chemischen Structur gleiche Differenzen zwischen den Siedepuncten. Offenbar findet diese letzte Regel häufig, z. B. bei Beurtheilung der Moleculargrösse etc., eine sehr wichtige practische Verwendung. — Ebenfalls muss bemerkt werden, dass auch hier eine Regel, ähnlich der, welche oben bezüglich der specifischen Volume ausgesprochen wurde, annäherungsweise richtig ist: bei doppelten Zersetzungen ist die Summe der Siedepuncte der reagirenden Körper nahezu gleich der Summe der Siedepuncte der entstandenen Körper.

Die Regeln gelten jedoch nicht für alle organischen Stoffe; z. B. tritt in der homologen Reihe der wenigen bis jetzt be-

*) Bei dieser unmittelbaren Vereinigung der Kohlenstoffatome übt die chemische Structur des Molecüls einen bedeutenden Einfluss auf den Siedepunct aus: von isomeren Molecülen haben gewöhnlich diejenigen einen niedrigeren Siedepunct, in denen mehr Kohlenstoffatome mit einer grösseren

Quantität Wasserstoff unmittelbar vereinigt sind; z. B. $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ ist weniger

flüssig als $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$. — (Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

kannten (vielleicht unter einander nicht ganz analogen) bivalenten Alkohole (Glykole) bei Vergrößerung des Moleküls um CH_2 für den Siedepunct nicht nur keine Erhöhung, sondern sogar eine Erniedrigung ein, die zuweilen 5° , zuweilen 7° und 8° beträgt. Wenn solche Ausnahmen jetzt auch nur selten sind, so ist es leicht möglich, dass dies den unzulänglichen Beobachtungen über die Körper von höherer Atomigkeit zuzuschreiben ist. Auf alle Fälle weisen sie genugsam darauf hin, wie wenig die bis jetzt gefundenen Regelmässigkeiten einem wahren Gesetze gleichen.

Eine besondere Aufmerksamkeit, in practischer Beziehung, verdient ebenfalls der Umstand, dass einige Gemenge durch Destillation nicht geschieden werden und zuweilen sogar einen constanten Siedepunct zeigen können: ein Gemenge von einem Molekül Bromäthylen ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$) mit einem Molekül Brompropylen hat einen constanten Siedepunct, der zwischen den Siedepuncten beider Körper liegt (Bauer); ein Gemenge von Weingeist mit Schwefelkohlenstoff, welches 8 % des letzteren enthält, geht bei der Destillation über, ohne sich zu trennen, wird aber eine grössere Quantität Schwefelkohlenstoff mit wenig Alkohol gemischt und dann destillirt, so geht, trotzdem dass der Siedepunct des Schwefelkohlenstoffs bedeutend niedriger liegt, als der des Alkohols, dieser letztere vollständig über, ehe die ganze Quantität Flüssigkeit überdestillirt ist; auf diese Weise bleibt von einem gewissen Momente an reiner Schwefelkohlenstoff zurück (Berthelot); aus einem Gemenge von Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin geht das dritte, am wenigsten flüchtige, bei der Destillation zuerst über, wenn seine Quantität nicht sehr vorwiegend ist (C. Lea).*)

*) Die relativen Mengen der bei der Destillation eines Gemisches übergelenden Flüssigkeiten hängen von ihrem Gewichtsverhältniss in der Mischung, von ihrer gegenseitigen molecularen Wirkung und der Tension und Dichte ihrer Dämpfe bei der stattfindenden Siedetemperatur ab. Zieht man nur die beiden letzteren Momente in Betracht, so wäre die Quantität der übergelenden Flüssigkeit durch das Product aus deren Dampftension und Dampfdichte gegeben. Da bei organischen Körpern einer grösseren Dampfdichte meistens eine kleinere Dampftension entspricht, so muss öfters ihre Scheidung mittelst fractionirter Destillation dadurch offenbar erschwert werden. (Wanklyn, Berthelot).

(Ann. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Wärmecapacität.

90. Ausser den beständigen Gasen (s. den folgenden §) erfordern gleiche Gewichtsmengen anderer Körper zu ihrer Temperaturerhöhung um ein und dieselbe Anzahl von Graden verschiedene Quantitäten Wärme. Als Einheit nimmt man diejenige Quantität Wärme an, welche erforderlich ist, um die Temperatur einer Gewichtseinheit Wasser um 1° zu erhöhen, und vergleicht mit ihr die Wärmemengen, welche die Temperatur derselben Gewichtseinheit anderer Körper um 1° erhöht; diese letzteren Wärmemengen nennt man *specifische Wärme* oder *Wärmecapacität* der Körper. Nimmt man zu diesem Vergleich nicht gleiche Gewichtsmengen der Körper, sondern die molecularen Quantitäten der zusammengesetzten Körper, die moleculare Wärmecapacität, so äussern sich hierbei gewisse Regelmässigkeiten. So ist bemerkt worden, dass für organische Körper von analoger Zusammensetzung die moleculare Wärmecapacität mit der Gewichtszunahme des chemischen Molecüls im Allgemeinen wächst, dass bei doppelten Zersetzungen die Summe der molecularen Wärmecapacitäten der reagierenden Körper nahezu der der entstandenen Körper gleich ist.

Weit wichtiger sind die Schlüsse, zu denen die Beobachtungen über die Wärmecapacität der Elemente in ihren Atomquantitäten geführt haben. Die Wärmecapacität des Atomgewichts oder, wie man sie zu nennen pflegt, *Atomwärme* wird offenbar durch das Product aus dem Atomgewicht und der Wärmecapacität der Gewichtseinheit ausgedrückt. Versuche haben gezeigt, dass die Wärmecapacität der Atome der meisten Elemente in *starrem* Zustande ungefähr dieselbe (circa 6,4) bleibt. Früher glaubte man, dass die Atome einiger dieser Elemente eine halb so grosse Wärmecapacität besitzen, jetzt aber sind für viele von ihnen auch chemische Thatsachen bekannt, die eine Verdoppelung ihrer Atomgewichte nothwendig machen, d. h. zu Gunsten der Polyvalenz dieser Elemente sprechen. Auf diese Weise ist ihre Atomwärme der oben erwähnten Zahl entsprechend geworden, und man kann die Bestimmung der Wärmecapacität als wichtiges Hilfsmittel zur Beurtheilung der wahren Atomgrösse der Elemente ansehen. Die Verdoppelung vieler Atome, indem sie den in der organischen Chemie aufgefundenen Theorien auch bei den mineralischen Körpern Eingang verschaffte, unterstützte

die Ueberzeugung, dass die Gesetze der chemischen Erscheinungen sowol für die organischen, wie für die mineralischen Stoffe dieselben sind. *)

90a. Die Grösse der Atomwärme = 6,4 ist, obgleich für die meisten, so doch nicht für alle Elemente gültig. Folgende Elemente besitzen im starren Zustande nach H. Kopp eine kleinere Atomwärme: Schwefel und Phosphor (circa 5,4), Fluor (circa 5), Sauerstoff (circa 4), Silicium (circa 3,8), Bor (circa 2,7), Wasserstoff (circa 2,3), Kohlenstoff (circa 1,8). — Natürlich sind diese Atomwärmen nicht alle direct bestimmt worden; es kann aber als eine ziemlich allgemeine Regel angenommen werden (H. Kopp), dass die Atomwärmen (richtiger *Molecularwärmen*) zusammengesetzter Körper gleich der Summe der Wärmecapacitäten der in dem Molekül enthaltenen Atome sind, und demnach können die Atomwärmen der Elemente aus der Molecularwärme ihrer starren Verbindungen auch dann berechnet werden, wenn das Element selbst im starren Zustande unbekannt ist. Es ist z. B. in der That gefunden worden, dass die für starres Wasser aus den Verbindungen berechnete Molecularwärme der durch Versuch für Eis gefundenen entspricht.

Die chemische Structur übt auf die Grösse der Molecularwärme keinen Einfluss, diese hängt nur von der empirischen Zusammensetzung ab, und sogar die analogen Verbindungen besitzen verschiedene Molecularwärmen, sobald die Zahl der in ihnen enthaltenen Elementaratome verschieden ist.

Latente Wärme.

91. Die Wärmecapacität steht in einem bestimmten Verhältniss zu der, durch Temperaturveränderung hervorgerufenen Veränderung des Volums eines Körpers. Da wo diese Volumveränderung bedeutend ist, wie z. B. bei gasförmigen Körpern, ändert sich die Wärmecapacität beträchtlich, je nachdem das Gas sich bei der Temperaturerhöhung frei ausdehnt, oder in dem

*) Es muss bemerkt werden, dass die Wärmecapacität der Stoffe im Allgemeinen mit Zunahme der Temperatur wächst, und dass vielleicht die erwähnten Regelmässigkeiten deutlicher hervortreten würden, wenn bekannt wäre, welche Temperaturen bei Bestimmung der Wärmecapacität verschiedener Stoffe als einander entsprechend betrachtet werden müssen.

früheren Volum zurückgehalten wird, oder — wie man zu sagen pflegt — ob es sich unter *constantem Druck* oder bei *constantem Volum* befindet. Bei letzterer Bedingung ist die Wärmecapacität kleiner, und die Differenz dieser beiden Wärmecapacitäten ist diejenige Wärmemenge, welche bei der ersteren Bedingung zur Vergrößerung des Volums verwandt wird, ohne eine Erhöhung der Temperatur zu verursachen; dies ist die *latente Wärme der Ausdehnung*.*) Dieser Begriff wird vollständig durch die mechanische Wärmetheorie erklärt (s. Anmerkung): beim Erwärmen bei constantem Volum wird die Arbeit erspart, die sich beim Erwärmen unter constantem Druck durch Ausdehnung kund gibt und *äussere Arbeit* genannt wird. Bei Erwärmung der Gase unter constantem Druck wird ein Theil der Wärme zu derjenigen Veränderung in dem Zustande des Körpers, welche sich durch Temperaturerhöhung äussert, verwandt, während ein anderer Theil die äussere Arbeit ausübt. Die latente Wärme der Ausdehnung ist offenbar nichts anderes, als der Uebergang eines Theils

*) Die Grösse der Leistung einer Kraft wird durch die Arbeit, welche diese Kraft hervorbringt, bestimmt, und da eine Arbeit stets mit der Hebung einer gewissen Last auf eine bestimmte Höhe verglichen werden kann, so nimmt man als Einheit der Arbeit gewöhnlich ein *Kilogrammometer*, d. h. die Hebung einer Last von 1 Kilogramm auf die Höhe von 1 Meter, an. Wenn eine gewisse Kraftwirkung, z. B. das Fallen einer bestimmten Last von einer bestimmten Höhe dazu verwandt wird, um eine andere Last zu heben, so ist bekanntlich der Krafteffect *scheinbar fast immer kleiner*, als die vollbrachte Arbeit; in der That aber entstehen in allen ähnlichen Fällen, ausser dem sichtbaren mechanischen Krafteffect, der direct gemessen werden kann, noch Wärme und Electricität, d. h. ein Theil der Arbeit geht in eine neue Form über, die sich nicht als Bewegung des Körpers im Raume äussert, sondern ohne Zweifel eine besondere Art von Bewegung der Materie im Innern der Masse des Körpers darstellt. So wird die Arbeit nur modificirt, geht aber nie verloren, was als Gesetz der *Erhaltung der Kräfte* bezeichnet wird. Durch directe Versuche ist nachgewiesen, dass da, wo 425 Einheiten (Kilogrammometer) Arbeit auf keinen andern als den thermischen Effect verwandt werden, *eine Wärmeinheit* (Calorie) d. h. eine solche Wärmemenge, welche die Temperatur einer Gewichtseinheit (in dem vorliegenden Falle eines Kilogramms) Wasser um 1° erhöhen kann, entsteht. Dieses beständige Verhältniss heisst das *mechanische Wärmeäquivalent*; die Anschauung der Wärme als Kraft, mit ihren Folgen, bildet die mechanische Wärmetheorie (s. Verdet, *Exposé de la théorie mécanique de la chaleur*; Tyndall, *Wärme als Bewegung*).

der Arbeit aus der thermischen Form in eine andere.. — Beim Erwärmen von Körpern, deren Moleculle eine gewisse Cohäsion äussern, geht ein Theil der Wärme noch in sogenannte *innere Arbeit* über und bringt allmählig den Körper dem vollständigen Gaszustande näher, bei welchem die Cohäsion = 0 ist. — Wenn der Zustand der beständigen Gase auch nicht vollkommen einem solchen ideellen Gaszustande entspricht, so kommt er ihm doch sehr nahe, und die innere Arbeit kann für sie als nicht bestehend angenommen werden. Daher ist es verständlich, dass beim Erwärmen ein und derselben Quantität Gas bis zu einer und derselben Temperatur, einmal — unter gleichbleibendem Druck, das andere Mal — bei gleichbleibendem Volum, in dem letzteren Falle die ganze Quantität Wärme, welche im ersteren die äussere Arbeit verübte, erspart wird. Diese Arbeit kann aber gemessen werden, und dann muss, wenn sie in Einheiten der Kraftwirkung und die ersparte Wärme in Wärmeinheiten ausgedrückt wird, sich zwischen beiden Zahlen ein Verhältniss herausstellen, welches dem mechanischen Wärmeäquivalent entspricht. Solche Bestimmungen sind in der That gemacht worden und haben für diese Aequivalente Zahlen gegeben, die mit denen durch directe Versuche bestimmten übereinstimmen. — Interessant sind auch die Schlüsse, zu denen die mechanische Wärmetheorie führt, wenn der Ausdehnungscoëfficient der Gase für 1° mit, wie oben gezeigt wurde, $\frac{1}{273}$ in Rechnung gebracht wird. Jedes Gas übt bei einer bestimmten Temperatur einen bestimmten Druck aus, und kann als Träger einer Kraft, die sich der Temperatur proportional verändert, betrachtet werden: die Kraft wächst und der Druck steigt für jeden Grad um $\frac{1}{273}$. — Daher wird, bei Erniedrigung der Temperatur bis auf -273° , die Kraft = 0 sein, und das Gas wird nun keinen Druck mehr ausüben, wird kein Bestreben sich auszudehnen zeigen (Verdet). — Die Temperatur -273° heisst *der absolute Nullpunct* der Temperatur.

Noch verdient erwähnt zu werden, dass der Schluss über die Abwesenheit einer innern Arbeit im Allgemeinen nur annäherungsweise richtig ist, er kommt aber bei den beständigen Gasen der Wirklichkeit sehr nahe, während bei Gasen, die in Flüssigkeiten übergeführt werden können, bedeutende Abweichungen auftreten.

92. In nicht gasförmigen Körpern besteht zwischen den Theilchen des Körpers Cohäsion, eine Abhängigkeit, der zufolge die Theilchen entweder in bestimmter gegenseitiger Lage erhalten werden (in festen Körpern), oder, indem sie sich mehr oder weniger frei um einander bewegen, doch einen gewissen Widerstand beim Trennen äussern (in tropfbaren Flüssigkeiten). Um diese Abhängigkeit der Theilchen zu überwinden, ist eine gewisse innere Arbeit, eine gewisse Quantität Wärme, erforderlich. So gehen beim Erwärmen die Körper aus dem starren Zustande in den flüssigen — sie schmelzen, aus dem flüssigen in den gasförmigen — sie verdampfen — über, wobei eine gewisse Menge Arbeit, die den Stoffmoleculen mitgetheilt worden, ihre thermische Form verliert, und zur *latenten Wärme des Schmelzens*, oder zur *latenten Wärme des Verdampfens* wird. Zwischen der ersteren und der Zusammensetzung der Körper sind bis jetzt noch keine Beziehungen bekannt; was die zweite anbelangt, so existiren einige Angaben, die auf Zunahme derselben mit dem Steigen des Siedepuncts hinweisen. Offenbar muss für flüssige und feste Körper ebensogut wie für Gase eine latente Wärme der Ausdehnung (eine Wärme, die in äussere Kraftwirkung übergeht) bestehen. Beobachtungen über diesen Gegenstand fehlen aber noch gänzlich.

Der Begriff von der Wärmecapacität kann, wie aus dem Gesagten hervorgeht, nur mit Hilfe des Begriffs von der mechanischen Bedeutung der Wärme vollständig klar werden. Während die Wärme, welche auf einen sich frei ausdehnenden, vollständig gasförmigen Körper wirkt, theils zur äusseren Arbeit, theils zur Temperaturerhöhung verwandt wird, äussert die auf feste und flüssige Körper (die sich ebenfalls frei ausdehnen, wie dies gewöhnlich der Fall ist) wirkende Wärme eine dreifache Thätigkeit: äussere Arbeit, Temperaturerhöhung und innere Arbeit. Wenn man nun auch die erste ausser Acht lässt, so ist dessen ungeachtet in dem Begriff von der Wärmecapacität der Körper der Begriff von der Wärmemenge, die zur Verrichtung zweier Functionen — Temperaturerhöhung und innere Arbeit — erforderlich ist, enthalten. Das Verhältniss zwischen der Quantität Wärme, welche in innere Arbeit übergeht, und zwischen der Natur der Körper ist im Allgemeinen unbekannt; es bestehen aber Gründe für die Voraussetzung, dass die zur Temperaturerhöhung verwandte Wärmemenge für gleiche

Gewichtsmengen aller Körper gleich ist. Ziehen wir diesen letzteren Umstand und die Gleichheit der Wärmecapacitäten der meisten starren Elemente (s. §. 90) in Betracht, so gelangen wir zu dem Schluss, dass die innere Arbeit, welche in diesen Elementen bei Erwärmung bis zu einer und derselben Temperatur vorgeht, um so kleiner ist, je grösser das Atomgewicht dieser Elemente ist.

Thermische Erscheinungen bei chemischen Reactionen.

93a. *) Von besonderem Interesse und Wichtigkeit sind die thermischen Erscheinungen, welche während der chemischen Veränderungen der Körper stattfinden: bei fast jeder chemischen Wechselwirkung wird Wärme entweder entwickelt oder gebunden. Zum Messen der Wärmemenge, welche bei der Reaction zwischen bestimmten, in gewissen Gewichtseinheiten ausgedrückten Quantitäten von Körpern gebunden oder entwickelt wird, nimmt man diejenige Wärmequantität als Einheit (Calorie) an, welche erforderlich ist, um die Temperatur derselben Gewichtseinheit Wasser um 1° zu erhöhen. Ueber diesen Gegenstand sind ziemlich viele Versuche angestellt worden, doch können die erhaltenen Resultate nur als annäherungsweise richtig betrachtet werden, da diese Untersuchungen mit vielen Schwierigkeiten verknüpft sind, und die Ergebnisse Correctionen erfordern, zu denen häufig die nöthigen Data fehlen. Offenbar kann sich mehr oder weniger Wärme äussern, als durch die Reaction erzeugt wird; dieser Fall tritt ein, wenn die Wärmecapacität des entstandenen Productes grösser oder kleiner als die Wärmecapacität der reagirenden Körper ist, oder überhaupt dann, wenn der bei der Reaction entstandene Körper zum Verharren in dem, ihm bei obwaltender Temperatur, Druck etc. eigenen Zustande, weniger oder mehr Wärme erfordert, als die reagirenden Körper bedurften; wenn zwei in Lösung befindliche Körper sich vereinigen und die entstandene Verbindung im starren Zustande sich ausscheidet, so tritt zu der durch die Reaction hervorgebrachten Wärmemenge noch die Wärme, welche in der Lösung, die Körper im flüssigen Zustande erhaltend, gebunden war; wenn die Verbindung ein kleineres Volum einnimmt, als

*) §§ 93a, 94a, 94b, 94c und 94d nehmen hier den Platz von §§ 93 und 94 der russischen Ausgabe ein, welche gänzlich umgearbeitet worden sind.

ihre Bestandtheile vor der Vereinigung einnahmen, so addirt sich die durch Contraction hervorgebrachte Wärme zu der, welche durch die Vereinigung selbst entstanden ist. Vergrössert sich dagegen das Volum, oder findet bei der Vereinigung ein Uebergang aus dem starren in den flüssigen Zustand oder eine andere ähnliche Veränderung statt, so wird ein Theil der durch die Reaction erzeugten Wärme zur Volumvergrößerung oder zur Veränderung des Aggregatzustandes verwendet u. s. w. Da die eben genannten Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen verschieden sein können, so kann offenbar das thermische Gesamtergebnis eines und desselben chemischen Vorganges je nach der Temperatur verschieden sein. Diese Abhängigkeit von der Temperatur fällt aber weg, wenn die reagirenden so gut, wie die entstehenden Körper einen vollkommenen Gaszustand besitzen. Hier tritt keine Aenderung des Aggregatzustandes ein und zugleich kann angenommen werden, dass die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur gewisser Quantitäten vollständiger Gase um eine gleiche Anzahl Grade zu erhöhen, stets dieselbe bleibt, gleichviel ob diese Gasquantitäten unverbunden, oder zu einem zusammengesetzten, vollständig gasförmigen Körper vereinigt sind. Demgemäss wäre da, wo die reagirenden und entstehenden Körper vollständige Gase sind, das thermische Reactionsresultat von der Temperatur unabhängig (Berthelot).

Wo man die Wärmecapacität, die Schmelzwärme und die Verdampfungswärme der Körper kennt, können in vielen Fällen diese von der Temperatur unabhängigen und streng mit einander vergleichbaren thermischen Reactionsresultate berechnet werden.

94a. Vom Standpunkte der chemischen Wärmetheorie und des Principes der Erhaltung der Kräfte aus betrachtet, führen die thermischen Erscheinungen, von denen chemische Umwandlungen begleitet werden, zu einigen interessanten Betrachtungen. Ein zur Vereinigung befähigter Körper kann als eine bestimmte und, bei beständiger Temperatur, beständige Quantität innerer Arbeit enthaltend gedacht werden. Wenn dieser Körper chemisch zu wirken beginnt, so ändert sich in ihm die Quantität der inneren Arbeit und erscheint in thermischer Form. Nimmt sie ab, so scheidet sich Wärme aus (exothermische Reaction, Berthelot), nimmt sie hingegen zu (endothermische Reaction, Berthelot), so wird Wärme absorbirt. Eine solche Anschau-

ungsweise, indem sie die Wirkungen der Affinität sowohl wie der Wärme auf mechanische Ursachen, auf gewisse Aenderungen im Bewegungszustande zurückführt, setzt eine Aequivalenz zwischen den Erscheinungen beider Art voraus und berechtigt zu dem, den Grundprincipien der Mechanik entsprechenden Schluss, dass, wenn ein gewisse Aenderungen erleidendes Körpersystem in ein neues Körpersystem übergeht, ohne dabei äussere mechanische Wirkungen zu vollbringen, die dabei erzeugte, aber absorbirte Wärmemenge nur von dem Anfangs- und Endzustande des Körpersystems abhängt, und stets dieselbe bleibt, von welcher Art und Reihenfolge auch die Zwischenzustände sein mögen (Berthelot). Diesem Grundprincipe entsprechen die Ergebnisse der Beobachtungen, welche in der That bestätigen, dass die Wärmeerscheinungen, welche die Bildung eines zusammengesetzten Körpers begleiten, gleich und entgegengesetzt denen sind, die bei seiner Zersetzung stattfinden; die Bildung des zusammengesetzten Körpers mag plötzlich geschehen, oder ihr mag die Bildung weniger complicirter Körper, die erst später zu einer zusammengesetzten Verbindung zusammentreten, vorausgehen — stets ist die Quantität der frei werdenden oder absorbirten Wärme dieselbe.

Mit Hilfe des erörterten Principis lässt sich eine gegenseitige Abhängigkeit der Wärmemengen, welche bei verschiedenen, zwischen denselben Körpern stattfindenden chemischen Vorgängen entwickelt oder absorbirt werden, erkennen. Wenn z. B. der Körper A sich mit dem Körper B vereinigt und dabei eine (negative oder positive) thermische Erscheinung x stattfindet; wenn ferner die entstandene Verbindung AB ihren Bestandtheil A einem dritten Körper C abtritt, indem die Verbindung AC entsteht, wobei der Körper B frei und eine (positive oder negative) thermische Wirkung y vollbracht wird, so ist, wenn man mit z die bei directer Vereinigung von A mit C stattfindende thermische Erscheinung bezeichnet

$$x + y = z$$

Sind also zwei Grössen dieser Gleichung bekannt, so kann die dritte berechnet werden. Auf diese Weise kann man auch aus den, bei Verbrennung eines zusammengesetzten Körpers und bei der dessen Bestandtheile frei werdenden Wärmemengen die thermische Erscheinung berechnen, welche der Bildung dieses zusammengesetzten Körpers entspricht. Hierbei ist natür-

lich den oben (§ 93a.) erwähnten, das Resultat verändernden Umständen Rechnung zu tragen.

Giebt z. B. der Körper AB bei seiner Verbrennung die Wärmemenge α , während die Verbrennung von A die Wärmemenge a und die Verbrennung von B die Wärmemenge b liefert, so ist

$$a + b = \alpha + \beta$$

worin β , welches positiv oder negativ sein kann, diejenige Wärmemenge bezeichnet, die bei der Bildung von AB entwickelt oder absorbiert worden ist.

Für die Kohlenstoffverbindungen beschränken sich die Beobachtungen ebenfalls ausschliesslich auf ihre Verbrennungswärmen. Hierbei ist bemerkt, dass die Kohlenwasserstoffe, beim Verbrennen gleicher Quantitäten derselben, eine um so geringere Wärmemenge entwickeln, je grösser ihr Moleculargewicht ist; für sauerstoffhaltige homologe Körper steigt diese Menge mit Zunahme des Moleculargewichts, und im Allgemeinen geben Körper beim Verbrennen um so mehr Wärme, je weniger sie Sauerstoff im Verhältniss zu den andern Bestandtheilen enthalten.

94b. Eine chemische Vereinigung ist fast immer von einer Wärmeentwicklung begleitet, und dann kommt die Vereinigung gewöhnlich ohne Schwierigkeit zu Stande; in seltenen Fällen tritt jedoch das umgekehrte Verhältniss ein: die Stoffe, indem sie mit einander nur auf indirectem Wege vereinigt werden können, geben Verbindungen, die bei ihrer Zersetzung Wärme entwickeln (explosive Verbindungen, Berthelot). In solchen Verbindungen besitzen die Bestandtheile eine grössere Quantität innerer Arbeit, als sie in freiem Zustande enthalten, und daher muss die Bildung solcher Verbindungen von einer Wärmeabsorption begleitet sein. Z. B. beim Verbrennen einer bestimmten Quantität irgend eines Stoffes in Stickstoffoxydul wird mehr Wärme entwickelt als beim Verbrennen derselben in Sauerstoff, so dass ein Theil der sich äussernden Wärme der Zersetzung des Stickstoffoxyduls zugeschrieben werden muss. Stickstoffoxydul kann in der That nicht durch directe Vereinigung seiner Bestandtheile erhalten werden, seine Bildung aber auf indirectem Wege ist von Wärmeabsorption begleitet.*)

*) Als Quelle der bei der Reaction absorbirten Wärme kann, wenn die Reaction beim Mischen zweier Flüssigkeiten oder beim Auflösen eines

94c. Einstweilen ist noch wenig zur Erklärung des Zusammenhanges zwischen bestimmten thermischen und chemischen Erscheinungen geschehen (Thomson, Grundzüge eines thermochemischen Systems; Berthelot, Sur le rôle de la chaleur dans la formation des substances organiques). Die Wichtigkeit derartiger Beobachtungen und der daraus abzuleitenden Regeln, welche die eigentliche Natur des Chemismus aufzuklären versprechen, ist aber augenscheinlich. Ein besonderes Interesse muss dieser Gegenstand erlangen, wenn bei Bearbeitung desselben auch das Princip chemischer Structur nicht ausser Acht gelassen wird. Dies ist bis jetzt leider nicht geschehen, und vielleicht sind eben deshalb einige thermische Erscheinungen unberücksichtigt oder unerklärt geblieben. — So wird z. B. gewöhnlich die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs bei seinem Uebergange in Kohlenoxyd oder direct in Kohlensäure als Resultat einer einfachen Vereinigung von einem Kohlenstoffatom mit Sauerstoff angenommen und in Rechnung gebracht. Dabei ist gefunden worden, dass die bei der Bildung von Kohlenoxyd entbundene Wärme bedeutend kleiner ist, als die Hälfte derjenigen Wärmequantität, welche bei der Verbrennung von Kohle zu Kohlensäure frei wird, oder, was dasselbe ist, die Reaction $C + O = CO$ gibt weniger Wärme als die Reaction $CO + O = CO_2$. Der Umstand, dass hier wie in allen Reactionen Molecüle in Wechselwirkung treten, ist dabei unberücksichtigt geblieben; bedenkt man aber, dass ein Molecül eine Verbindung gleichartiger Atome vorstellt — dass vielleicht sogar ein Molecül Kohlenstoff, wie seine Beständigkeit es anzudeuten scheint, aus mehreren Kohlenstoffatomen besteht, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass der Trennung dieser Kohlenstoffatome von einander, welche ihrer Vereinigung mit Sauerstoff vorausgehen muss, eine thermische Erscheinung und wahrscheinlich eine Wärmeabsorption entspricht, während bei Verbrennung von Kohlenoxyd ein einzelnes Kohlenstoffatom in Reaction tritt. Ebenso zeigt die Bildung von Wasser zwei (vielleicht sogar, wenn man das

Gases in einer Flüssigkeit u. s. w. stattfindet, zuweilen die Contractionswärme bezeichnet werden. Man findet in der That, dass die beim Auflösen wirklich frei werdende Wärmemenge öfters diejenige bei Weitem nicht erreicht, welche der stattfindenden Contraction entsprechen sollte. Die Contractionswärme kann also hier die innere Arbeit der Stoffe vermehren (St. Clair e-Deville).
(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Sauerstoffmolecul — O_2 annimmt, drei) Momente: Trennung der zu Moleculen vereinigt gewesenen Wasserstoffatome und Vereinigung derselben mit Sauerstoff. Einem jeden dieser Momente muss eine thermische Erscheinung entsprechen. Unterzieht man ferner die Verbrennung einer Substanz z. B. Alkohol der Betrachtung, so sieht man, dass das thermische Gesamtergebniss der Reaction
$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} O + 6O = 2CO_2 + 3H_2O$$
, dem Principe chemischer Structur gemäss, eigentlich aus den thermischen Resultaten folgender Momente bestehen muss: 1) Trennung der 5H von 2C, 2) Trennung der 2C von einander, 3) Vereinigung von $1\frac{3}{4}C$ (von 7 Aequiv. Kohlenstoff) mit $3\frac{1}{2}O$ (mit 7 Aequiv. Sauerstoff), 4) Vereinigung von 5H mit $2\frac{1}{2}O$ (mit 5 Aequiv. Sauerstoff).

Chemismus als Bewegung. Dissociation.

94d. Will man im Zurückführen der chemischen Erscheinungen auf mechanische Ursachen noch einen Schritt weiter gehen, so kann man zu der Annahme gelangen, dass eine verschiedenartige eigenthümliche Theilchen-Bewegung jedem Körper angehöre und seine eigenthümliche Natur bedinge (Graham). Bei chemischen Vereinigungen würden Bewegungen gewisser Art, die den sich vereinigenden Substanzen zukommen, unter sich interferiren und dadurch, dem Principe der Erhaltung der Kräfte gemäss, in eine neue Bewegungsform, in die thermische, übergehen. Je grösser der Unterschied der Bewegungsarten und somit auch der der Eigenschaften der Körper war, desto mehr Neigung liegt zur Vereinigung vor, desto beständiger ist die Verbindung und desto schärfer werden sich die Eigenschaften der Verbindung von denen der ursprünglichen Körper unterscheiden (Beketoff).

Andrerseits würde man sich auch gewissermaassen erklären können, wie die Zufuhr von Wärme — Vermehrung einer gewissen Bewegungsart —, nachdem die physikalischen, auf ganze Moleculle sich erstreckenden Veränderungen (im Aggregatzustande) vollbracht worden, der chemischen Abhängigkeit der Theilchen (der Interferenz ihrer Bewegungen) entgegen wirken und somit die Bestandtheile in den freien Zustand überführen kann. Beim Zerfallen muss die Wärme, welche bei der Vereinigung frei wurde, wieder latent werden (in die frühere,

nicht thermische Bewegungsart übergehen) und zwar muss zur vollständigen Zerlegung einer bestimmten Quantität einer Verbindung eine bestimmte Wärmemenge verwandt werden. Führt man die Wärme nur in solcher Menge zu, dass sie zur Zerlegung der angewandten Quantität der Verbindung nicht hinreicht, so muss also auch ein solcher Fall eintreten können, wo ein Theil der Dämpfe bereits zerlegt ist, während ein anderer Theil noch als solche besteht. Beim Abkühlen können die getrennten Substanzen sich wieder vereinigen. Dieses partielle Zerfallen, welches experimentell bewiesen ist, nennt man *Dissociation* und das Mengen-Verhältniss zwischen dem zerlegten und dem bestehenden Theil der Verbindung *Dissociationstension* (St. Claire Deville, *Leçons sur la dissociation*).*)

Dass das Zerfallen der Verbindungen beim Erwärmen gelingen muss, besonders dann, wenn die Grösse der Atome verschieden ist (vgl. § 90a.), kann ebenfalls als eine wahrscheinliche Folge der mechanischen Chemismustheorie gelten. Besitzen die Atome gleiche Wärmecapazität, so ist damit gesagt, dass in ihnen bei Zufuhr gleicher Wärmemengen die Arbeitsquantitäten um ein Gleiches wachsen. Da die Masse der Atome zwar ungleich, jedoch stets unveränderlich ist, so wird bei Vermehrung der Arbeitsquantität in denselben die Geschwindigkeit der Bewegung wachsen, und zwar um so rascher, je leichter das Atom ist. Die Differenz der Geschwindigkeit der Bewegung kann bei niederen Temperaturen gering und bei höheren sehr bedeutend sein und der gegenseitigen chemischen Abhängigkeit entgegenwirken (Bek etoff).

Cohäsion. Capillarität.

95. Zwischen den Moleculen fester und flüssiger Körper besteht, wie bekannt und wie oben schon bemerkt, ein gewisser Zusammenhang, Cohäsion genannt, eben der Zusammenhang, welcher beim Schmelzen und Verdampfen durch die innere

*) Deville vergleicht die Dissociationserscheinungen mit denen, welche das Sieden begleiten. Hier wie dort muss seiner Ansicht nach eine bestimmte Temperatur — Verbindungstemperatur der Gase entsprechend der Siedetemperatur — herrschen, weil die hinzutretende Wärme in dem einen Falle zur Dissociation, im andern zum Sieden verbraucht (latent) wird. Der Menge der zugeführten Wärme entspricht sowohl die Quantität der dissociirten Verbindung, als auch die Quantität der gebildeten Dämpfe.

Arbeit überwunden wird. Die Wirkung der Cohäsion wird, wie überhaupt die Wirkung der Molecularkräfte, nur bei unendlich kleinen Entfernungen wahrgenommen, bei festen Körpern z. B. nur dann, wenn sich dieselben mit ihren äusserst genau zugeschliffenen Oberflächen berühren. In festen Körpern erhält die Cohäsion die Partikeln in einer bestimmten und, bei gleichbleibenden Umständen, unveränderlichen gegenseitigen Lage, in tropfbaren Flüssigkeiten widerstrebt die Cohäsion der Trennung der Theilchen, ohne jedoch ihrer Bewegung um einander ein grosses Hinderniss in den Weg zu legen. Für verschiedene Flüssigkeiten ist die Wirkung der Cohäsion, in diesem sowohl wie in jenem Falle, ungleich. Zwischen gewissen Flüssigkeiten und festen Körpern kann sich ebenfalls Cohäsion äussern, die alsdann Adhäsion genannt wird und die Erscheinung des Benetzens der Oberfläche bedingt. Wenn also eine Capillarröhre in eine, ihre Wände benetzbare Flüssigkeit getaucht wird, so steigt die Flüssigkeit in der Röhre vermöge der Adhäsion und Cohäsion bis zu einer grösseren oder geringeren Höhe, welche sich bei gleicher Temperatur für dieselbe Flüssigkeit und dieselbe Röhre gleich bleibt. Bei gleichem Durchmesser der Röhren kann die Höhe, bis zu welcher gewisse Flüssigkeiten in ihr steigen, zur Beurtheilung der Grösse der Cohäsion, welche zwischen den Theilchen dieser Flüssigkeiten wirkt, führen. Da die Höhe des Steigens einer und derselben Flüssigkeit in verschiedenen Röhren bei gleicher Temperatur umgekehrt proportional dem Halbmesser der Röhre ist, so ist das Product aus dem Radius der Röhre und der Höhe des Steigens für jede Flüssigkeit, bei einer und derselben Temperatur, eine annäherungsweise beständige Grösse: der sogenannte Cohäsionscoefficient. Zwischen dem Cohäsionscoefficienten und der Zusammensetzung ist ein gewisser Zusammenhang bemerkt worden; vergleicht man die Producte aus dem Cohäsionscoefficienten, dem specifischen Gewicht und dem Moleculargewicht, oder die sogenannte *Molecularcohäsion* der Körper (Mendelejew), so stellt sich heraus, dass in homologen Reihen die Molecularcohäsion zugleich mit dem Moleculargewicht wächst.

Die grössere oder geringere Befähigung der Moleculle, sich um einander zu bewegen, bedingt eine grössere oder geringere Beweglichkeit der tropfbaren Flüssigkeiten, welche häufig ein wichtiges anschauliches Kennzeichen bietet.

Eine besondere, der Beweglichkeit sich nähernde Erscheinung ist die Transpiration der Flüssigkeiten, — ihre Ausflussgeschwindigkeit durch enge Röhren unter gleichbleibendem, bestimmtem Druck und gleicher Temperatur. Versuche haben gezeigt (Poiseuille, Hagen, Graham), dass bei Mischungen verschiedener tropfbarer Flüssigkeiten, z. B. Wasser mit Alkohol, Wasser mit Salpetersäure u. a., der geringsten Ausflussgeschwindigkeit gewöhnlich ein gewisses Verhältniss zwischen den Quantitäten beider Flüssigkeiten nach ihren Moleculargewichten entspricht.

Viel einfacher ist das Verhältniss zwischen den Ausflussgeschwindigkeiten der Gase durch feine, in dünnen Scheidewänden angebrachte Oeffnungen. Die Zusammensetzung übt hier keinen Einfluss; unter gleichem Druck sind die Quadrate der Zeiten, in welchen gleiche Volume verschiedener Gase ausfliessen, ihrer Dichte proportional. Hierauf fussend bedient man sich der Ausflussgeschwindigkeit zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase.

Das Auflösen.

96. Tropfbarflüssige Körper, die nicht chemisch auf einander einwirken, lassen sich jedoch mischen entweder in allen Proportionen oder so, dass für die Quantität des einen bezüglich der Quantität des andern, bei bestimmter Temperatur, ein bestimmtes Maximum besteht. Ebenso verhalten sich Gase und Dämpfe zu einander. Mit einem Wort, sowohl tropfbare Flüssigkeiten als auch Gase können einander lösen. Tropfbarflüssige Körper können in vielen Fällen, bei ihrer Einwirkung auf Gase oder feste Stoffe, auf beide ihren tropfbarflüssigen Zustand übertragen: sie absorbiren Gase und lösen feste Körper. Für feste Körper besteht, gerade wie für das gegenseitige Auflösen der Flüssigkeiten, gewöhnlich ein bestimmtes Maximum, welches sich mit Veränderung der Temperatur verändert; die Quantität eines absorbirten Gases jedoch wird sowohl durch die Temperatur als auch durch den Druck bedingt, den es ausüben würde, wenn es für sich den Raum, in dem es eingeschlossen ist, ausfüllte. — Die Erscheinungen des AuflöSENS, besonders wo Flüssigkeiten, ohne chemisch auf einander zu wirken, sich gegenseitig in jedem Verhältniss lösen, nähern sich der rein mechanischen Mischung, bei der zwischen

den Theilchen der gemischten Körper gar keine Wirkung stattfindet; andererseits aber erinnern das bestimmte Maximum des sich lösenden Körpers und der mit dem Lösen verbundene Uebergang der Körper aus dem starren oder gasförmigen Zustand in den tropfbarflüssigen, oder (beim Auflösen von Dämpfen in Gasen) aus dem flüssigen in den dampfförmigen, an die chemischen Erscheinungen. Das Auflösen unterscheidet sich jedoch von diesen letzteren durch die Veränderlichkeit der Proportionen, durch die Abhängigkeit dieser von physikalischen Bedingungen und durch das stufenweise Zu- oder Abnehmen dieser Proportionen. Es entfernt sich von den streng-chemischen Vorgängen auch noch dadurch, dass die gelösten Substanzen viele ihrer Eigenschaften in einem hohen Grade bewahren. Uebrigens ist es in den meisten Fällen unmöglich zu entscheiden, ob ein Auflösen von einer chemischen Wirkung begleitet wird oder nicht, und eben so wenig ist es möglich, eine strenge Grenze zwischen den Erscheinungen des AuflöSENS und den chemischen Erscheinungen zu ziehen.

Werden zwei Flüssigkeiten gemischt, die sich gegenseitig in bestimmten Verhältnissen lösen, wie z. B. Aether und Wasser, so entstehen zwei Schichten, von denen die eine Aether in Wasser, die andere Wasser in Aether gelöst enthält. — In diesem Falle, wie auch in anderen, muss der gelöste Körper von dem lösenden unterschieden werden; unter dem zweiten ist derjenige zu verstehen, welcher zu der Lösung in jedem Verhältniss hinzugefügt werden kann, ohne deren Gleichförmigkeit zu stören. Jede der beiden Schichten, die beim gegenseitigen Auflösen von Flüssigkeiten erhalten werden können, enthält bei einer bestimmten Temperatur bestimmte Quantitäten beider Flüssigkeiten. Wird aber die Löslichkeit, z. B. durch Temperaturerhöhung, vergrößert, so kann sie dahin gelangen, dass die Zusammensetzung beider Schichten sich ausgleicht. Hiermit schwindet auch der Grund ihres Fürsichbestehens: die ganze Lösung wird gleichartig, und die Flüssigkeiten erlangen die Fähigkeit sich in jedem Verhältniss mit einander zu mischen.

Einen dem letzteren analogen Fall bietet das gegenseitige Verhalten der vollkommenen Gase: sie mischen sich in jedem Verhältniss; während Dämpfe sich den Gasen nur in bestimmter Quantität beimengen können, die mit Erhöhung der Temperatur wächst.

97. Die Löslichkeit der Gase in tropfbaren Flüssigkeiten, bedingt durch die Natur der Flüssigkeit und des Gases, hängt, wie oben gezeigt worden, von der Temperatur und dem Druck ab. — Gewöhnlich lösen sich die Gase, welche in den tropfbarflüssigen Zustand übergeführt werden können, leichter als die beständigen Gase; kohlen- und wasserstoffhaltige Gase lösen sich leichter in kohlenstoffhaltigen, als in kohlenstofffreien Flüssigkeiten. — Das Verhältniss zwischen der Quantität des sich lösenden Gases und dem Druck kann in den meisten Fällen sehr einfach ausgedrückt werden: diese Quantität wächst dem Drucke proportional oder, (was dasselbe ist, da das Volum des Gases dem Drucke sehr nahe proportional abnimmt) das Volum des sich lösenden Gases ist für jeden beliebigen Druck beinahe dasselbe. Der Einfluss der Temperatur auf die Quantität des in einer Flüssigkeit sich lösenden Gases unterliegt keinem einfachen Gesetze: mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Quantität des sich lösenden Gases stets ab, das Verhältniss aber zwischen dieser Abnahme und der Temperaturerhöhung ist für verschiedene Gase und Flüssigkeiten verschieden. Um die Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten auszudrücken, bedient man sich des Absorptionscoefficienten, welcher das Volum derjenigen Quantität Gas bezeichnet, die, bei normalem Druck und normaler Temperatur (760 mm. und 0°) gemessen, von einem Volum Flüssigkeit absorbirt wird. —

Die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten ist von practischer Bedeutung; aus ihr lässt sich häufig schliessen, ob das zu untersuchende Gas ein Gemisch verschiedener Gase ist oder nicht. Da die Gase in verschiedenen Graden löslich sind, so muss offenbar die Zusammensetzung des Gemenges durch das Einwirken eines Lösungsmittels geändert werden.

Was das Auflösen fester Körper in tropfbaren Flüssigkeiten anbelangt, so lässt sich hier bezüglich des Einflusses der Zusammensetzung der Körper bemerken, dass eine Aehnlichkeit in der Natur der Bestandtheile des Lösungsmittels und des sich lösenden Stoffes die Löslichkeit, wie es scheint, im Allgemeinen begünstigen. Sauerstoffreiche Körper z. B. sind gewöhnlich in Wasser leichter löslich, als in Alkohol, in Aethyl-Aether oder in tropfbarflüssigen Kohlenwasserstoffen; starre Kohlenwasserstoffe sind hingegen leichter in flüssigen Kohlenwasserstoffen und am schwersten in Wasser löslich. Daher werden die Gli-

der homologer Reihen mit dem Wachsen ihres Moleculargewichts und der hiermit verbundenen Zunahme des relativen Kohlen- und Wasserstoffgehalts in Wasser immer schwerer und in kohlen- und wasserstoffreichen Flüssigkeiten immer leichter löslich. Eine Temperaturerhöhung vergrössert in den meisten Fällen die Löslichkeit. Zuweilen hat sie fast gar keinen Einfluss, und in seltenen Fällen nimmt die Löslichkeit, in gewissen Grenzen, mit Erniedrigung der Temperatur zu. Diese letztere Erscheinung kann vielleicht durch ein Uebergehen der Körper in neue Verbindungen, z. B. in solche, die eine andere Quantität Krystallwasser enthalten, oder ähnliche, erklärt werden. — Einige Substanzen äussern die Fähigkeit, unter gewissen Umständen (langsam Abkühlen der gesättigten Lösung, die hauptsächlich vor dem Einfluss der Luft geschützt sein muss), *übersättigte* Lösungen zu bilden, die mehr von dem gelösten Körper enthalten, als der Quantität der lösenden Flüssigkeit und der Temperatur entspricht. Solche Lösungen scheiden beim Erschüttern, Umrühren, besonders aber beim Berühren derselben mit einem Krystall desselben Körpers, der sich in Lösung befindet, plötzlich den ganzen Ueberschuss aus. Noch lässt sich hinzuffügen, dass in den meisten Fällen das Auflösen von einer Volumverminderung begleitet ist: das Volum der Lösung ist kleiner, als die Summe der Volume des gelösten und des lösenden Körpers. Auch ist bemerkt worden, dass beim Mischen gesättigter Lösungen eines und desselben Körpers in zwei verschiedenen, sich aber gegenseitig vollkommen lösenden Flüssigkeiten ein grösserer oder geringerer Theil des gelösten Körpers sich ausscheidet.

Sehr interessant ist der Einfluss der gelösten Substanzen auf die Spannkraft der Dämpfe, die sich aus wässrigen Lösungen ausscheiden, und auf die Temperatur des Gefrierens dieser letzteren. Im Allgemeinen nimmt die Spannkraft der Dämpfe ab, *) und der Gefrierpunct sinkt mit Zunahme der Quantität

*) Eine Abnahme der Spannkraft der Dämpfe findet in der Regel auch beim Mischen zweier sich gegenseitig lösender Flüssigkeiten statt. Einer grösseren Contraction entspricht gewöhnlich auch eine grössere Abnahme der Dampftension. Diese letztere kommt übrigens, obgleich selten, auch dann vor, wenn statt der Contraction eine Ausdehnung eintritt, wie z. B. beim Mischen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff (Bussy und Bignon).
(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

des gelösten Stoffes, die Abnahme und das Sinken aber erscheinen dieser Quantität für gewisse Stoffe dann proportional, wenn man sie in wasserfreiem Zustande gelöst denkt, für andere nur dann, wenn sie als in Lösung gegangene Verbindungen, die Krystallwasser enthalten, gedacht werden (Wüllner, Rüdorff). — Die Abnahme der Elasticität der Dämpfe, die sich aus einigen Lösungen entwickeln, welche zwei auf einander chemisch nicht wirkende Stoffe enthalten, ist nicht gleich der Summe derjenigen Abnahmen der Elasticität, die jeder dieser Stoffe für sich hervorbringen würde, — ein Umstand, der darauf hinweist, dass unter sich chemisch indifferente Stoffe, wenn sie sich in Lösung befinden, dennoch einen gegenseitigen Einfluss ausüben (Wüllner).

Diffusion. Dialyse. Osmose.

98. Werden Räume, die verschiedene Gase enthalten, mit einander verbunden, oder werden Schichten von Flüssigkeiten oder Lösungen, die sich gegenseitig zu lösen vermögen, in Berührung gebracht, so mengen sich diese Gase oder Flüssigkeiten allmählig ganz von selbst. Diese Erscheinung wird im Allgemeinen *Diffusion* genannt. Je nach der Natur der diffundirenden Körper, geht die Diffusion mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich, die gewöhnlich mit der Temperaturzunahme wächst. Der verschiedenen Schnelligkeiten, mit denen verschiedene Gase diffundiren, bedient man sich, um Gasgemenge von ehemisch-gleichartigen Gasen zu unterscheiden; denn lässt man ein Gemenge diffundiren, so ändert sich dessen Zusammensetzung (gerade wie beim Behandeln eines Gasgemenges mit einem Lösungsmittel, s. § 97).

Wenn eine Schicht der Lösung eines festen Körpers mit einer Schicht derselben Flüssigkeit, die als Lösungsmittel diente, in Berührung gebracht wird, so wird hier, streng genommen, der feste Körper in einer gleichförmigen Flüssigkeit diffundiren. Die Geschwindigkeit der Diffusion hängt von der Natur des festen Körpers ab, und wenn die Lösung z. B. zwei mit ungleicher Diffusionsfähigkeit begabte feste Körper enthielt, so kann hierdurch der eine Körper bis zu einem gewissen Grade von dem andern getrennt werden. Giesst man z. B. in ein hohes Gefäss eine wässrige Lösung, die Chlorkalium und Chlornatrium enthält, und darauf eine Schicht reinen Wassers, so

werden beide Salze nach einiger Zeit bis in die obersten Schichten der Flüssigkeit eindringen, doch wird ihre Quantität in diesen Schichten verschieden sein: von Chlorkalium, welches rascher diffundirt, wird in ihnen mehr enthalten sein als von Chlornatrium. Eine ähnliche Erscheinung findet statt, wenn die Lösung eines Körpers nicht mit einer Flüssigkeit, sondern mit einer gallertartigen Masse in Berührung gebracht wird. Die Gallerte wird allmählig von dem Körper durchdrungen, und die Geschwindigkeit, mit der diese Erscheinung vor sich geht, ist je nach der Natur des diffundirenden Körpers äusserst verschieden. Ebenso verschieden ist die Fähigkeit in Lösung befindlicher Substanzen, durch poröse feste Scheidewände — gebrannten Thon, Papier, Pflanzenpergament — hindurchzudringen; einige Substanzen dringen durch sie sehr leicht, andere nur wenig oder gar nicht. Mittelst dieser Fähigkeit kann nicht nur eine Trennung in Lösung befindlicher Körper von einander, sondern auch eine chemische Zersetzung mancher Verbindungen bewerkstelligt werden. Eine solche Art Substanzen zu trennen wurde *Dialyse* genannt (Graham). — Bemerkenswerth ist, dass die meisten, bei der Dialyse leicht diffundirenden Körper krystallisationsfähig sind, während die Körper, welche nicht durch diese Scheidewände oder durch Gallertmassen dringen, gewöhnlich nur in amorpher Form auftreten. Hierauf fussend nannte Graham die ersteren Körper *Krystalloide* und die letzteren *Colloide*. Zu den Colloiden gehören hauptsächlich viele sehr complicirte organische Körper. Nach der Bemerkung Graham's können die Colloide gewöhnlich in zwei Formen auftreten: in der in Wasser löslichen und in der unlöslichen, geronnenen, *pectosen* Form. — Durch Dialysiren z. B. einer Lösung von kiesel-saurem Natrium in einem Ueberschuss von Salzsäure, oder einer Eisenchlorid und Eisenoxyhydrat enthaltenden Lösung, schied Graham in dem ersten Falle alles Chlornatrium nebst der Salzsäure, im zweiten das Eisenchlorid ab, und erhielt wässrige Lösungen von Kieselsäurehydrat und Eisenoxyhydrat. Unter gewissen Umständen gerinnen diese Lösungen leicht, indem sie gallertartige Massen bilden: der gelöste Körper geht in den unlöslichen, pectosen Zustand über.

Die Erscheinungen, welche von der, die Dialyse bedingenden Fähigkeit poröser Scheidewände abhängen, — der Fähigkeit in ungleicher Menge Körper hindurchzulassen, von denen

der eine die eine, der andere die andere Seite der Scheidewand berührt — heissen im Allgemeinen *Osmose* oder *Endosmose*.*) Derartige Erscheinungen finden nicht nur bei in Lösung befindlichen festen Körpern statt, wie dies bei der Dialyse der Fall ist, sondern auch bei tropfbaren Flüssigkeiten. Durch die ungleiche Durchdringlichkeit thierischer Membranen für Wasser und Alkohol erklärt sich z. B. der Umstand, dass Weingeist, in eine Blase gegossen, allmählig das Wasser verliert; dieses dringt leichter durch die Membran als Alkohol und verdunstet beständig an ihrer äusseren Oberfläche.

98a. In Betreff der Kieselsäure sind von Graham einige besonders interessante Beobachtungen angestellt worden. Je verdünnter ihre Lösung ist, desto schwieriger und langsamer wird dieselbe pectos. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Gerinnungsfähigkeit zu. Werden Salze der Lösung zugesetzt, so gerinnt sie ebenfalls, während ein Zusatz von Aetzkali die pectos gewordene Substanz verflüssigen kann. Die Kieselsäuregallerte (pectos gewordene Lösung) ist in Wasser um so schwerer löslich, je weniger Wasser dieselbe enthält.

*) Sehr interessant sind die Erscheinungen, die bei Anwendung künstlicher, aus amorphen Niederschlägen gebildeter Membranen stattfinden (M. Traube). Solche äusserst feine Membranen können durch Wechselwirkung zweier Colloide, oder eines Colloids und eines Krystalloids oder zweier Krystalloide entstehen (z. B. Leim und Gerbstoff, Gerbstoff und essigsäures Blei oder Kupfer, Blutlaugensalz und essigsäures Blei oder Kupfer). Wesentlich hierbei ist, dass die gebildeten Membranen für beide Membranbildner immer undurchdringlich sind, sonst würden sie sich allmählig verdicken. Solche Membranen, indem sie gewissen Substanzen einen freien Durchgang gestatten, lassen andere Körper gar nicht durch, und dies hängt, wie es scheint, in den meisten Fällen mit der Grösse des Moleculargewichts zusammen: für Körper, die ein grösseres Moleculargewicht als die Membranbildner selbst besitzen, bleibt die Membran impermeabel. Wollte man, was wahrscheinlich zu sein scheint, diese Thatsachen durch die verschiedene Volumgrösse der Moleküle erklären, so käme man zum Schlusse, dass die meisten Moleküle nahezu von gleicher Dichtigkeit sind. Wasser scheint durch fast alle Membranen hindurchdringen zu können.

Erfährt eine Membran, zu deren beiden Seiten sich noch die Membranbildner befinden, einen einseitigen Druck, der sie stellenweise verrückt, so füllen sich die entstandenen Lücken sogleich mit neugebildetem Niederschlag. Auf diese Weise kann die Membran wachsen. Ein ähnlicher Vorgang bedingt vielleicht auch das Wachsthum der Zellen in den Organismen. (M. Traube.) (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Das Wasser spielt hier also eine wesentliche Rolle und scheint eine Art lockerer Verbindung mit der Kieselsäure zu bilden. Die vollständig lösliche Modification nennt Graham *Hydrosol* und die pectose *Hydrogel*. Wenn man diese Modificationen, und besonders die letztere gallertartige, mit verschiedenen Flüssigkeiten behandelt, so kann man das Wasser aus ihnen verdrängen und durch diese Flüssigkeiten ersetzen. Auf diese Weise erhält man mit Alkohol einen *Alkosol* und einen *Alkoge*, mit Glycerin einen *Glycerosol* und einen *Glycerogel* u. s. w. In diesen Substanzen wird die Flüssigkeit mit einer gewissen Kraft zurückgehalten, so dass man z. B. beim Erwärmen von Alkoge die Temperatur bis zum Verkohlen des nachgebliebenen Alkohols steigern kann, ehe derselbe sich gänzlich verflüchtigt. Da die Organismen reich an Colloïden sind, die wahrscheinlich eine ähnliche Rolle spielen können, so lassen sich hierdurch vielleicht ähnliche Vorgänge, bei welchen verschiedene Flüssigkeiten von in den Organismen enthaltenen Substanzen zurückgehalten werden, erklären.

Atmolyse.

98 b. Was die Gase anbelangt, so hat man, wie oben (§ 95) erwähnt, gefunden (Graham), dass ihre Ausflussgeschwindigkeit aus, in einer dünnen Scheidewand gemachten, feinen Oeffnungen in bestimmter strenger Abhängigkeit von ihrer Dichte steht. Dasselbe Gesetz gilt auch, wenn Gase durch poröse Platten (aus gepresstem Graphit, gebranntem Thon)*) diffundiren, und dieser Umstand kann zur Trennung von Gasen von verschiedener Dichte (Atmolyse), wie z. B. der bei erhöhter Temperatur dissociirten Bestandtheile, dienen. Die Abhängigkeit der Diffusionszeit von der Dichte bleibt dieselbe, ob von beiden Seiten der porösen Scheidewand zwei Gase gegenseitig diffundiren, oder ob eine einseitige Diffusion in's Vacuum stattfindet. Auch bei freier Diffusion eines Gases in ein anderes ohne irgend eine Scheidewand wächst die Geschwindigkeit mit Abnahme der Dichte.

Ganz andere Verhältnisse treten auf, wenn Gase, statt durch freie Oeffnungen in dünnen Scheidewänden oder poröse

*) Bei erhöhter Temperatur können Gase auch durch solche Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur kein Gas durchlassen, wie z. B. Platin, diffundiren (St. Claire-Deville und Troost).

Platten, durch längere Capillarröhren ausströmen (Transpiration). Hier hängt die Geschwindigkeit nicht nur von der Dichte, sondern überhaupt von der Natur des Gases ab (Graham).

Optische Eigenschaften der Körper. Strahlenbrechung und Dispersion.

99. Das Licht kann bekanntlich, beim Durchgang durch Substanzen, gebrochen und in farbige Strahlen zerlegt werden. Gewöhnlich wächst mit der Strahlenbrechung auch die Dispersion, die Differenz zwischen der Ablenkung verschiedener farbiger Strahlen, diese Zunahme ist aber nicht der Brechung proportional. Es ist bekannt, dass die rothen Strahlen weniger, die violetten mehr als die anderen sichtbaren Strahlen gebrochen werden; es darf aber auch nicht unberührt bleiben, dass es nach den Beobachtungen von Roux eine bemerkenswerthe Ausnahme von dieser allgemeinen Regel geben soll. Nach ihm sollen in Joddämpfen die violetten Strahlen weniger als die rothen gebrochen werden. Was den Einfluss der Zusammensetzung der Stoffe auf die Strahlenbrechung anbelangt, so kann man bemerken, dass sie in organischen Stoffen (im flüssigen Zustande) gewöhnlich um so grösser, je grösser in ihnen der relative Kohlenstoffgehalt ist. Die Strahlenbrechung wächst also für die Glieder einer und derselben homologen Reihe regelmässig mit der Complication des Moleküls. — Beim Substituiren eines Theils des Wasserstoffs durch Sauerstoff bleibt sie zuweilen unverändert. Isomere Stoffe haben gleiches Brechungsvermögen. *)

Pleochroismus. Fluorescenz und Phosphorescenz.

Einige krystallinische Stoffe äussern die Fähigkeit, nach verschiedenen Richtungen Strahlen von verschiedenen Farben

*) Ueberhaupt ist es nur die procentische Zusammensetzung, die einen Einfluss auf die Strahlenbrechung ausübt, so dass flüssige Gemenge in dieser Hinsicht ebenso wirken wie Verbindungen von derselben procentischen Zusammensetzung. Hierauf kann sogar, da die Brechkraft der Organogene — Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff — im Einzelnen aus verschiedenen Beobachtungen berechnet ist, eine Methode der Analyse organischer Körper gegründet werden. Die Bestimmung der Brechkraft kann auch mit Erfolg zur Bestimmung der relativen Mengen der Bestandtheile eines Gemisches benutzt werden (Landolt).

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

durchzulassen; für andere ist wieder die Farbe der reflectirten Strahlen eine andere, als die der gebrochenen. In dem letzteren Falle ist gewöhnlich die Farbe der einen Strahlen complementär zu der der anderen. Diese Erscheinung, die gewöhnlich mit einem auffallenden Glanze zusammenfällt, findet auch bei einigen organischen Verbindungen statt (bei Murexid, einigen Platinocyaniden u. a.). — Einige Körper erlangen unter dem Einfluss von Lichtstrahlen die Fähigkeit selbst zu leuchten. Das von solchen Körpern ausgestrahlte Licht ist gewöhnlich von geringerer Brechungsfähigkeit, als das, welches diese Erscheinung hervorrief. Diese Erscheinung kann auch von den am meisten brechbaren, dem Auge unsichtbaren Strahlen, die ausserhalb der violetten Strahlen des Spectrums liegen, hervorgerufen werden; auf diese Weise können unsichtbare Strahlen sichtbare hervorrufen. Schwindet das hervorgerufene Licht gleichzeitig mit dem Schwinden des hervorrufenden, so heisst diese Erscheinung *Fluorescenz* (sie äussert sich z. B. an einigen Verbindungen des Urans und, unter den organischen Stoffen, an einigen Verbindungen des Chinins, am Aesculin u. a.), fährt der Körper aber auch dann noch einige Zeit zu leuchten fort, wenn das Licht schon aufgehört hat, auf ihn zu wirken, so wird sie *Phosphorescenz* genannt.

Brehung der Polarisationsebene, ihr Verhältniss zur Hemiëdrie.

100. Die bemerkenswertheste aller optischen Eigenschaften, welche an einigen organischen Verbindungen auftritt, ist ihre Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, — ihre Fähigkeit, die Polarisationsebene zu drehen.*) Es gibt auch feste minera-

*) Ein Lichtstrahl, der unter einem spitzen Winkel reflectirt, oder durch einen mit doppelter Strahlenbrechung begabten Krystall hindurchgegangen ist, erlangt besondere Eigenschaften, — er wird polarisirt. Bei der Reflexion erscheinen diese Eigenschaften dann am vollständigsten, wenn das Einfallen und Reflectirtwerden unter einem bestimmten Winkel (*Polarisationswinkel*) geschah, der für verschiedene Stoffe verschieden ist, und sich in einem bestimmten Verhältniss zum Brechungscoëfficienten dieser Stoffe befindet, und namentlich wenn der reflectirte Strahl zu dem gebrochenen rechtwinklig ist. Für gewöhnliches Glas bildet der polarisirte Strahl mit der Vertikalen einen Winkel von 56°—57°. Die Ebene, in welcher sich der einfallende und der polarisirte Strahl befinden, heisst die *Polarisationsebene*. Wenn ein, durch Reflection von einem Spiegel polarisirter Licht-

liche Körper (Quarz, überchlorsaures Natrium, Zinnober u. a.), deren Krystalle diese Eigenschaft besitzen; ihre Lösungen üben jedoch keinen Einfluss auf den polarisirten Strahl, ebensowenig wirkt auf ihn z. B. geschmolzene, amorphe Kieselerde. Die Drehungsfähigkeit hängt hier offenbar von dem krystallinischen Gefüge des Körpers ab. — Organische Körper hingegen, welche eine Drehungsfähigkeit besitzen, äussern sie auch in Lösungen; für einige Körper, wie z. B. für schwefelsaures Strychnin, ist dieselbe an Krystallen und an Lösungen beobachtet worden, sie kommt auch vielen flüssigen organischen Verbindungen und sogar ihren Dämpfen zu. Hier existirt also kein Zusammenhang zwischen dem krystallisirten Zustande und der optischen Wirksamkeit: die letztere hat ihren Sitz in der Natur der Moleküle selbst, und wird daher *moleculares Drehungsvermögen* (pouvoir rotatoire moléculaire) genannt. Unter gleichen Um-

strahl auf einen anderen Spiegel unter dem Polarisationswinkel fällt, und dieser zweite Spiegel so gestellt ist, dass die Einfallsebene des von ihm reflectirten Strahles mit der Polarisationssebene des vom ersten Spiegel reflectirten zusammenfällt, so wird der polarisirte Strahl vom zweiten Spiegel gerade wie ein gewöhnlicher reflectirt; dreht man aber den zweiten Spiegel, ohne den Einfallswinkel zu ändern, so, dass die Einfallsebene des Strahles auf den zweiten Spiegel immer mehr und mehr die Polarisationssebene des Strahles kreuzt, so wird der von dem zweiten Spiegel reflectirte Strahl immer schwächer und schwindet endlich ganz, wenn die Polarisationssebene die Einfallsebene des Strahles auf den zweiten Spiegel unter einem rechten Winkel schneidet. Für die Polarisation eines Strahles beim Durchgange durch doppelbrechende Krystalle besteht ebenfalls eine bestimmte Polarisationssebene. Sind zwei polarisirende Apparate so gestellt, dass ihre Polarisationssebenen parallel sind, so lassen sie Licht hindurch, wird aber der eine Apparat gedreht, so nimmt die Intensität des Lichtes ab, und der Strahl schwindet endlich ganz, wenn sich die Polarisationssebenen unter einem rechten Winkel schneiden.

Einige Stoffe äussern die Fähigkeit die Polarisationssebene eines durch sie hindurchdringenden Strahles um einen grösseren oder kleineren Winkel nach rechts oder links zu drehen. Wenn man zwischen zwei polarisirende Apparate (z. B. Nicol'sche Prismen), die so gestellt sind, dass ihre Polarisationssebenen sich unter einem rechten Winkel schneiden und keine Lichtstrahlen durchlassen, einen die Polarisationssebene drehenden Körper stellt, so schwindet der Strahl nicht vollständig, weil der Durchschnittswinkel der Polarisationssebene ein anderer geworden ist; dieser Winkel unterscheidet sich von dem rechten Winkel um so viel, als der drehende Apparat die Polarisationssebene gedreht hat. Jetzt muss man, um die Polarisation des Strahles (wenn derselbe einfarbig war) zu erhalten, den

ständen wird die Grösse der Drehung und ihre Richtung durch die Natur der Substanzen bedingt, doch sind keine bestimmten Beziehungen zwischen ihnen und der chemischen Zusammensetzung bemerkt worden. Die optische Wirksamkeit zeigt sich hauptsächlich bei Körpern, die in lebenden Organismen entstehen; künstliche, auf synthetischem Wege dargestellte Substanzen von derselben Zusammensetzung und von fast gleichen chemischen Eigenschaften wirken gewöhnlich nicht auf den polarisirten Lichtstrahl, während aus optisch-wirksamen Körpern gewonnene Derivate häufig selbst diese Wirksamkeit äussern, obgleich ihre Grösse und Richtung eine andere sein kann. Die Temperatur, in einigen Fällen auch eine Beimengung gewisser optisch-unwirksamer Substanzen und andere Umstände können die Grösse der Drehung und ihre Richtung ändern, obgleich die Zusammensetzung des drehenden Körpers unverändert bleibt. Das

Polarisations-Apparat, auf welchen der polarisirte und durch den drehenden Körper hindurchgegangene Strahl fällt, um einen Winkel drehen, welcher durch diesen Körper hervorgebrachten Ablenkung der Polarisationssebene gleich ist. Die Drehung muss natürlich rechts oder links geschehen, je nachdem der angewandte Körper die Polarisationssebene rechts oder links dreht. So ist diese Erscheinung für einfache Strahlen; für den weissen, zusammengesetzten Strahl aber wird sie dadurch complicirter, dass der Drehungswinkel der Polarisationssebene bei einem und demselben Körper für verschiedene einfache (farbige) Strahlen verschieden ist und um so grösser, je grösser die Brechbarkeit des Strahles ist. — Daher tritt für den weissen Lichtstrahl eine vollkommene Absorption bei keiner Lage des vorderen polarisirenden Apparates (Analysator) ein, es entsteht nur eine Absorption gewisser Strahlen, und daher erscheint das Licht, welches nicht absorbiert wird, gefärbt. Diese Färbung ändert sich mit der Umdrehung des Analysators, und die hier auftretenden Nüancen sind dieselben wie in den Newton'schen Ringen. Wenn zu Anfang des Versuchs beide polarisirenden Apparate — der Polarisator und der Analysator — so gestellt waren, dass ihre Polarisations Ebenen parallel waren, so folgen für rechts drehende Substanzen die wechselnden Farben, beim Umdrehen des Analysators nach rechts, in derselben Reihenfolge auf einander wie in den Newton'schen Ringen, von der Peripherie zum Mittelpunkt, während für links drehende Substanzen der Farbenwechsel, bei gleichem Umdrehen des Analysators, in entgegengesetzter Richtung erfolgt. Es muss noch bemerkt werden, dass für einen und denselben drehenden Körper, der durch denselben hervorgebrachte Ablenkungswinkel der Polarisationssebene der Dicke seiner Schicht, oder, was dasselbe ist, der Quantität des Körpers, dem der Strahl auf seinem Wege begegnet, proportional ist. In Lösungen wird die Drehung auch natürlich der Concentration proportional sein.

Zusatz von Borsäure zu einer Lösung von gewöhnlicher (rechts-drehender) Weinsteinsäure vergrössert die Drehung; beim Erwärmen verringert sich die optische Thätigkeit der Weinsteinsäure, und die Drehung geht zuletzt in die entgegengesetzte Richtung über. Das Calciumsalz der rechtsdrehenden Weinsteinsäure, welches in einer wässrigen Lösung rechts dreht, dreht links, wenn es in Salzsäure gelöst wird. Die durch Lösungen der gewöhnlichen (rechten) Glycose (Traubenzucker) hervorgebrachten Drehung nimmt beim Erwärmen ab; ausserdem dreht eine frische, in der Kälte verfertigte Lösung derselben gleich nach ihrer Anfertigung stärker und nach einiger Zeit schwächer.

101. An den Krystallen eines krystallisirbaren optisch-wirksamen Körpers treten fast immer hemiëdrische Flächen auf. *) Solche Flächen erscheinen auch an den Krystallen des Quarzes. Der bestimmten Lage der hemiëdrischen Flächen auf der rechten oder linken Seite entspricht auch eine bestimmte Richtung der Drehung: die rechts drehenden Quarzkrystalle besitzen sogenannte rechte, die links drehenden linke hemiëdrische Flächen. Krystallisirt man die Krystalle eines Körpers, welche eine gleichartige bestimmte Hemiëdrie zeigten, um, und äusserte dieser Körper seine optische Thätigkeit nur in krystallinischer Form, so werden nach dem Umkrystallisiren Krystalle mit beiden Hemiëdrien erhalten. In Krystallen solcher Körper hingegen, die mit moleculärem Drehungsvermögen begabt sind, entspricht einer bestimmten und beständigen Richtung der Drehung auch eine bestimmte und beständige Hemiëdrie: alle Krystalle der gewöhnlichen Weinsteinsäure äussern beständig eine und dieselbe Hemiëdrie und zwar die rechte. — Hier sind die Beziehungen, auf die zuerst Pasteur hingewiesen.

*) Hemiëdrische Flächen sind solche, welche nicht an allen gleichnamigen Theilen des Krystalls, sondern nur an der Hälfte derselben auftreten. Ein Vergrössern dieser Flächen würde ein Verwandeln des Krystalls in eine hemiëdrische Form zur Folge haben: aus dem Octaëder kann z. B. auf diese Weise ein Tetraëder entstehen. Wenn die Hemiëdrie an gewissen Formen auftritt, so können die hemiëdrischen Flächen bald auf der einen, bald auf der anderen, entgegengesetzten Seite des Krystalls erscheinen. Ein Krystall erscheint dann als das Spiegelbild des anderen, ihre Formen sind nicht überdeckbar, nicht congruent (non superposables), und man kann nach der Lage der hemiëdrischen Flächen eine rechte und eine linke Hemiëdrie unterscheiden.

von Wichtigkeit. Von einigen organischen Körpern, z. B. von der Weinsteinsäure, giebt es Varietäten, die sich weder durch ihre Zusammensetzung noch durch ihr chemisches Verhalten von einander unterscheiden, die aber verschiedene optische Wirkungen auf den polarisirten Strahl äussern. Ausser der gewöhnlichen, rechten Weinsteinsäure kennt man noch eine linke, welche die Polarisationsfläche links dreht, und die sogenannte optisch-unwirksame Weinsteinsäure, die gar nicht auf den polarisirten Lichtstrahl einwirkt. Die rechte Weinsteinsäure zeigt ein starkes Bestreben sich mit der linken zu vereinigen, wodurch Traubensäure oder Parawinsteinsäure entsteht, die ebenfalls nicht auf den polarisirten Lichtstrahl wirkt, die aber von der sogenannten unwirksamen Säure verschieden ist, und die von Neuem in rechte und linke Weinsteinsäure zerlegt werden kann. Die Krystalle der linken Weinsteinsäure äussern beständig die linke Hemiëdrie, während an den Krystallen der unwirksamen Weinsteinsäure und der Traubensäure gar keine hemiëdrische Flächen auftreten. Aehnliche Erscheinungen haben sich auch an einigen anderen Körpern herausgestellt. Hier hat also die Ursache sowohl des verschiedenen Drehungsvermögens als auch der demselben entsprechenden Hemiëdrie ihren Sitz in den Moleculen selbst: die Molecüle müssen hier als nicht congruent angesehen werden, und von hier stammt die Benennung *moleculäre Dissymmetrie*, welche Pasteur den erwähnten Erscheinungen beilegt.

So tritt denn die moleculäre Dissymmetrie als Ursache einer Isomerie der Stoffe auf, einer Isomerie, die sich hauptsächlich durch die Art der Hemiëdrie und durch das verschiedene Verhalten zum polarisirten Strahl zu erkennen gibt. Es muss übrigens bemerkt werden, dass mit den optischen Verschiedenheiten zuweilen noch einige Unterschiede in dem Grade der Löslichkeit einiger Derivate, in der Quantität von Krystallwasser u. s. w. verbunden sind; besonders bemerkenswerth aber ist der Umstand, dass, wenn die Eigenschaften der Verbindungen zweier dissymmetrischer Stoffe mit denen irgend einer optisch unwirksamen Substanz fast gleich sind, die Verbindungen dieser dissymmetrischen Stoffe, sobald sie sich mit optisch-wirksamen Körpern vereinigen, sehr verschieden sind: die rechte und die linke Weinsteinsäure geben mit einigen optisch-wirksamen organischen Basen Salze, die durch die

Mehrzahl ihrer Eigenschaften sich scharf von einander unterscheiden. Nicht weniger interessant ist auch der Unterschied im Verhalten der rechten und linken Weinsteinsäure zu einigen niederen Organismen (Pasteur), ein Verhalten, welches sich bei der Gährung offenbart: die rechte Säure wird hierbei leicht verändert, während die linke unverändert bleibt.

Chemische Wirkung des Lichts.

102. Es ist bekannt, dass die einfachen (farbigen) Lichtstrahlen, die gegen das violette Ende des Spectrums hin liegen, und besonders die dem Auge unsichtbaren ultravioletten Strahlen, verschiedene chemische Wirkungen hervorzubringen im Stande sind; so z. B. erleiden viele Silberverbindungen unter Einwirkung des Lichtes eine Zersetzung; Wasserstoff und Chlor treten unter denselben Umständen in Verbindung u. s. f. Der Einfluss des Lichtes auf die chemischen Veränderungen der Kohlenstoffverbindungen geht schon aus seiner Bedeutung für den Lebensprocess der Pflanzen hervor; ausserdem aber kann das Licht auch bei weniger complicirten chemischen Erscheinungen, die an Kohlenstoffverbindungen auftreten, häufig eine wichtige Rolle spielen. Sein Einfluss äussert sich hier hauptsächlich beim Bilden oder Zersetzen von Haloïdderivaten: die einen bilden sich bei Einwirkung des Lichts (Phosgen oder Chlorkohlenoxyd, verschiedene Chlorproducte organischer Körper, welche durch Austausch von Wasserstoff gegen Chlor entstehen u. a.), die anderen (einige Jodverbindungen) zersetzen sich, indem sie das Haloïd im freien Zustande ausscheiden. — Besondere Aufmerksamkeit verdient der Umstand, dass eine bestimmte Quantität Licht nur auf eine bestimmte Quantität Substanz chemisch einwirken kann, oder, mit anderen Worten: für eine bestimmte chemische Wirkung ist eine bestimmte Quantität Licht erforderlich, und dieses Licht geht ohne Zweifel in eine neue Form der Arbeit über. *)

*) Wie es scheint, bestehen auch interessante Beziehungen zwischen dem Verhalten der Körper zu den Wärmestrahlen und ihrer chemischen Zusammensetzung (Tyndall). Die grössere oder geringere Fähigkeit Wärmestrahlen zu absorbiren oder auszustrahlen, (Radiation) ist nämlich gewissermassen von der chemischen Zusammensetzung der Molecule abhängig und nimmt in vielen Fällen mit der Complication dieser letzteren zu.
(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Chemische Wirkungen der Electricität.

Die Electrolyse — das Zersetzen chemischer Verbindungen durch den electricischen Strom — ist für organische Körper von geringerer Bedeutung als für mineralische; organische Körper sind fast nie Leiter der Electricität, und die Wirkungen, die der Strom in ihren wässrigen Lösungen hervorbringt, treten gewöhnlich nur in Folge des chemischen Einflusses des Sauer- und Wasserstoffs auf, die bei Zersetzung des Wassers entstehen. *) Andererseits bietet das Gesetz, dass der electricische Strom, wenn er der Reihe nach durch verschiedene Verbindungen geht und jede derselben zersetzt, überall die Bestandtheile in äquivalenten Quantitäten ausscheidet, viel Interessantes in theoretischer Beziehung. Eine Thatsache wie z. B. die, dass Eisen, welches in den Oxydsalzen eine anderthalbmal grössere Valenz äussert als in den Oxydulsalzen, durch ein und denselben Strom aus den letzteren in einer anderthalbmal grösseren Quantität ausgeschieden wird, als aus den ersteren, weist genugsam auf die Wichtigkeit der Beziehungen zwischen den chemischen Wirkungen der Electricität und dem Begriff von der Valenz hin, welcher heut zu Tage eine so wichtige Rolle in der chemischen Theorie spielt. **)

*) Diese Wirkung ist übrigens insofern interessant, als sie in manchen Fällen eine sehr reine Metamorphose der organischen Körper bedingen kann; so wird z. B. bei der Electrolyse der Lösung eines Salzes einiger organischen Säuren die Gruppe $\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ in Form von Kohlensäure und Wasser ausgeschieden, während die mit ihr verbunden gewesene Kohlenwasserstoffgruppe zu einem freien Wasserstoffmolecul wird.

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

**) Bei Annahme einer kaum einem Zweifel unterliegenden und dem Princip der Erhaltung der Kräfte gemässen Aequivalenz zwischen Electricität, Wärme, Chemismus und sichtbarer mechanischer Wirkung, kann die chemische Wirkung des Stroms zur Messung der Arbeitsleistung gewisser chemischer Vorgänge dienen. Nimmt man eine chemische Reaction, deren Arbeitsleistung in Form von Wärme schon gemessen und bekannt ist, als Quelle des electricischen Stromes an und lässt diesen Strom eine chemische Wirkung ausüben, indem man zugleich die dabei frei werdende Wärmemenge beachtet, so kann, auf Grundlage der obengenannten Aequivalenz der Kräfte, die zu dieser chemischen Wirkung nothwendige Arbeitsleistung erkannt werden (Stille).

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Was die statische Electricität anbelangt, so kann sie wichtige Veränderungen in den chemischen Eigenschaften hervorbringen; einen solchen Fall bietet die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon bei Einwirkung der Electricität.

SPEICIELLER THEIL.

ERSTE CLASSE.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit univalenten Elementen.

Erste Gruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Entstehungsweisen der Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen.

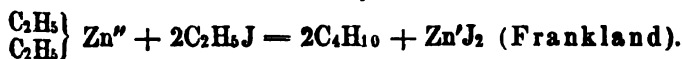
103. Der Kohlenstoff vereinigt sich mit dem Wasserstoff schwierig und nur unter besonderen Bedingungen. Freier Kohlenstoff vereinigt sich mit freiem Wasserstoff (die Bildung von Acetylen C_2H_2 , s. unten § 110) unter Einwirkung eines starken electrischen Stroms, wenn dieser zwischen Kohlenelectroden, die sich in einer Wasserstoffatmosphäre befinden, einen electrischen Flammenbogen hervorbringt (Berthelot). Kohle tritt mit Wasserstoff auch dann in Verbindung, wenn beide Elemente einander bei erhöhter Temperatur im Abscheidungs momente begegnen: beim Durchstreichen eines Gemisches von Schwefelkohlenstoffdämpfen und Schwefelwasserstoffgas, oder von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd über glühendes Kupfer

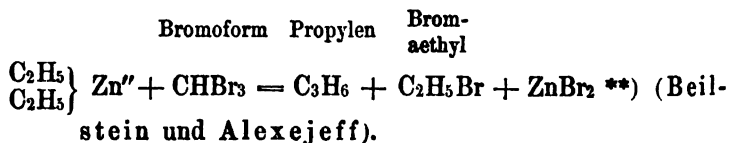
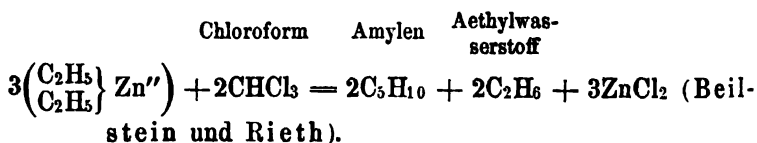
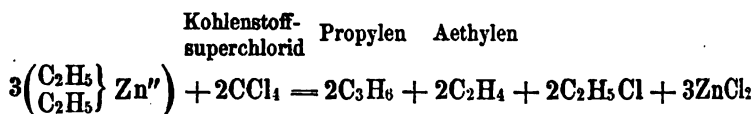
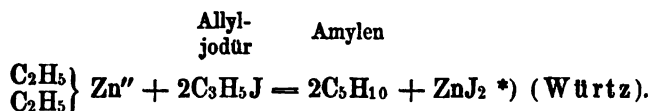
können *Sumpfgas*, CH_4 , *Aethylen*, C_2H_4 , und *Propylen*, C_3H_6 , entstehen (Berthelot). Vereinigt man Kohle mit einigen Elementen und substituirt diese letzteren durch Wasserstoff, so erhält man ebenfalls Kohlenwasserstoffe; auf diese Weise geben die Chlorkohlenstoffverbindungen bei der Reduction durch nascirenden Wasserstoff Kohlenwasserstoffe: Calciumcarbür liefert bei der doppelten Zersetzung mit Wasser *Acetylen* und Kalkhydrat (Wöhler). Gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe entstehen auch beim Auflösen des Guss-eisens in Säuren, besonders des weissen, welches eine verhältnissmässig bedeutende Quantität von chemisch-gebundenem Kohlenstoff enthält (Proust, Schrötter, Reynolds, Schafhäufl, Kastner, Hahn). Den gewöhnlichsten Fall der Entstehung von Kohlenwasserstoffen, und zwar verschiedener Kohlenwasserstoffe zugleich, bietet die trockene Destillation von solchen organischen Substanzen, die hauptsächlich aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Da einige dieser Stoffe, welche auf diese Weise Kohlenwasserstoffe bilden (z. B. Ameisensäure), selbst wiederum durch Synthesen aus den Elementen erhalten werden können, so bietet dies Verfahren ein Mittel zur indirecten synthetischen Darstellung der Kohlenwasserstoffe (Berthelot).

Kohlenwasserstoffe, die bei der trockenen Destillation verschiedener organischer Substanzen entstehen, enthalten in ihrem Molecul entweder dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome, wie der angewandte organische Körper, oder eine kleinere oder grössere Anzahl derselben. Der letztere Fall stellt eine Synthese dar, da hier während der Reaction die Kohlenstoffatome sich mit einander vereinigen (§ 39). Alles dieses lässt sich dadurch erklären, dass die verschiedenen Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluss erhöhter Temperatur sehr verschiedenen Metamorphosen unterliegen: theils zerfallen sie, indem ein Theil ihres Kohlen- oder Wasserstoffs abgeschieden wird; theils gehen sie — und dies gilt besonders für die vom Sättigungspunct entfernten Kohlenwasserstoffe — in Polymere über. Viele Kohlenwasserstoffe können dabei wieder unter einander oder mit dem Wasserstoff in Wechselwirkung treten und neue, einfachere oder complicirtere Kohlenwasserstoffe hervorbringen (Berthelot). So kann das Sumpfgas, CH_4 , der einfachste von allen Kohlenwasserstoffen, (beim Glühen in einer zugeschmolzenen Glas-

röhre) Naphtalin $C_{10}H_8$ und Wasserstoff, oder (bei Einwirkung der Funken eines starken Inductionsapparats) Acetylen C_2H_2 und Wasserstoff liefern. Aethylen C_2H_4 gibt beim Erhitzen den Grenzkohlenwasserstoff C_2H_6 und Acetylen C_2H_2 oder auch (in starker Rothglühhitze) Kohle und Sumpfgas, und dieses letztere kann zum Theil in Kohle und Wasserstoff zerfallen. Bei einer Temperatur, bei der Glas erweicht, geht Acetylen in seine Polymere — Benzol C_6H_6 , Styrol C_8H_8 und *Meta-styrol* — über; es kann sich auch mit Aethylen, Benzol und Naphtalin, neue Kohlenwasserstoffe bildend, (mit Aethylen wahrscheinlich *Crotonylen* C_4H_6) vereinigen. Unter denselben Umständen können sich Acetylen und Aethylen mit Wasserstoff vereinigen u. s. w. Natürlich können derartige Reactionen, da sie fast immer sehr complicirt und unrein sind, nur einen sehr schwachen Anhaltspunct zur Beurtheilung der chemischen Structur der betreffenden Kohlenwasserstoffe geben. Im Allgemeinen könnte man aber vielleicht sagen, dass einerseits die kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe, welche am weitesten vom Sättigungspunct entfernt sind und ein grosses Moleculargewicht besitzen, andererseits die einfachsten von den gesättigten Kohlenwasserstoffen befähigter sind, dem Einfluss der Hitze zu widerstehen, als die gesättigten, oder dem Sättigungspunct nahen und ein mittleres Moleculargewicht besitzenden Kohlenwasserstoffe.

104. Kohlenwasserstoffe von geringerer Complication können auch bei reinen Reactionen, in denen es möglich ist, den Gang der Umwandlung zu verfolgen, in complicirtere übergehen. So können überhaupt Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe, wenn sie auf metallorganische Verbindungen (Verbindungen von Kohlenwasserstoffradicalen mit Metallen) einwirken, Haloidverbindungen der Metalle bilden, während die Kohlenstoffatome, welche einerseits das Metall, andererseits das Haloid gebunden hielten, sich mit einander vereinigen (vergl. § 39) und Kohlenwasserstoffe mit grösserem Moleculargewicht bilden. Z. B.



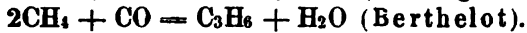
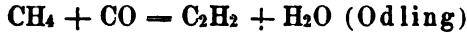


Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Moleculle oder für sich nicht existenzfähige Gruppen können bei ihrem Austritt aus Verbindungen ebenfalls mit einander in Verbindung treten: durch das Einwirken von Natrium entsteht aus Jodallyl ein Kohlenwasserstoff *Diallyl* C_6H_{10} (Berthelot und de Lucas), aus Bromphenyl (Brombenzol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ der Kohlenwasserstoff *Diphenyl* $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$; aus dem Gemisch zweier Haloidverbindungen können ebenso durch Verlust der Haloide und gegenseitiges Vereinigen der Kohlenwasserstoffgruppen complicirtere Kohlenwasserstoffe entstehen; z. B. Jodäthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, und Jodbutyl, $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$, bilden mit Natrium das sogenannte Aethyl-Butyl, C_6H_{14} (Würtz); Jodmethyl CH_3J gibt mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ auf dieselbe Weise

*) In dieser Reaction entstehen neben C_5H_{10} auch noch verschiedene andere Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_2 + 2$ und C_nH_{2n} , die als secundäre Producte angesehen werden.

**) Eine besondere Aufmerksamkeit verdient der Umstand, dass analoge Brom- und Chlorverbindungen zuweilen unter ganz gleichen Umständen verschiedene Reactionen geben. Die hier angeführten Gleichungen, welche die Einwirkung von Chloroform und Bromoform auf Zinkaethyl darstellen, weisen auf eines der interessantesten Beispiele einer solchen Verschiedenheit hin.

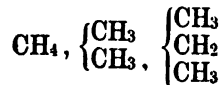
Toluol C_7H_8 (Fittig und Tollens); electrolytische oder auch gewisse andere Oxydationen von essigsauerm Kalium, wobei die Gruppe CH_3 ausgeschieden wird, liefern den Kohlenwasserstoff C_2H_6 ; wird Jodmethylen CH_2J_2 mit Wasser und Kupfer erwärmt, so entsteht *Aethylen* C_2H_4 (Butlerow) und seine höheren Homologe u. s. w. Interessant sind auch die Complicationsreactionen, die bei erhöhter Temperatur zwischen Sumpfgas und Kohlenoxyd vor sich gehen, und bei denen sich *Aceetylen* C_2H_2 oder *Propylen* C_3H_6 bilden.



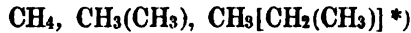
Die Molecüle der ungesättigten Kohlenwasserstoffe können sich auch noch unter einander vereinigen, sich verdoppeln, verdreifachen u. s. w. und Polymere bilden, wenn auf sie Schwefelsäure, Chlorzink u. a. einwirken; z. B. Amylen C_5H_{10} geht auf diese Weise in Diamylen $C_{10}H_{20}$, Triamylen u. a. über; ähnlich verhalten sich auch seine verschiedenen Homologe und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

105. Den oben erörterten theoretischen Anschauungen zufolge lassen sich in der homologen Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ erst für die höheren Glieder von dem vierten an Fälle der Isomerie erwarten, während für die drei niederen Glieder CH_4 , C_2H_6 und C_3H_8 , auf Grundlage des Begriffes von der chemischen Structur, die Isomerie unmöglich erscheint, wenn die Annahme von der Verschiedenheit der einem Kohlenstoffatom zukommenden Affinitätseinheiten vermieden wird (§ 47). — In der That ist für die drei angeführten einfachsten Glieder nur *eine* Bindungsart der Kohlenstoffatome unter einander und nur *eine* Vertheilungsart der Wasserstoffatome bezüglich der Kohlenstoffatome denkbar:



oder, was dasselbe ist:

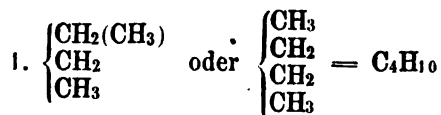


*) Diese zwei Arten von Formeln, so gut wie die in § 46 für die Isomeren des Radicals des Butyls (C_4H_9)' angeführten, wie überhaupt die-

Hingegen erscheinen für das vierte Glied der homologen Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe, C_4H_{10} , zwei, für das fünfte drei, für das sechste schon acht verschiedene Fälle chemischer Structur möglich u. s. w.

Zu den Formeln dieser Kohlenwasserstoffe gelangt man am leichtesten, wenn man jeden gesättigten Kohlenwasserstoff als aus seinem unmittelbar vorhergehenden Homolog durch Substitution von einem Atom Wasserstoff durch das Radical Methyl (CH_3) entstanden betrachtet (vergl. Anmerkung zu

§ 46) *) Hieraus erhellt, dass in dem Kohlenwasserstoff $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ zwei Fälle einer solchen Substitution sein können:



jenigen, welche im allgemeinen Theil dieses Werkes gebraucht sind, können als Muster für alle übrigen dienen. — Diese oder jene Art Formeln, oder gemischte Formeln z. B. $\begin{cases} CH_2(CH) \\ CH_3 \end{cases}$ u. a. werden hier stets im Sinne *vollständiger* oder *abgekürzter* Formeln der *chemischen Structur* (rationeller Formeln, s. § 38) gebraucht: sie werden die Art der chemischen Bildung entweder zwischen allen, oder zwischen einigen elementaren Atomen, die im Molecul auftreten, ausdrücken.

*) Indem man diese oder jene Betrachtungsweise als Kunstgriff zur Auffindung der Structurformeln gebraucht, muss man, um Fehler zu vermeiden, jedes Mal streng darauf sehen, dass die gefundenen Formeln auch wirklich verschiedene Fälle chemischer Structur ausdrücken. Wollte man z. B. zur Kohlenwasserstoffformel C_3H_8 dadurch gelangen, dass man diesen Kohlenwasserstoff durch Substitution von Wasserstoff im Sumpfgas CH_4 entstanden denkt, so erhielte man



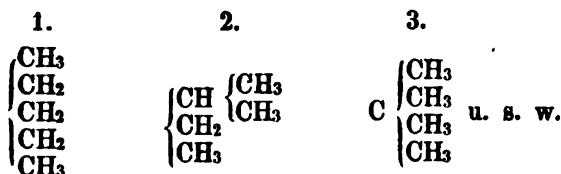
und könnte auf den ersten Blick glauben, man habe wirklich zwei verschiedene Fälle vor sich; gibt man aber der ersteren Formel eine detaillirtere Gestalt $CH_3[CH_2(CH_3)]$, so ist leicht einzusehen, dass die beiden Formeln

einen und denselben Structurfall $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ versinnlichen.

(Anmerk. d. Verf. z. deutschen Uebers.)

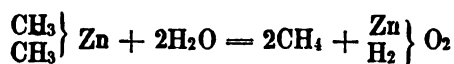


Ferner ist einleuchtend, dass in den zwei Formeln, welche die beiden für den Kohlenwasserstoff C_4H_{10} möglichen Fälle chemischer Structur ausdrücken, Wasserstoff durch Methyl nur auf dreierlei Weise substituirt werden kann, und dass folglich für den Kohlenwasserstoff C_5H_{12} drei Fälle chemischer Structur theoretisch möglich sind:



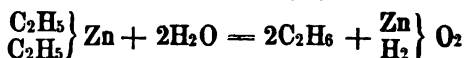
106. Thatsachen, bezüglich der Isomerie der gesättigten Kohlenwasserstoffe, sind erst in den letztverflossenen Jahren bekannt geworden. Zwar hat man früher die gesättigten Kohlenwasserstoffe nach ihrer Entstehungsweise unterschieden, mit verschiedenen Namen belegt und für Isomere gehalten, doch haben neuere Beobachtungen gezeigt, dass eine solche vorgefasste Meinung den Thatsachen wenig entspricht. Da man die Benennungen der gesättigten Kohlenwasserstoffe gewöhnlich von den Namen der univalenten Radicale ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), *Methyl* (CH_3), *Aethyl* (C_2H_5), *Propyl* (C_3H_7), *Butyl* (C_4H_9) u. s. w. ableitet, so bezeichnete man und bezeichnet öfters noch jetzt als *Hydrüre* diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche durch Substitution des Metalls der metallorganischen Verbindungen oder des Haloïds der gesättigten Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe durch Wasserstoff entstehen. Auf diese Weise werden z. B. gebildet:

Methylwasser-
stoff od. Sumpfgas
od. Formen

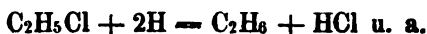


*) Dieser letztere Kohlenwasserstoff kann als dreifach methylirtes Sumpfgas (Formen) angesehen und mit dem Namen *Trimethylformen* bezeichnet werden.

Aethylwasserstoff
(Aethylhydrür)

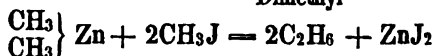


Aethylwas-
serstoff

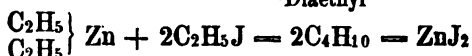


Ebenso wurden und werden noch gewöhnlich diejenigen gesättigten Kohlenwasserstoffe, welche unter den Producten der trockenen Destillation auftreten, hauptsächlich als Hydrür aufgefasst und nach Radicalen benannt, welche in denselben als mit Wasserstoff verbunden gedacht werden können. Die Kohlenwasserstoffe aber, welche bei doppelten Zersetzungen zwischen Haloïdderivaten der Kohlenwasserstoffe und metallorganischen Verbindungen (Frankland), — bei der Electrolyse von Salzen einbasischer Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (Kolbe), — bei Einwirkung von Natrium auf Haloïdverbindungen oder Gemische verschiedener Haloïdverbindungen (Würtz, Fittig) entstehen, sieht man meistens als *polymere* und *gemischte Radicale* an. Dieser Ansicht entsprechen auch die ihnen beigelegten Namen. Z. B.

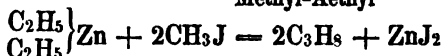
Dimethyl



Diaethyl

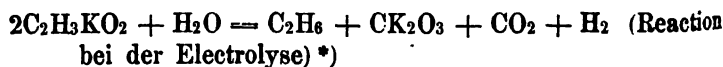


Methyl-Aethyl

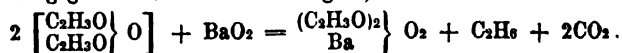


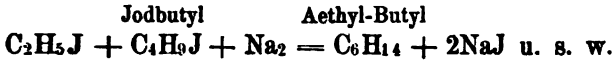
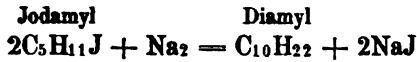
Essigsäures
Kalium

Dimethyl Kohlensäures
Kalium

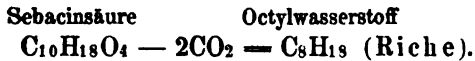
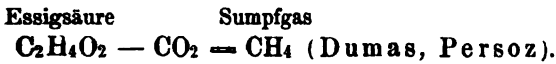


*) Eine leichte Art *Dimethyl* zu erhalten, ist auch auf die Einwirkung eines Ueberschusses von Bariumhyperoxyd auf Essigsäureanhydrid beim Erwärmen gegründet (Schützenberger):





Ausser den angeführten Reactionen entstehen die gesättigten Kohlenwasserstoffe auch noch aus einatomigen gesättigten Säuren (§ 168) von der Zusammensetzung $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ durch Abgabe von Kohlensäure und aus zweiatomigen zweibasischen Säuren (§ 183) $\text{C}_n\text{H}_{2n} - 2\text{O}_4$ bei trockener Destillation mit Alkalien. — Die Säuren scheiden hierbei Kohlensäure aus.



Eine ganze Reihe homologer gesättigter Kohlenwasserstoffe kann aus einatomigen Alkoholen durch Abnahme von Wasser entstehen, wobei jedoch als Hauptproduct ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (s. unten) auftreten. — So wirkt z. B. Chlorzink auf Amylalkohol $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ (Würtz). Ferner sind ganze Reihen gesättigter und ungesättigter homologer Kohlenwasserstoffe in den natürlichen oder künstlich bereiteten Producten der trockenen Destillation enthalten, z. B. in dem amerikanischen Steinöl, in dem am meisten flüchtigen Theile des Steinkohlentheers u. s. w. Radicalhydratre, polymere und verschiedene gemischte Radicale wurden früher gewöhnlich als unter einander isomer betrachtet, in den letzten Jahren wurde jedoch bewiesen, dass Aethylwasserstoff und Dimethyl (§ 105) identisch sind (Schorlemmer), und somit konnte vorausgesehen werden, dass derselbe Umstand auch in Betreff vieler anderer gesättigter, für isomer gehaltener Kohlenwasserstoffe stattfinden werde. Der Begriff von der chemischen Structur konnte*) hier als leitendes Princip dienen; es liess sich z. B.

Diese Reaction, bei welcher sich gerade wie bei der Electrolyse die Kohlenwasserstoffgruppe der Säure ausscheidet, kann wahrscheinlich auch bei complicirteren Analogon Anwendung finden.

*) In dem vor mehr als zwei Jahren geschriebenen russischen Original-

erwarten, dass Diäthyl, welches durch Vereinigung von zwei Aethylatomen $(C_2H_5)' = \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)'$ entsteht, eine chemische Structur

nach der Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} = \begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2(\text{CH}_3) \end{array}$ besitze und sich identisch

mit jenem Butylwasserstoff erweisen werde, der durch Substitution von Chlor durch Wasserstoff in den isomeren Butyl-

chlortren $C_4H_9Cl = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ entsteht. Diese Identität

wird in der That gewissermassen dadurch bewiesen, dass das Chlorderivat C_4H_9Cl , welches durch Einwirkung von Chlor auf das *polymere Aethyl* erhalten worden, in gewöhnliche Buttersäure übergeführt werden kann (Schöyen), die, nach allen Analogien zu urtheilen, auf demselben Wege auch aus dem er-

wähnten Butylwasserstoff $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ entstehen muss.

Andererseits, die durch den Versuch bereits bewiesene (s. unten § 129) Isomerie der in den Alkoholen enthaltenen Radicale $(C_n H_{2n+1})'$, welche mehr als zwei Atome Kohlenstoff enthalten, in Anschlag bringend, konnte man leicht einsehen, wie oft gemischte oder polymere Radicale, die aus isomeren Haloidderivaten erhalten werden, unter einander nicht identisch, sondern nur isomer sein müssen. So stand z. B. mit Sicherheit zu erwarten, dass der mit dem Diaethyl identische Butylwasserstoff, welcher durch Substitution von Chlor durch Wasser-

stoff aus dem Chlorbutyl $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ entstehen muss, von jenem Koh-

wisst es in diesem Paragraphen: „wahrscheinlich *sind* auch viele Kohlenwasserstoffe, die für isomer gehalten werden, identisch;“
riff von der chemischen Structur *kann* hier“ etc.; „es *lässt* sich
etc. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

lenwasserstoff C_4H_{10} , der aus dem Chlorbutyl $CCl \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{Bmatrix}$ durch eine analoge Substitution gebildet werden kann, aller Wahrscheinlichkeit nach verschieden ist.

106a. *) Alle diese Schlüsse wurden auch wirklich bald durch Thatsachen vollkommen bestätigt. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Steinöls erwiesen sich als

solche, die offenbar die Structur $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ C_n H_{2n} \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ besitzen. Sie geben

ziemlich allgemein bei Einwirkung von Chlor und durch doppelte Zersetzung der entstandenen Chlortüre normale Alkohole.

Zugleich haben sich einige gemischte Radicale $\begin{Bmatrix} C_n H_{2n+1} \\ C_m H_{2m+1} \end{Bmatrix}$

(Schorlemmer) als mit den Kohlenwasserstoffen des Steinöls identisch herausgestellt. — In der That ist es leicht einzusehen, dass wenn die Radicale $C_n H_{2n+1}$ den sogenannten normalen Alkoholen angehören, d. h. wenn ihnen die Structur $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ C_n H_{2n} \end{Bmatrix}$,

zukommt, die gesättigten Kohlenwasserstoffe, die durch Vereinigung von zwei solchen Radicalen entstanden sind, ganz abgesehen von dem Complicationsgrad dieser Radicale, stets die

Structur $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ C_n H_{2n} \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ besitzen müssen. Z. B. *Diäthyl* $\begin{Bmatrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{Bmatrix}$ ist

— $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ (CH_2)_2 \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ und Methylpropyl $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{Bmatrix}$ (wo $C_3H_7 = CH_2(C_2H_5)$)

ist ebenfalls — $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ (CH_2)_2 \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ u. s. w.

Ferner wurde gefunden, dass *Aethyl-Amyl* C_7H_{16} mit jenem Kohlenwasserstoff, der aus der Azelaänsäure $C_9H_{16}O_4$ durch Verlust von Kohlensäure erhalten wird, isomer ist (s. § 185 u. 186) (Schorlemmer), sowie auch der wirklich existirende

*) Der Hauptinhalt des § 106a ist im Nachtrag der letzten Lieferung des Originalwerkes ausgesprochen. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Kohlenwasserstoff $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ — Trimethylformen mit dem Diäthyl.

106b. Die Zahl solcher bis jetzt dargestellter gesättigter Kohlenwasserstoffe, deren chemische Structur mit einiger Sicherheit bekannt ist, ist übrigens noch ziemlich gering. Ausser dem Diaethyl und dem bereits erwähnten Trimethylformen gehören hierher hauptsächlich noch Diäthyl-Dimethylformen

$\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Diisopropyl $\left. \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \end{array} \right\}$. — Trimethylformen

ist durch Einwirkung von Zink auf das Jodtr des sogenannten Trimethylcarbinol oder des tertiären Pseudobutylalkohols $\left. \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{H} \end{array} \right\}$ O erhalten worden (Butlerow).



Hierbei bildet sich zugleich, wie aus der Gleichung zu ersehen ist, eine Varietät des Butylens C_4H_8 .

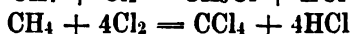
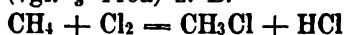
Dimethyl-Diäthylformen entsteht bei Einwirkung von Zinkäthyl $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ auf sogenanntes Methylchloracetone $\text{CCl}_2(\text{CH}_3)$ (Friedel und Ladenburg); — Diisopropyl wurde von Schorlemmer dargestellt.

Da heut zu Tage, wie man unten näher sehen wird, die chemische Structur ziemlich vieler Alkohole bekannt ist, so kann die Vereinigung ihrer Radicale mit Wasserstoff und unter einander als eine reiche gesättigter Kohlenwasserstoffe von bestimmter Structur dienen.

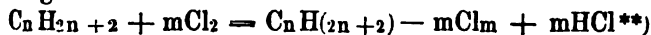
107. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die einfacheren gesättigten Kohlenwasserstoffe gasförmig, diejenigen von mittlerem Atomgewicht flüssig, und die complicirteren, die wahrscheinlich im Paraffin vorkommen, starr. Ihre Flüchtigkeit nimmt im Allgemeinen mit Vergrößerung des Moleculargewichts ab. Für die gesättigten Kohlenwasserstoffe von gleicher empirischer Zusammensetzung, die aber verschiedenen Ursprungs sind, hat man nahezu, aber nicht ganz gleiche Siedepuncte gefunden, und noch bleibt in vielen Fällen unentschieden, ob dieser Unterschied der Unreinheit der untersuchten Substanzen oder ihrer Isomerie zugeschrieben werden muss. Die letztere, da sie, wie aus dem oben Gesagten zu ersehen ist, von geringen Verschiedenheiten in der chemischen Structur abhängt, muss sich aller Wahrscheinlichkeit nach auch nur durch

geringe Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften äussern*). Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind im Allgemeinen in Wasser unlöslich, und die flüssigen unter ihnen sind specifisch leichter als dieses. Alle sind brennbar und geben beim Verbrennen, ähnlich den andern organischen Stoffen, eine um so hellere Flamme, je mehr Kohlenstoff sie bezüglich des Wasserstoffs enthalten, d. h. je höher sie in der homologen Reihe stehen, je grösser ihr Moleculargewicht ist.

Aehnlich allen übrigen gesättigten Körpern können diese Kohlenwasserstoffe nur *einer* Art Reaction — der Substitution — unterworfen werden. Wirken Chlor oder Brom auf sie ein, so wird gewöhnlich Wasserstoff als Haloidwasserstoffsäure ausgeschieden, und es entstehen ihre Haloïdderivate, welche je nach der Energie des Einwirkens, der Natur des Kohlenwasserstoffs und den Umständen, bei denen die Reaction stattfand, verschieden sein können (vgl. § 119a) z. B.



oder allgemein



Substituirt man, vermittelt doppelter Zersetzung, das Haloïd, so gelingt es von den Kohlenwasserstoffen zu andern Körpern überzugehen: bringt man z. B. einen Wasserrest (HO) an die Stelle des Haloïds, so erhält man *Alkohole*, vertauscht man das Haloïd gegen einen einatomigen Ammoniakrest (NH₂), so entstehen Alkalien, sogenannte *Amine*.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

108. A priori lassen sich für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zahlreichere Isomeriefälle voraussetzen als

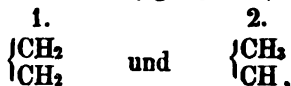
*) Diäthyl und Trimethylformen, zwei am besten bekannte gesättigte Kohlenwasserstoffe, zeigen jedoch eine bedeutende Verschiedenheit ihrer Siedepunkte. Beide sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Diäthyl verdichtet sich zur Flüssigkeit unter gewöhnlichem Luftdruck schon bei circa 0° und Trimethylformen erst bei circa 17°. (Butlerow.)

(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

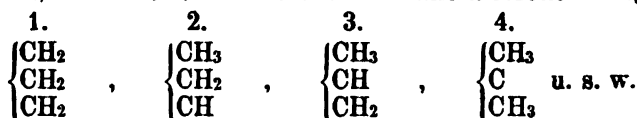
***) Es ist zu bemerken, dass es im Allgemeinen fast niemals gelingt die Reaction mit dem Haloïd in der ersten Phase einzuhalten, und dass bei der gemässigten Einwirkung immer mehr von den höher gechlorten Producten als von den einfach gechlorten (resp. gebromten) Derivaten entsteht.

(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

für die gesättigten. Für die Formel C_2H_4 sind zwei Fälle chemischer Structur denkbar (vgl. § 69a):



während der gesättigte Kohlenwasserstoff von gleicher Quantität Kohlenstoff nur einen Fall chemischer Structur zulässt (s. oben). Für C_3H_6 sind bereits vier Fälle theoretisch möglich:



Hierhergehörige Thatsachen kennt man fast noch gar nicht. Bis jetzt ist nur *ein* Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_2H_4 — Aethylen — bekannt.*) Da er bei gegenseitiger Vereinigung zweier Gruppen (§ 104) entstehen kann (und nach einigen andern Erwägungen), so erscheint für ihn die rationelle Formel $\left. \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\}$ wahrscheinlich. Das dem Aethylen analoge Propylen C_3H_6 sollte die Structur $\left. \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\}$ haben, das Propylen aber,

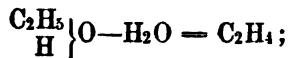
welches jetzt bekannt ist, liefert mit Wasser verbunden einen einatomigen Alkohol, dessen chemische Structur durch die Formel $CH(CH_3)(CH_2)O$ ausgedrückt wird. — Demgemäss kann man schwerlich diesem Propylen die chemische Structur nach der

Formel $\left. \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\}$ — nach der ersten der oben angeführten — zu schreiben, und es sind in der That Gründe zu der Annahme vorhanden (Bildung von Propyglycol und der Uebergang desselben bei der Oxydation in gewöhnliche Milchsäure), die Structur dieses Propylen's entspräche der dritten der oben angeführten Formeln. Die anderen Propylenvarietäten sind noch zu entdecken, was aber das folgende Glied, das Butylen C_4H_8 anbelangt, so sind schon wenigstens zwei Varietäten desselben bekannt.

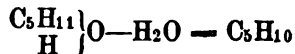
*) Sein isomeres Aethyliden scheint kaum existenzfähig zu sein: in den Fällen, wo man die Bildung dieses letzteren erwarten konnte, erhielt man stets Aethylen (Lothar Meyer, Tollens).

(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} entstehen nicht nur nach den für Kohlenwasserstoffe überhaupt erwähnten Methoden, sondern auch beim Ausscheiden von Wasser aus univalenten Alkoholen, oder von Haloïdwasserstoffsäure oder dem Haloïd aus einigen gesättigten Haloïdderivaten, ebenso auch durch Substitution des Haloïds durch Wasserstoff in ungesättigten Haloïdderivaten, z. B. $C_n(H \text{ und } Cl)_{2n}$. — Bei Einwirkung von Schwefel oder Borsäure auf Weingeist wird diesem Wasser entzogen, und es entsteht Aethylen:



bei Einwirkung von Chlorzink auf gewöhnlichen Amylalkohol tritt als Hauptproduct (vgl. § 104) Amylen auf:



Einige von den Isomeren $C_nH_{2n}J$ können, besonders wenn auf sie Alkalien einwirken, die HJ abscheiden, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} geben, z. B.

(aus Mannit darstellbares) Pseudoheptyljodür.



Pseudobutyljodür (aus Erythrit oder aus Trimethylcarbinol)



Bromäthylen $C_2H_4Br_2$ liefert beim Erwärmen mit metallischem Kupfer und Wasser Aethylen, indem es Brom verliert (Berthelot). Unter denselben Umständen entsteht Aethylen, zugleich mit einer geringen Quantität seiner höheren Homologe, durch Complication des Molecüls, aus Methylenjodür CH_2J_2 (Butlerow). Nach der Entstehung der gesättigten Kohlenwasserstoffe — sogenannter gemischter Radicale — bei Einwirkung von Natrium auf Gemenge von Haloïdverbindungen zu urtheilen, lässt sich erwarten, dass beim Behandeln eines Gemenges von Jodmethylen und Jodäthylen mit einem Körper, der Jod auszuschneiden fähig ist, es vielleicht gelingen wird, eine Modification des Propylen's zu erhalten, der die chemische Structur

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$ zukommt. Die Jodverbindungen eines solchen Propylen's und des Methylens würden wahrscheinlich ein Butylen C_4H_8 von ähnlicher chemischer Structur $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$ liefern.

Auf diesem Wege fortschreitend, liesse sich auch das Entstehen der höheren Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} von der chemischen Structur $n(\text{CH}_2)$ erwarten. Bis jetzt ist übrigens noch kein Kohlenwasserstoff von dieser Structur mit Sicherheit bekannt.

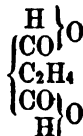
Ferner giebt Jodallyl $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, wenn es mit metallischem Quecksilber und Salzsäure erwärmt wird, Propylen (Berthelot)*) Interessant ist auch das Entstehen von Aethylen bei der Electrolyse eines bernsteinsäuren Salzes (Kekulé), ein Fall, der z. B. dem Entstehen des polymeren Methyls bei der Electrolyse eines essigsäuren Salzes (s. oben) entspricht.

Bernsteinsäures Natrium.



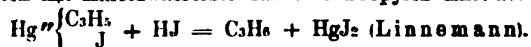
In der That kann man beim Vergleich der rationellen Formeln der Essig- und der Bernsteinsäure leicht bemerken, dass die Rolle des Radicals Methyl (in der Essigsäure) der des Aethylens (in der Bernsteinsäure) analog ist:

Essigsäure.



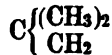
108a. Einen vollständig bewiesenen Isomeriefall der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} bieten die zwei aus den beiden isomeren Pseudobutyljodüren entstandenen Butylene. Das Butylen, wel-

*) Diese Reaction erklärt sich durch die Fähigkeit des Jodallyl's mit Quocksilber die Verbindung $\text{Hg}''\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{J} \end{array} \right.$ zu liefern, und dadurch, dass diese letztere sich mit Haloidwasserstoffsäure zu Propylen umsetzt:



(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

ches aus dem durch Verwandlung von Erythrit entstandenen Jodür C_4H_9J erhalten wird, ist bestimmt sowohl seinen physikalischen als chemischen Eigenschaften nach (s. unten die zwei folgenden §§) verschieden von dem Butylen, welches aus dem Jodür C_4H_9J des tertiären Pseudobutyls entsteht. Die Structur des letzteren Butylens ist jedoch bekannt, und zwar:



Diese Structurformel ist durch die Natur der aus diesem Butylen entstehenden Alkohole von bekannter Structur bewiesen (Butlerow). Mit den zwei bereits besprochenen Butylenen ist, wie es scheint, dasjenige Butylen, welches bei der trockenen Destillation entsteht und mit dem Namen *Ditetryl* (Faraday) bezeichnet wurde, auch nicht identisch, sondern nur isomer. Das bei der Electrolyse von valeriansauren Salzen als Nebenproduct entstehende Butylen (Kolbe) ist noch zu wenig untersucht.

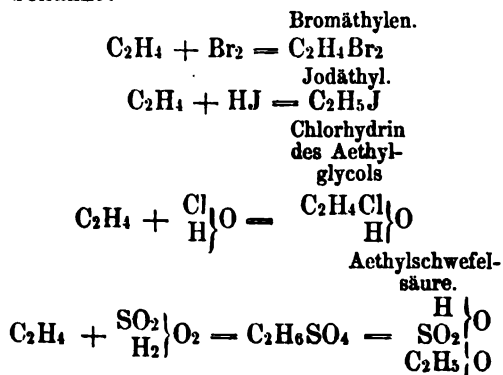
109. Die Zahl der bekannten Glieder der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ ist sehr bedeutend, jedoch nur wenige von ihnen sind wirklich gut bekannt; merkwürdig ist, dass das niedrigste Glied *Methylen* CH_2 sich nach allen bis jetzt angestellten Beobachtungen als unfähig herausstellt, im freien Zustande (als ein Molecul) zu bestehen; in allen Reactionen, wo man der Analogie nach sein Entstehen erwarten könnte, bilden sich, wie soeben gezeigt worden, seine höheren Homologe.

In ihren äussern Eigenschaften, in der Abhängigkeit des Aggregatzustandes und der Flüchtigkeit von der Grösse des Moleculargewichts stehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe den gesättigten sehr nahe. *Aethylen*, Propylen und die Butylene (C_4H_8) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Die letzten können jedoch durch Abkühlen in den flüssigen Zustand übergeführt werden und sind, je nach Verschiedenheit der Structur, verschieden flüchtig: das Butylen aus Erythrit siedet gegen $+3^\circ$ (de Luynes); das Butylen $C \begin{cases} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{cases}$ gegen -7° .

Die fernerer Glieder der Reihe sind flüssig; die höheren Glieder z. B. *Cethen* $C_{18}H_{32}$, *Cerothern* $C_{27}H_{54}$, *Melen* $C_{30}H_{60}$ starr, krystallinisch. Die höchsten Homologe mit einem noch

nicht bestimmten Moleculargewicht bilden, wie es scheint, den Hauptbestandtheil des Paraffin's. Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ scheinen im Allgemeinen etwas weniger flüchtig zu sein als die entsprechenden, dieselbe Quantität Kohlenstoff enthaltenden gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Was die chemischen Reactionen anbelangt, so ist für die beschriebenen Kohlenwasserstoffe, so gut wie für andere ungesättigte Körper, ihre Fähigkeit mit gesättigten Moleculen, mit Haloiden, Haloidwasserstoffsäuren, mit unterchloriger Säure $\begin{matrix} Cl \\ | \\ H \end{matrix} O$ (Carius), mit Schwefelsäure u. a. in directe Verbindung zu treten, charakteristisch. So sind unter andern z. B. folgende Reactionen bekannt:



Dieselben Reactionen finden auch bei den schon sehr complicirten Gliedern dieser Reihe z. B. bei Cethen statt. Durch Substitution, vermittelt doppelter Zersetzung, des Brom's, Jod's u. a. durch Wasserreste gelingt es, von diesen Producten directer Vereinigung zu den zweiatomigen Alkoholen (den Glycolen, s. § 142) und verschiedenen anderen Körpern überzugehen. Man bedient sich gewöhnlich der Befähigung der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ zur directen Vereinigung mit Haloiden, um jene aus Gasgemengen auszuscheiden.

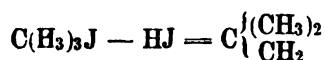
109 a. Die chemische Structur der aus den Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n}$ entstehenden Producte steht in directem Zusammenhange mit der Structur des Kohlenwasserstoffs selbst und hängt andererseits auch von den Umständen der Reaction Die Structur dieser Producte kann öfters einen Aufschluss lie Structur des Kohlenwasserstoffs geben. Ein interes-

santes Beispiel derartiger Verhältnisse bietet das Butylen $C \begin{Bmatrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{Bmatrix}$. Mit Jodwasserstoffsäure liefert es das Jodtr $C(CH_3)_3J$, welches durch doppelte Zersetzung (mit Wasser und Silberoxyd) leicht in den tertiären Pseudobutylalkohol (Trimethylcarbinol) $C(CH_3)_3 \begin{Bmatrix} \\ H \end{Bmatrix} O$ verwandelt werden kann; mit Unterchlorigsäure er-

hält man dagegen ein Chlorhydrin $\begin{Bmatrix} CCl(CH_3)_2 \\ CH_2 \\ H \end{Bmatrix} O$, welches durch

Austausch von Chlor gegen Wasserstoff den Alkohol $\begin{Bmatrix} CH(CH_3)_2 \\ CH_2 \\ H \end{Bmatrix} O$

(primärer Pseudobutylalkohol, Pseudopropylcarbinol) liefert (Butlerow). Diese Verwandlungen, wie auch die Entstehungsgleichung:



geben einen vollständigen Aufschluss über die Structur dieses Butylen's.

Das aus Erythrit entstehende Butylen liefert, indem man es mit Jodwasserstoff verbindet und das Jodatome gegen (HO)

austauscht, den Alkohol $\begin{Bmatrix} CH_2(CH_3) \\ CH(CH_3) \\ H \end{Bmatrix} O$ den secundären Butylal-

kohol (Butylenhydrat, Methyl-äthylcarbinol.)

Noch ist zu bemerken, dass die Umwandlung der meisten Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ in ihre Polymere gewöhnlich mit grosser Leichtigkeit vor sich geht. Diese Polymere entstehen nicht nur durch Einwirkung von Chlorzink, von concentrirter Schwefelsäure, sondern überhaupt in grösserer oder geringerer Quantität überall, wo der Kohlenwasserstoff ausgeschieden wird. Der Grad der Complication wächst im Allgemeinen mit der Energie des polymerisirenden Einflusses.

Bei vorsichtiger Oxydation mittelst einer Lösung von übermangansäurem Kali scheinen die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ im Allgemeinen in Säuren überzugehen. Diese Säuren können entweder eine gleiche oder eine kleinere Anzahl Kohlenstoffatome, als der oxydirte Kohlenwasserstoff enthalten. Die Natur der Producte scheint hier in einem gewissen regelmässigen Zu-

sammenhänge mit der Structur des Kohlenwasserstoffs zu stehen (Truchot, Berthelot).

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} .

110. Das niedrigste Glied der Reihe C_nH_{2n-2} , welches ein Atom Kohlenstoff enthält, kann offenbar nicht bestehen, während für das folgende Glied Acetylen C_2H_2 und die höheren Homologe, auf Grundlage der oben erörterten Begriffe, Fälle der Isomerie angenommen werden müssen, z. B. $C_2H_2 = \begin{cases} CH \\ CH \end{cases}$ oder $= \begin{cases} CH_2 \\ C \end{cases}$

u. s. w. Auch schon für Aethylen scheint a priori die Existenz von Isomeren möglich, die sich von den beiden, deren Formeln oben (§ 108) angeführt sind, nur dadurch unterscheiden würden, dass in ihnen die Kohlenstoffatome nicht durch zwei, sondern durch vier Affinitätseinheiten mit einander verbunden, und dass folglich keine freie Affinität mehr im Molecule vorhanden wäre. Für Acetylen können noch mannigfaltigere Fälle einer solchen Isomerie angenommen werden. Ausser durch die oben angeführten Entstehungsweisen des Acetylen's kann es, wie auch seine höheren Homologen — Allylen C_3H_4 (Sawitsch, Markownikoff), Crotonylen C_4H_6 (Caventou), Valerylen C_5H_8 (Reboul), Hexoylen C_6H_{10} (Caventou), Oenanthylden C_7H_{12} (Limpricht und Rubien), Capryliden C_8H_{14} (Limpricht und Rubien), Rutylen $C_{10}H_{18}$ (Bauer), Benylen $C_{15}H_{22}$ (Bauer), Cetylen $C_{16}H_{30}$ (Chydenius) — durch Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Aetzkali auf Bromverbindungen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , beim Erwärmen oder durch andere ähnliche Reagentien erhalten werden. Hierbei verlieren die Bromverbindungen alles Brom und einen Theil des Wasserstoffs; z. B.



Allylen kann auf diese Weise sogar aus verschiedenen, unter einander isomeren Haloïdderivaten erhalten werden; es entsteht z. B. nicht nur aus $C_3H_6Br_2$, welches durch Vereinigung von Propylen mit Brom erhalten worden, sondern auch aus der Haloïdverbindung von derselben Zusammensetzung (§ 168), welche aus Aceton C_3H_6O bereitet worden (Friedel). — Noch ist es unbekannt, ob die auf diese Weise bereiteten Al- unter einander identisch oder nur isomer sind. Ausser- in Allylen auch noch durch Verlust des Haloïds allein

ohne Wasserstoff entstehen, wenn Natrium auf ein Haloïdderivat von der Zusammensetzung $C_3H_4Cl_4$ einwirkt (Fittig, Wicke):



Ein Fall, wo Acetylen bei der Electrolyse der isomeren maleïn- oder fumarsauren Salze entsteht (Kekulé), entspricht den oben angeführten Fällen, wo polymeres Methyl und Aethylen aus essigsauren und bernsteinsauren Salzen entstehen: maleïn-

oder fumarsaures Natrium = $\left\{ \begin{array}{l} C_2H_2 \\ 2(CO) \\ Na_2 \end{array} \right\} O_2 + H_2O$ giebt bei der

Electrolyse $C_2H_2 + CNa_2O_3$ (kohlensaures Natrium) $+ CO_2 + H_2$.

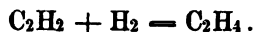
Besonders bemerkenswerth ist der Umstand, dass das auf diese Weise aus Maleïnsäure erhaltene Acetylen nicht identisch, sondern nur isomer mit dem Acetylen zu sein scheint, welches aus der Fumarsäure bereitet ist (Kekulé). — Interessant ist noch, dass Acetylen stets als Product unvollkommener Verbrennung verschiedener organischer Substanzen auftritt, und dies selbst noch dann, wenn diese Substanzen, wie z. B. Naphtalin, sehr kohlenstoffreich sind (Berthelot).

Nach ihren physikalischen Eigenschaften nähern sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} den gesättigten und den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} , nur sind sie, soviel bekannt, noch weniger flüchtig, als die ihnen dem Kohlenstoffgehalt nach entsprechenden Glieder dieser letzteren Reihe.

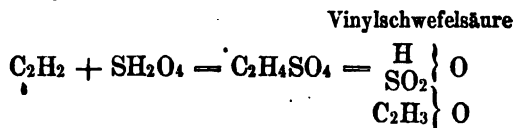
111. Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften ist für die meisten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} die Energie, mit der sie mit Haloiden, sich mit zwei oder vier Atomen derselben vereinigend, reagiren, charakteristisch.*) Chlor wirkt auf Acetylen

*) Es ist zu bemerken, dass, wenn eine Gruppe mehr als zwei freie Affinitätseinheiten besitzt und sich mit anderen Gruppen direct so vereinigt, dass noch keine gesättigten Molecüle entstehen, diese Molecüle isomer sein können, ungeachtet dessen, dass diejenigen Gruppen, durch deren Vereinigung sie entstanden, in beiden Fällen identisch waren; die Isomerie kann hier dadurch bedingt werden, dass die Vereinigung in dem einen Falle durch die Affinität gewisser, in dem anderen Falle durch die Affinität anderer Kohlenstoffatome hervorgebracht wird. So z. B. wenn die chemische Structur einer Acetylenvarietät durch die Formel $\left\{ \begin{array}{l} CH \\ CH \end{array} \right\}$ ausgedrückt wird, und wenn folglich jedes von den zwei Kohlenstoffatomen zwei freie Affinitäts-

häufig so stark ein, dass eine Verpuffung entsteht, welche von einem vollständigen Zerfallen des Kohlenwasserstoffs und von Ausscheidung von Kohlenstoff begleitet ist. — Für die höheren Homologe des Acetylens sind ebenfalls sehr energische Additions-Reactionen mit Brom bekannt. Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-2}$ können auch mit einigen anderen Körpern in directe Vereinigung treten; für Acetylen wenigstens sind Fälle directer Vereinigung mit Wasserstoff bekannt. Wird die Kupferverbindung des Acetylens mit Zink und flüssigem Ammoniak behandelt, so bildet sich Aethylen (Berthelot):

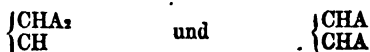


Bringt man Acetylen in Gegenwart von Platinschwamm mit Wasserstoff in Berührung, so kann auch die Bildung von C_2H_6 erfolgen (de Wilde). Ferner giebt es für Acetylen einen Fall der Vereinigung desselben mit $2HJ$ — einen Uebergang in $C_2H_4J_2$ — und einen Fall directer Vereinigung mit Schwefelsäure, wobei ungesättigte Vinylschwefelsäure, ein Analogon der sich auf entsprechende Weise aus Aethylen bildenden gesättigten Aethylschwefelsäure, entsteht:



Besonders characteristisch für die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-2}$, — wenigstens für die einfacheren von ihnen, Acetylen und Allylen, — ist die Fähigkeit, besondere Verbindungen zu geben, die Kupfer oder Silber enthalten. Lässt man Acetylen durch die ammoniakalischen Lösungen von Chlorkupfer oder von salpetersaurem Silber streichen, so erhält man im ersten Falle ein rothes, im zweiten ein gelbliches Pulver, welches Acetylen vorstellt, in dem ein Theil des Wasserstoffes durch Metall substituirt ist, und welches noch mit Metalloxyd oder Metallsalz (s. unten „metallorganische Verbindungen“) verbunden ist. Solche Acetylenverbindungen besitzen

einheiten besitzt, so können bei der Vereinigung einer solchen Acetylenvarietät mit irgend einer univalenten Gruppe A' zwei Fälle stattfinden:



die Fähigkeit, durch Druck oder Erwärmung leicht zu explodieren. Die metallhaltigen Allylenderivate können ein Allylen vorstellen, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch Metall vertreten ist, und sind weniger explosiv. Behandelt man diese Metallverbindungen mit Säuren, so scheidet sich Acetylen oder Allylen aus, daher benutzt man die Entstehung dieser Verbindungen, um Acetylen und Allylen von anderen Gasen zu trennen und sie in reinem Zustande zu erhalten.

Es giebt noch Kohlenwasserstoffe, die, wenn auch nicht den erwähnten analog, doch nach ihren empirischen Formeln homolog mit ihnen sind,*) so z. B. *Isopren* C_5H_8 (ein Isomer des Valerylen), eines von den Producten der trockenen Destillation des Kautschuks und der Guttapercha; *Sebacin*, *Camphiu* und *Menthen* $C_{10}H_{18}$, welche durch trockene Destillation von sebacinsauerm Kalk, durch Einwirkung von Jod auf Campher und durch Wasserentziehung aus Pfeffermünzcampher beim Behandeln desselben mit wasserfreier Phosphorsäure oder starker Schwefelsäure erhalten werden; *Conylen* C_8H_{14} (Wertheim), durch besondere Umwandlungen aus dem Alkaloid des Schierlings, dem Coniin, bereitet; *Campholen* C_9H_{16} , welches aus Camphersäure durch Wasserabgabe entsteht, u. a. Ausserdem muss noch das polymere *Allyl* oder *Diallyl* C_6H_{10} hierher gerechnet werden, welches durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Jodallyl (§. 104) oder durch Erwärmen von Jodallylquecksilber ($2C_3H_5HgJ = Hg + HgJ_2 + C_6H_{10}$) (Linnemann) erhalten wird, und welches sich zum Jodallyl ebenso verhält, wie Dimethyl C_2H_6 zu Jodmethyl CH_3J ; Diallyl ist mit Caproylen, das anfänglich aus dem, aus der amerikanischen Naphta erhaltenen, gesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{14} (Hexylwasserstoff) gewonnen wurde, isomer. Bezüglich des polymeren Allyls muss bemerkt werden, dass es, wie sich von einem ungesättigten, vier freie Affinitätseinheiten enthaltenden

*) Die Unvollständigkeit der Analogie zwischen den chemischen Eigenschaften bei homologer empirischer Zusammensetzung, die nicht nur in der Reihe dieser Kohlenwasserstoffe, sondern auch in verschiedenen anderen Reihen bemerkt wird, lässt sich durch das Vorhandensein von Isomeren für fast jede Formel erklären. Dieser Umstand macht es möglich, dass die bis jetzt bekannten Glieder einer Reihe, wenn auch homolog nach ihren empirischen Formeln, ihrer chemischen Structur nach doch nicht ganz analog sind.

Körper erwarten lässt, mit einem gesättigten Molekül verschiedener Körper in directer Vereinigung treten kann, z. B. mit Jodwasserstoffsäure, wobei eine dem Sättigungspunct näher stehende Verbindung $C_6H_{11}J$ entsteht, oder mit zwei Molekülen derselben Säure, den gesättigten Körper $C_6H_{12}J_2$ bildend (Würtz). Der letztere kann, wenn ihm das Jod durch Natrium entzogen wird, in den Kohlenwasserstoff C_6H_{12} (eine Varietät von Hexylen) übergeführt werden, welcher letztere sich nach seiner empirischen Formel zu dem Diallyl ebenso verhält, wie das Aethylen zum Acetylen (Würtz). — Einige Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} , die zwölf bis sechszehn Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten, sind im Steinkohlentheer gefunden (Schorlemmer). Dieselben sind fähig, sich mit vier Atomen Brom zu vereinigen.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} .

112. Bis jetzt ist nur ein Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-4} , das *Valylen* C_5H_6 entdeckt (Reboul), der die Fähigkeit besitzt, sich mit Br_2 zu einer krystallinischen gesättigten Verbindung $C_5H_6Br_2$ zu vereinigen. Nach dieser Fähigkeit zu urtheilen, muss in dem Valylen dieselbe Structur der Kohlenstoffgruppe C_5 angenommen werden, wie in dem gesättigten Kohlenwasserstoffe C_5H_{12} , in dem Amylen C_5H_{10} und dem Valerylen C_5H_8 (der $C_5H_8Br_4$ geben kann). Valylen bildet sich neben Bromvalerylen C_5H_7Br bei Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Aetznatron auf Dibromvalerylen. Valylen ist eine bei circa 50° kochende Flüssigkeit. Mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür giebt es eine gelbe Verbindung $\begin{matrix} C_5H_5 \\ C_5H_5 \end{matrix} (Cu_2)$, die auch dann entsteht, wenn Bromvalerylen auf dieselbe Kupferlösung einwirkt. Salzsäure scheidet das Valylen aus seiner Kupferverbindung aus, und hierauf beruht die Methode zur Darstellung desselben. Mit Silber erhält man eine Valylenverbindung von weisser Farbe. — Andere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} , nebst den noch weiter vom Sättigungspunct entfernten, von denen weiter unten die Rede sein wird, entbehren der Fähigkeit, sich direct mit einer solchen Anzahl Atome zu vereinigen, welche erforderlich ist, um sie zum gesättigten Typus C_nH_{2n+2} zu ergänzen. Dieser Umstand lässt mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussetzen, dass

in diesen Körpern die Kohlenstoffatome durch eine grössere Anzahl Affinitätseinheiten mit einander vereinigt sind, als in den gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Reihe der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-4}$ äussert noch eine merkwürdige Eigenthümlichkeit: das Glied $C_{10}H_{16}$ derselben besteht in einer äusserst grossen Anzahl isomerer Modificationen. Es ist einleuchtend, dass für ein Molekül von so bedeutender Complication wie $C_{10}H_{16}$ eine grosse Mannigfaltigkeit der chemischen Structur — folglich auch zahlreiche Fälle der Isomerie — möglich ist; es ist jedoch schwer zu sagen, ob auf diese Weise wirklich die Existenz aller hier auftretenden Isomere erklärt werden kann, deren Unterschiede sich häufig nur in der verschiedenen Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl äussern. — Vielleicht besteht für die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, bei vollkommener Identität in der chemischen Structur, ein gewisser Unterschied in den Eigenschaften — eine Erscheinung, die, wenn ihre Existenz bewiesen sein wird, mit Recht den Namen physikalische Isomerie zu erhalten (§ 47) verdient.

113a. *) Die zahlreichen isomeren Modificationen des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ sind im Pflanzenreiche stark verbreitet und bilden die meisten sogenannten *sauerstofffreien flüchtigen (ätherischen) Oele*. Diese natürlichen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ können im Allgemeinen als *Terpene* bezeichnet werden. Als die gewöhnlichsten Repräsentanten dieser Oele können besonders die verschiedenen Terpentinöle, die aus verschiedenen Coniferen erhalten werden, dienen. Die Terpene, obgleich sie nach Geruch und ihrem Verhalten zum polarisirten Lichtstrahl bedeutend von einander verschieden sind, sind doch gewöhnlich nach ihrem specifischen Gewicht (0,84—0,87) und Siedepunct (160°—180°) ziemlich ähnlich. Fast alle sind sie flüchtig und äusserst leicht zu neuen isomeren Modificationen veränderlich. Daher sind auch, um die Terpene aus verschiedenen Pflanzentheilen in unverändertem Zustande abzuscheiden, besondere Vorsichtsmassregeln nothwendig (Berthelot). Die Befähigung zur directen Vereinigung mit gesättigten Molekülen, die allen ungesättigten Körpern eigen ist, tritt in den Terpenen nicht schroff hervor; besonders leicht vereinigen sie sich nur mit Chlorwasserstoffsäure, wobei, je nach der Natur des Koh-

*) § 113a nimmt die Stelle des umgearbeiteten § 113 des Originals ein.

lenwasserstoffs und den Bedingungen, unter welchen die Reaction vor sich gegangen, entweder *ein* oder *zwei* Molecul Chlorwasserstoff sich zum Terpen hinzuaddiren. Niemals wird aber eine der empirischen Formel nach gesättigte Verbindung gebildet. In den entstandenen chlorwasserstoffsäuren Verbindungen sind aber nicht die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe, sondern immer neue Modificationen derselben enthalten, d. h. ein Modificationen findet im Momente der Vereinigung statt, und zwar gewöhnlich in mehr als *einer* Richtung. Man erhält namentlich bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Terpene als Hauptproduct fast immer zwei Verbindungen, deren eine krystallinisch und das andere flüssig ist. Beim Erwärmen mit Alkalien können diese Chlorhydrate eine Flüssigkeit $C_{10}H_{16}$ liefern, die aber, wenn keine besonderen Vorsichtsmassregeln getroffen werden, ein Gemisch verschiedener Körper ist. Erhitzt man aber das krystallinische Monochlorhydrat mit stearinsäurem Kalium, so erhält man einen krystallinischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$. Dieser letztere besitzt die Fähigkeit, mit Chlorwasserstoff sich gänzlich wieder in ein krystallinisches Monochlorhydrat umzuwandeln. Dieses zweite krystallinische Monochlorhydrat ist nach seinem Rotationsvermögen mit dem ersten, direct aus dem Terpen erhaltenen krystallinischen Monochlorhydrat nicht identisch, und man gelangt auf diese Weise zum Schlusse, dass das für sich erhaltene krystallinische Hydrocarbür mit dem, welches in dem ersten ursprünglich erhaltenen krystallinischen Monochlorhydrat gewesen, auch nicht identisch ist, d. h. im Momente des Ausscheidens ist eine neue Modification entstanden (Berthelot). Nun kann aber der erhaltene krystallinische Kohlenwasserstoff, ohne sich weiter zu modificiren, mit Chlorwasserstoff verbunden und aus der Verbindung wieder auf die oben angegebene Weise abgeschieden werden, ohne sich weiter zu verändern. Das Hydrocarbür behält dabei alle seine Eigenschaften, und man erhält aus ihm stets dasselbe Monochlorhydrat, welches oben als das zweite krystallinische bezeichnet worden. Aus dem flüssigen Monochlorhydrat kann andererseits ein flüssiger Kohlenwasserstoff vorsichtig abgeschieden werden, und dieser besitzt ebenfalls die Fähigkeit, sich mit Chlorwasserstoff stets zu demselben flüssigen Monochlorhydrat zu verbinden. Alle soeben erwähnten Körper, flüssige wie krystallinische, die Monochlorhydrate so-

wie die Hydrocarbüre selbst, besitzen ein bestimmtes, je nach der Natur des ursprünglichen Terpens verschiedenes Rotationsvermögen.

Nimmt man z. B. zwei Terpene, den *Terebenthen* (aus *Pinus maritima*) und den *Australen* (aus *Pinus australis*), so erhält man auf die oben besprochene Weise (Berthelot):

aus dem ersten:

1. Krystallinisches Monochlorhydrat des modificirten Terebenthens und zugleich auch das isomere flüssige Monochlorhydrat.
2. Aus dem krystallinischen oben erwähnten Monochlorhydrat kann Terecamphen (krystallinisches Hydrocarbür) ausgeschieden werden.
3. Terecamphen liefert mit Chlorwasserstoff ein von dem oben erwähnten verschiedenes krystallinisches Monochlorhydrat und aus diesem kann wieder Terecamphen ausgeschieden werden.

aus dem zweiten:

1. Krystallinisches Monochlorhydrat des modificirten Australens und zugleich auch das isomere flüssige Australien - Monochlorhydrat.
2. Aus dem krystallinischen Monochlorhydrat kann das mit Terecamphen isomere und von ihm durch die Art der optischen Wirksamkeit verschiedene *Anstracamphen* abgetrennt werden.
3. Anstracamphen verhält sich dem Terecamphen ganz parallel.

Behandelt man nun weiter das eine oder das andere krystallinische Monochlorhydrat mit einem etwas energiereicheren Reagens — und namentlich mit benzoësaurem Natrium —, so erhält man aus dem Terecamphenchlorhydrat wie aus dem Anstracamphenchlorhydrat einen und denselben Körper: den krystallinischen Kohlenwasserstoff *Camphen*, der *optisch-unwirksam* ist (Berthelot).

Lässt man auf einige Terpene, z. B. Terebenthen, concentrirte wässrige Chlorwasserstoffsäure einwirken, so erhält man das Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}Cl_2$. Dieses letztere Chlorhydrat ist für einige Terpene so zu sagen das Normalproduct, welches sich hauptsächlich unter den verschiedenen Umständen bildet. Bei vorsichtiger Zersetzung der Dichlorhydrate, wenn dieselben auch aus verschiedenen Terpenen gebildet wurden, erhält man stets ein und dasselbe flüssige, *optisch-unwirksame* Hydrocarbür $C_{10}H_{16}$: das *Terpilen*. Dieses letztere besitzt die Fähigkeit, sich mit Chlorwasserstoff gänzlich zu Terpen - Dichlorhydrat umzuwandeln (Berthelot).

Behandelt man weiter das Camphen wie das Terpilen mit Schwefelsäure, so wird ein Theil des Kohlenwasserstoffs in

seine Polymere verwandelt; ein anderer Theil aber behält die Moleculargrösse $C_{10}H_{16}$ und bildet das *Tereben*, welches optisch unwirksam und stets dasselbe ist, gleichviel ob es aus Camphen oder Terpilen, d. h. aus dem einen oder dem andern ursprünglichen Terpen erhalten wurde.

Einige Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ können sich auch mit einer grösseren oder geringeren Quantität Wasser vereinigen; diese Vereinigung geht jedoch im Allgemeinen nur langsam vor sich. Das krystallinische Hydrat des Terebenthens, eine alkoholische Substanz, *Terpin* genannt, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$, wird erhalten, wenn Wasser, besonders bei Gegenwart von Salpetersäure und Weingeist, lange Zeit mit Terebenthen in Berührung bleibt. Terpin geht anfangs, indem es Wasser verliert, in wasserfreies Terpin $C_{10}H_{20}O_2$ über, dann kann es (durch Einwirkung von Säuren bei Temperaturerhöhung und andere Reagentien) in Terpinol $C_{20}H_{34}O = 2C_{10}H_{16} + H_2O = 2C_{10}H_{20}O_2 - 3H_2O$ übergeführt werden. Zuletzt entsteht aus demselben ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$. Die Neigung der Terpene in Polymere überzugehen ist bedeutend: durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Terebenthen kann z. B. *Colophen* $C_{20}H_{32}$ mit Tereben zusammen erhalten werden. Einige natürlich vorkommende Kohlenwasserstoffe (ätherische Oele) bieten fertige Polymere der Terpene dar. Diese Stoffe, da sie ein anderthalb- oder zweimal grösseres Moleculargewicht besitzen als die Terpene, gehören eigentlich ihrer Zusammensetzung nach zu weniger gesättigten Reihen ($C_n H_{2n-8}$), ihren Eigenschaften nach sind sie jedoch den Terpenen analog.

Die Terpene lassen sich gewöhnlich ziemlich leicht oxydiren; sie ziehen den Sauerstoff der Luft an, wodurch sie in Harze, meistens saure Stoffe, welchen ein erhöhtes Moleculargewicht zukommt, übergehen; durch stark oxydierende Mittel jedoch, z. B. durch Sieden mit Salpetersäure, können einige der Terpene in Säuren von ziemlich einfacher Zusammensetzung übergeführt werden, sie liefern namentlich Tolylsäure $C_8H_8O_2$ (Beilstein und Hirzel) oder — bei starker Oxydation — Terephtalsäure $C_8H_6O_4$. Der starre Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Camphen, scheint sich direct mit O vereinigen zu können und Campher $C_{10}H_{16}O$ zu geben (Berthelot).

Ausser den in der Natur vorkommenden Terpenen kennt

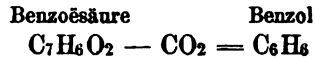
man Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ oder ihre Homologe, die durch chemische Umwandlungen erhalten werden. So z. B. entsteht aus einem besonderen Alkohol, dem *Borneol* $C_{10}H_{15}O$ (Borneocampfer), durch Wasserentziehung bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid, gerade auf dieselbe Weise *Borneen* $C_{10}H_{16}$, wie aus Aethylalkohol Aethylen entsteht; bei der trockenen Destillation des Kautschuks und der Gutta-Percha entsteht unter anderem *Kautschin* $C_{10}H_{16}$. Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Steinöl wurden einige höhere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} erhalten, die 12 bis 16 Atome Kohlenstoff im Molecul zu enthalten scheinen (Schorlemmer); durch besondere Verwandlungen von Aceton (welches selbst auf vollkommen synthetischem Wege dargestellt werden kann) ist ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ bereitet (Baeyer). — Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ finden sich auch unter den Producten der trockenen Destillation.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} .

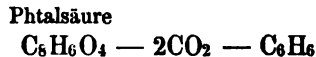
114. Die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-6} , gewöhnlich *aromatische* Kohlenwasserstoffe genannt, sind noch weniger als die Terpene zu directer Vereinigung befähigt, und die Zahl der univalenten Atome, die sich zu ihnen hinzuaddiren, ist nie so gross, dass sie den Grenztypus C_nH_{2n+2} erreichen (§ 39). Auch geht die Vereinigung hier lange nicht mit der Energie vor sich, wie bei den ungesättigten Verbindungen C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} . Im Gegentheil äussern die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} in den meisten Fällen eine charakteristische Neigung zu Substitutionen, d. h. eine Neigung, sich wie gesättigte Stoffe zu verhalten. Es sind in der That ganze Reihen von Derivaten bekannt, die sich zu diesen Kohlenwasserstoffen gerade ebenso wie verschiedene gesättigte Stoffe zu den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} verhalten.

Sich auf das oben Erörterte beziehend, kann man hier bezüglich der Vereinigungsart der Kohlenstoffatome unter einander dieselbe Voraussetzung machen, welche in Betreff der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} gemacht worden. — Lässt man sich durch den Begriff von der chemischen Structur leiten, so kommt man bald zu dem Schluss, dass Isomeriefälle für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} zahlreich sein können, und in der That kennt man für sie nicht wenig Isomere.

115a. *) Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ können durch reine Reactionen aus den sogenannten *aromatischen* einatomigen Säuren $C_n H_{2n-8} O_2$ entstehen. Diese Umwandlung geht bei der trockenen Destillation der erwähnten Säuren mit Alkalien vor sich und entspricht vollkommen der Gewinnung der gesättigten Kohlenwasserstoffe aus den gesättigten einatomigen Säuren (§ 106):



Zugleich giebt es für die aromatischen Kohlenwasserstoffe eine Bildungsweise, welche der Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe aus den zweibasischen gesättigten Säuren (s. daselbst) entspricht. Die zweiatomige Phtalsäure giebt z. B. ebenso Benzol, wie Sebacinsäure den Kohlenwasserstoff C_8H_{10} :

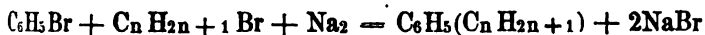


Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ entstehen zuweilen auch durch Wasserverlust; gewöhnlicher (Laurineen) Campher $C_{10}H_{16}O$, mit Phosphorsäureanhydrid erwärmt, liefert, indem er Wasser verliert, verschiedene Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ (Fittig) und unter anderen auch *Cymol* $C_{10}H_{14}$. Ferner bildet sich eine Anzahl Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ bei der trockenen Destillation verschiedener Substanzen, wenn hierbei die Temperatur hoch genug war. Sie sind besonders in dem Theer, welcher durch trockene Destillation von Steinkohlen (bei der Leuchtgasbereitung) gewonnen wird, enthalten. Das Cymol findet sich auch im Pflanzenreich: es bildet den sauerstofffreien Bestandtheil des flüchtigen Römisch-Kümmelöls (Oel von *Cuminum cyminum*). Die vier am meisten erforschten aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche man in Producten der trockenen Destillation (im Steinkohlentheer u. a.) findet und theils auch aus den entsprechenden Säuren erhält, führen gewöhnlich die empirischen Benennungen: C_6H_6 — Benzol, C_7H_8 — Toluol, C_8H_{10} — Xylol, und C_9H_{12} — Cumol.**) Diese, sowie auch

*) § 115 des Originals und ein Nachtrag zu demselben sind zu §§ 115a und 115b umgearbeitet worden. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

**) Benzol aus Benzoësäure und Benzol aus Steinkohlentheeröl sind stets identisch; Cumol aus Steinkohlentheeröl und Cumol aus Cumin-säure sind aber verschieden.

eine grosse Anzahl anderer höherer Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ können, vom Benzol begonnen, synthetisch (vgl. § 104) dargestellt werden. Behandelt man ein Gemenge von Monobrombenzol oder sogenanntem Bromphenyl C_6H_5Br (als Phenyl wird der Benzolrest (C_6H_5) bezeichnet) und einem gesättigten Bromür $C_n H_{2n+1}Br$ oder Jodür $C_n H_{2n+1}J$ mit Natrium, so wird Brom eliminiert und es bildet sich ein höheres Homolog des Benzols

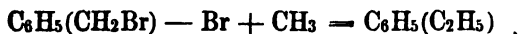


Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe können ihrerseits wieder gebromte Derivate $C_n H_{2n-7}Br$ geben, welche von Neuem, wie das Bromphenyl, zu weiteren ähnlichen Synthesen dienen können (Fittig und Tollens).

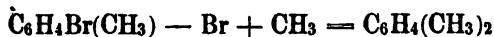
Solche synthetisch dargestellte Kohlenwasserstoffe können ihrem Ursprunge gemässe rationale Namen erhalten: der Kohlenwasserstoff, welcher aus Jodmethyl und Bromphenyl (Brombenzol) entsteht, kann als *Methyl-Phenyl* oder *monomethylirtes Benzol* bezeichnet werden, aus Bromäthyl C_2H_5Br und Bromphenyl erhält man *Aethyl-Phenyl* oder *monoäthylirtes Benzol* u. s. w. Bei einem eingehenderen Studium der Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe stellte sich heraus, dass Methylphenyl identisch mit Toluol, während Aethylphenyl nur isomer mit Xylol ist. Nimmt man dagegen diejenige Varietät von einfachgebromtem Toluol C_7H_7Br , welches unter dem Namen Brombenzyl bekannt ist, und führt man Methyl statt Brom in dasselbe ein, so ist das erhaltene Product, *Methylbenzyl*, identisch mit Xylol. In dem Methylphenyl (Toluol) $C_6H_5(CH_3)$ sind offenbar zwei Fälle der Substitution eines H durch Br möglich



Das letztere Bromproduct musste offenbar beim Austausch von Brom gegen Methyl das Aethylphenyl liefern:

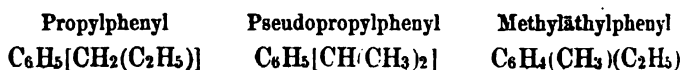


Da dies aber nicht der Fall, sondern das Aethylphenyl mit dem Xylol (Methylbenzyl) nur isomer ist, so muss man annehmen, dass dieses letztere gemäss der Gleichung:



entsteht und *dimethylirtes Benzol* vorstellt. In der That die

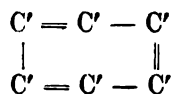
mit Brombenzyl isomere Varietät von einfachgebromtem Toluol liefert Xylol, wenn man in derselben Brom durch Methyl substituirt. Auf ähnliche Weise gelangt man zu dem Schluss, dass Cumol nichts anderes als *trimethylirtes Benzol* $C_6H_3(CH_3)_3$ ist, während derselben Formel noch drei andere mit Cumol isomere Kohlenwasserstoffe entsprechen können und zwar:



Diese Schlüsse werden auch durch das Studium der Verwandlungen der in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe und namentlich, wie weiter unten gezeigt werden wird, der Oxydationsproducte derselben bestätigt.

Alle auf die eben beschriebene Weise synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe stellen also Benzol vor, in welchem eine grössere oder kleinere Anzahl Wasserstoffatome durch die Radicale C_nH_{2n+1} substituirt ist. Kennt man also die Anzahl der Fälle chemischer Structur für diese Radicale, so kann man offenbar die Zahl der theoretisch möglichen Isomere für ein jedes, *ein substituirtes Benzol vorstellendes* Glied der Reihe C_nH_{2n-6} vorausbestimmen. Diese Anzahl muss für die höheren Glieder ausserordentlich gross sein; für alle substituirtes Benzole aber wird es charakteristisch bleiben, dass in ihnen dieselbe Gruppierung C_6 , welche ihrem Anfangsgliede, dem Benzol zukommt, enthalten ist. *)

*) Da alle die Gruppierung C_6 des Benzols enthaltenden aromatischen Körper durch verschiedene charakteristische Eigenschaften ausgezeichnet sind, so muss jedenfalls angenommen werden, dass die Kohlenstoffatome in der Gruppe C_6 auf eine eigenthümliche Weise mit einander verbunden sind. Die hierüber vorwaltende Hypothese (von Kekulé) ist die der sogenannten *geschlossenen* oder *kreisförmigen* Bindung. Indem man die, die Kohlenstoffatome bindenden Verwandtschaftseinheiten durch Linien und die in der Gruppe C_6 noch disponibel bleibenden Verwandtschaftseinheiten durch Striche darstellt, kann diese Bindungsart folgendermassen versinnlicht werden:



Im Benzol wäre die freie Verwandtschaft durch sechs Wasserstoffatome gesättigt.

Nicht alle bekannten Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ enthalten jedoch nothwendig die Benzolgruppe C_6 ; mit ziemlicher Sicherheit kann z. B. angenommen werden, dass in dem, dem Cumolen isomeren *Mesitylen*, welches durch eine unter dem Einfluss von Schwefelsäure stattfindende Complication und Wasserabscheidung aus Aceton gemäss der Gleichung:

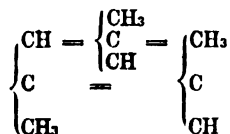


entsteht, die Gruppe des Benzol C_6 nicht enthalten ist, sondern dass hier vielmehr die neun Kohlenstoffatome in Form von drei gleichen Gruppen C_3 enthalten sind. *)

Die Abwesenheit des Benzolrestes muss auch für die mit den Terpenen verwandten Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ angenommen werden. Wenn die Angabe richtig ist, dass sich unter den flüchtigen Oelen solche finden, welche die Moleculargrösse $C_{15}H_{24}$ besitzen, so erscheinen diese terpenartigen Körper ihrer empirischen Zusammensetzung nach als Homologe des Benzols; eine wahre Analogie — eine Analogie des chemischen Verhaltens — fehlt hier jedoch.

115b. Alle aromatischen Kohlenwasserstoffe sind im Allgemeinen farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, welche mit stark russender Flamme brennen. Sie sind gewöhnlich in Wasser unlöslich und leichter als dieses. Ihr Siedepunct liegt ziemlich hoch: Benzol siedet bei circa 80° , die complicirteren Homologe bei circa 100° und darüber. Aus den bereits erörterten Ansichten über die Structur geht hervor, dass dem Benzol kein vollständiges Analog entsprechen sollte, und wirklich schon in den physikalischen Eigenschaften der zwei nächsten Homologe — Benzol und Toluol — ist in der That eine Verschiedenheit vorhanden; Benzol erstarrt zu Krystallen bei circa $+5^\circ$, Toluol aber erst bei -20° (vgl. § 88). Noch deutlicher tritt die Abwesenheit der Analogie in den chemischen Eigenschaften dieser beiden Körper hervor. Toluol kann unter

*) Man könnte z. B. annehmen, dass in dem Mesitylen folgende Bindungsart obwaltet:



Umständen in einen besonderen Alkohol verwandelt werden, der durch Oxydation in eine Säure (Benzoësäure) übergeführt werden kann, während Benzol keinen, zu einer Säure oxydirbaren Alkohol gibt.

Unter den chemischen Verwandlungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe verdient besonders ihr Verhalten zu oxydirenden Mitteln hervorgehoben zu werden (Fittig, Beilstein). Hierbei entstehen im Allgemeinen aromatische Säuren, und zwar stehen Natur und Kohlenstoffgehalt dieser letzteren, wie die Oxydation der synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe gezeigt hat, in einem einfachen Verhältniss zur Natur des der Oxydation unterliegenden Kohlenwasserstoffs: bei hinlänglich starker Oxydation (mehr oder weniger langem Kochen mit zweifachchromsaurem Kalium und Schwefelsäure) wird eine Säure gebildet, welche den unangegriffenen Benzolrest in Verbindung mit den Gruppen $\left(\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \right) \text{O}'$, zu denen die

im Molecül gewesenen Radicale $(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})'$ sich verwandelt haben, vorstellt. So liefern z. B. einfach substituirte Benzole (Toluol oder Methylphenyl, Aethylphenyl, Amylphenyl u. s. w.)

stets *Benzoësäure* $\left\{ \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, während aus den zweifach sub-

stituirten Benzolen (Xylol oder dimethylirtes Benzol, diäthylirtes Benzol, amyliertes Toluol oder amyliertes Benzol

u. s. w.) zuletzt jedes Mal *Terephtalsäure* $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{matrix} \text{CO}(\text{HO}) \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{matrix} \right\}$ ent-

steht. Diese Gesetzmässigkeit erlaubt offenbar aus den Oxydationsproducten des Kohlenwasserstoffs mit Wahrscheinlichkeit auf seine Natur zu schliessen. — Ist die oxydirende Wirkung weniger energisch (mehr oder weniger langes Kochen mit verdünnter Salpetersäure), so kann, namentlich bei den zweifach substituirten Benzolen, die Verwandlung auch weniger weit gehen; es wird dann zunächst nur eins der den Benzolwasserstoff substituierenden Radicale $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$ angegriffen, und es entstehen Säuren, welche fähig sind, bei weiterer Oxydation in Terephtalsäure überzugehen. So kann z. B. aus Xylol To-

tylsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CO(HO) \end{Bmatrix}$ (oder $\begin{Bmatrix} C_6H_4(CH_3) \\ CO \end{Bmatrix} O$) und aus dem di-
äthylirten Benzol die entsprechende sogenannte *Aethylben-*
zoesäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C_2H_5 \\ CO(HO) \end{Bmatrix}$ entstehen. Man sieht, dass, sobald

die substituierenden Radicale mehr als *ein* Kohlenstoffatom ent-
halten, ein Theil ihres Kohlenstoffgehalts durch die Oxydation
abgespalten wird. Es gelang z. B. bis jetzt nicht, das diäthyl-
irte Benzol $C_6H_4[CH_2(CH_3)]_2$ so zu oxydiren, dass die Säure

$\begin{Bmatrix} C_6H_4(C_2H_5) \\ CH_2 \\ CO \\ H \end{Bmatrix} O$ entstehe. Auf Kosten der abgespaltenen Kohlen-

stoff- und Wasserstoffatome entstehen gewöhnlich wiederum
(gesättigte einatomige) Säuren, z. B. Essigsäure.

Der Analogie nach lässt sich erwarten, dass die trisubsti-
tuirten Benzole bei fortschreitender Oxydation nach und nach
(wenn man das substituierende Radical durch R bezeichnet)
folgende Säuren geben müssen:



Diese Erwartung findet man in der That bestätigt, wenn man
die auf verschiedene Substanzen sich beziehenden Thatsachen
zusammenfasst. Das Cumol (trimethylirtes Benzol) liefert nur
die zwei ersten Oxydationsproducte (Beilstein, Hirzel):



während es nicht gelang, die Säure $C_6H_3[CO(HO)]_3$ aus Insolin-
säure zu erhalten. Andererseits aber giebt das Mesitylen, in
welchem jedenfalls das Vorhandensein von drei Methylgruppen

$(CH_3)_3$ angenommen werden muss, zuerst *Mesitylsäure* $\begin{Bmatrix} C_6H_3 \\ CO \\ H \end{Bmatrix} O$

und dann *Trimesinsäure* $C_6H_3[CO(HO)]_3$. Hier entsteht wieder

das Glied $C_6H_5 \begin{matrix} |R \\ | \\ \{CO(HO)\}_2 \end{matrix}$ nicht (Fittig). Dass in dem

Mesitylen und den soeben genannten Säuren die sechs Kohlenstoffatome anders als im Benzol und dessen substituirtten Abkömmlingen gruppirt sind, beweist schon der Umstand, dass aus Mesitylen zuletzt als Product weitergehender Oxydation nur Essigsäure entsteht. Daher kann man auch mit vollem Recht erwarten, dass die Säuren $C_6H_5[CO(HO)]_3$, welche sich vielleicht aus einigen trimethylirten Benzolen bilden liessen, mit der Trimesinsäure isomer und nicht identisch sein werden.

Dass die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$, ihrer empirischen Zusammensetzung gemäss, als ungesättigte Körper auftreten können, zeigt sich, wenn auf sie Haloide einwirken; zu dem Benzol können sechs Atome Chlor oder Brom hinzutreten. Wasserstoff kann, wie es scheint, sich ebenfalls im Moment seines Ausschleidens direct mit Benzol vereinigen, doch sind die Producte dieser Reaction noch nicht erforscht. Besonders leicht lassen die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ eine Substitution ihres Wasserstoffs durch Haloide oder die Gruppe $(NO_2)'$ zu; ihre Reste, z. B. $(C_6H_5)'$, $(C_6H_4)''$ u. a., wenn sie als Bestandtheile verschiedener Derivate auftreten, theilen auch diesen letzteren ihre Neigung, der Substitution zu unterliegen, mit.

Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-8}$ und $C_n H_{2n-10}$.

116. Besser erforscht ist nur ein Repräsentant der Reihe $C_n H_{2n-8}$: das *Cinnamol* oder *Styrol* (Blyth und Hofmann) C_9H_8 , welches sich zu der Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ gerade ebenso verhält, wie das Benzol zur Benzoësäure, und welches aus der Zimmtsäure auf entsprechende Weise gewonnen wird:



Ausserdem wird Styrol bei der trockenen Destillation einiger harziger Substanzen — wie Drachenblut, peruanischer Balsam — erhalten, und ist fertig in dem flüssigen Styrax, aus dem es durch Destillation mit Wasser gewonnen wird, enthalten. Es kann auch durch Polymerisirung von Acetylen (unter Einwirkung von Hitze) entstehen und daher auch als Tetracetylen bezeichnet werden (Berthelot). Das in dem Styrax vorkommende Styrol ist mit dem aus Zimmtsäure gewonnenen nicht identisch (Berthelot); in der That ist das erstere Styrol

optisch-wirksam und besitzt eine ausgeprägtere Neigung, in Polymere überzugehen; beim Erwärmen bis auf 200° liefert es ein festes, durchsichtiges, nicht krystallinisches Polymer: *Metastyrol*. Styrol aus Zimmtsäure ist optisch-unwirksam. Beim Erwärmen mit Salzsäure kann es auch ein Polymer *Distyrol* $C_{16}H_{16}$ liefern (Erlenmeyer). Durch stark oxydirende Reagentien wird das Styrol in Benzol-Derivate, die C_7 im Molekül enthalten, übergeführt — ein Umstand, der auf eine Analogie desselben mit Toluol und Aethyl-Phenyl hinweist, und es wahrscheinlich macht, dass es nichts anderes als *Vinyl-Phenyl* $C_6H_5(C_2H_3)$ ist. Seinen physikalischen Eigenschaften nach nähert sich das Styrol den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} , zu welchen letzteren es sich offenbar ebenso verhält, wie Aethylen mit seinen Homologen zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen. In der That tritt es, wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , mit Haloïden in directe Vereinigung, wobei es sich jedoch, soviel bis jetzt bekannt, leicht und energisch nur mit zwei Atomen derselben vereinigt und Körper bildet, die nach ihrem Sättigungsgrade den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} entsprechen (wahrscheinlich $C_6H_5(C_2H_3Cl_2)$). Zugleich ist Styrol, ähnlich den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} , auch zu Substitutionen geneigt.

Der Formel nach ist mit Styrol der krystallinische Kohlenwasserstoff C_7H_6 , Toluylen oder Stilben, homolog. Er entsteht bei der trockenen Destillation einiger Schwefelverbindungen des Toluolrestes (Benzyl) C_7H_7 (Laurent, Märker), oder durch Verlust von HCl aus dem Chlorbenzyl C_7H_7Cl unter Einwirkung von Alkalien (Limpricht). Dieselbe Substanz stellt wahrscheinlich der feste, aus Benzylalkohol C_7H_8O durch Wasserverlust entstehende Kohlenwasserstoff dar.

Von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-10} sind die sogenannten *Cholesteryline* bekannt; sie haben ein hohes Moleculargewicht, sind unter einander isomer und werden aus dem alkoholischen Körper *Cholestearin* durch Wassercntziehung vermittelst Schwefel- oder Phosphorsäure gewonnen:

Cholestearin



Die Cholesteryline sind feste, grösstentheils krystallinische Körper (Zwenger). Hierher kann weiter auch der Kohlen-

wasserstoff $C_{20}H_{30}$ gerechnet werden, der bei Einwirkung von Natrium auf einen aus Galbanumharz gewonnenen und vielleicht einen besonderen Alkohol vorstellenden Körper $C_{20}H_{30}O$ (Mössner) entstehen soll.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} , C_nH_{2n-16} und C_nH_{2n-18} .

117. Der Formel C_nH_{2n-12} entspricht *Naphtalin* $C_{10}H_8$, nebst seinem Isomer, dem *Metanaphtalin*. Beide finden sich unter den Producten der trockenen Destillation vor. Das unter den Producten der trockenen Destillation der Harze auftretende Metanaphtalin ist wenig erforscht, während das Naphtalin eines der gewöhnlichsten Producte der Zersetzung kohlenstoffhaltiger Körper in der Glühhitze ist; es ist im Steinkohlentheer vorhanden und entsteht überhaupt, wenn kohlenstoffhaltige Körper, sogar auch solche, die, wie z. B. Aethylalkohol, Essigsäure u. a., ein geringes Moleculargewicht besitzen, in Dampfform durch glühende Röhren geleitet werden. Es kann sogar aus Sumpfgas gebildet werden (§ 103). Das Naphtalin ist ein fester krystallinischer, weisser, flüchtiger Körper, der einen eigenthümlichen Geruch besitzt, in Wasser fast unlöslich ist, sich aber leicht in flüssigen Kohlenwasserstoffen und zum Theil in kohlenstoffhaltigen Flüssigkeiten, die zugleich Sauerstoff enthalten, löst. Es krystallisirt leicht in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 79° , siedet bei 218° . — Das Naphtalin vereinigt sich direct mit Chlor und nimmt davon zwei oder vier Atome auf; die Verbindung des Naphtalin mit Brom enthält zwei Atome des letzteren. Es ist jedoch eher zu Substitutionen geneigt, wobei die Quantität des substituirten Wasserstoffs durch die Energie der Reaction bedingt wird, und diese kann allmählig soweit gesteigert werden, dass z. B. unter Einwirkung von Chlor endlich der Körper $C_{10}Cl_8$ entsteht (Laurent). Ebenso leicht kann ein Theil des Wasserstoffs des Naphtalins durch die Gruppe $(NO_2)'$ substituiert werden. — Wenn die Substitutionsproducte des Naphtalins verschiedenen neuen Umwandlungen unterworfen werden, so kann man zu anderen Derivaten übergehen; die gechlorten und gebromten Derivate des Naphtalins jedoch, welche zahlreiche Fälle der Isomerie darbieten, so wie auch seine Verbindungen mit diesen zwei Haloiden entbehren fast ganz der Fähigkeit zu doppelten Zersetzungen. Unter Einwirkung energischer Oxydationsmittel

gibt das Naphtalin, indem seine Kohlenstoffgruppe gespalten wird, Phtalsäure $C_8H_6O_4$ und Oxalsäure $C_2H_2O_4$. In dem Naphtalin — einem Körper, der bei Reactionen directer Vereinigung noch weit vom Sättigungspunct entfernte Producte liefert, und der sich durch die Stabilität des Molecüls, durch die Fähigkeit, hohe Temperaturen auszuhalten, auszeichnet — sind die Kohlenstoffatome jedenfalls durch eine bedeutende Anzahl Affinitätseinheiten mit einander verbunden, und zwar so, dass zwei Atome sich leichter von den übrigen trennen, als diese letzteren von einander.

118. Zu den Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n-14}$ gehören das sogenannte *Diphenyl* $C_{12}H_{10}$ (Fittig), *Dibenzyl* (Cannizaro und Rossi) nebst seinem Isomer *Ditoly* $C_{14}H_{14}$ (Fittig) und *Dicuminy* $C_{20}H_{26}$ (Cannizaro und Rossi). Diese Körper werden hauptsächlich auf synthetischem Wege, ähnlich den gesättigten polymeren Radicalen (§ 106), durch Einwirkung von Natrium auf Haloïdverbindungen des Phenyl, Benzyl und Cuminyl erhalten. Z. B.



Da im Toluol eine zwiefache Substitution eines Atoms Wasserstoff — in dem Phenyl oder in dem Methyl — stattfinden kann, so können offenbar, wenn zwei Toluolreste sich unter Verlust von Haloïdatomen vereinigen, je nach der Natur des Haloïdderivats, Kohlenwasserstoffmolecüle $C_{14}H_{14} = \begin{matrix} |C_7H_7 \\ |C_7H_7 \end{matrix}$

von zweierlei Structur erhalten werden:



Diese Körper sind starr, krystallinisch und zu Substitutionsreactionen befähigt.

Als Repräsentanten der Reihe $C_n H_{2n-16}$ können ihrer empirischen Zusammensetzung nach das wenig bekannte *Chrysen* $C_{12}H_8$ (Williams) und der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ dienen. Sie sind ebenfalls starr und krystallisirbar. Chrysen wurde zuerst bei der trockenen Destillation des Bernsteins erhalten, später ist es auch im Steinkohlentheer entdeckt worden; der

Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ wird aus einem besonderen Alkohol, dem *Benzhydrol* $C_{13}H_{12}O$ (§ 141), durch Ausscheidung von Wasser gewonnen (Linnemann).

Den kohlenstoffreichsten und zugleich am weitesten vom Sättigungspunct entfernten Kohlenwasserstoffen entspricht die Formel $C_n H_{2n-18}$. Hierher gehört das *Reten* oder *Anthrazen* (Paranaphtalin) $C_{14}H_{10}$ (Fritzsche, Anderson)*) Es ist krystallinisch, weiss, schmilzt bei 213° und findet sich, wie das Naphtalin, unter den Zersetzungsproducten organischer Substanzen bei erhöhter Temperatur. Anthrazen kann sowohl directen Vereinigungen als auch Substitutionen unterworfen werden; man kennt Verbindungen desselben mit sechs Atomen Brom und zwei Atomen Chlor. Reten und ähnliche Kohlenwasserstoffe höherer Condensation besitzen die Fähigkeit, mit dem Trinitrophenol (Picrinsäure) und einigen anderen Nitroproducten krystallinische Verbindungen zu bilden (Fritzsche). Diese Fähigkeit kann zum Isoliren und Reinigen der Kohlenwasserstoffe benutzt werden.

Zweite Gruppe.

Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe.

*Beziehungen zu andern Körpern nach ihrer Zusammensetzung.
Nomenclatur.*

119. Unter dem Namen Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe werden hier alle Körper verstanden, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Haloïden, oder aus Kohlenstoff und Haloïden bestehen. Je nach ihrer Entstehungsweise werden die Haloïdderivate bald mit diesen, bald mit jenen Körpern verglichen, und demgemäss ändern sich auch ihre Benennungen. Im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen von gleichem Sättigungs-

*) Nach Berthelot soll das Reten ein höheres Homolog derselben Reihe und zwar $C_{15}H_{10}$ sein. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

grade können die Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe als Substitutionsproducte, in denen eine grössere oder geringere Anzahl Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffs durch eine gleiche Anzahl Haloïdatome substituirt ist, betrachtet werden. Diese Anschauungsweise äussert sich auch in der Nomenclatur der Haloïdderivate durch die Adjectiva *gechlort*, *gebromt* u. s. w.; der Körper CH_3Cl erscheint, bezüglich des Sumpfgases CH_4 , als *einfach gechlortes* Sumpfgas; $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, bezüglich des Aethylens, als *zweifach gebromtes* Aethylen; C_{10}Cl_8 stellt *acht-fach gechlortes* Naphtalin vor u. s. w. Bezüglich der Kohlenwasserstoff-Molecüle oder -Radicalc, welche weiter von dem Sättigungspunct entfernt sind, als die mit ihnen zu vergleichenden Haloïdderivate, können diese als Haloïdverbindungen jener betrachtet werden; z. B. CH_3Cl kann als eine Verbindung von Cl mit $(\text{CH}_3)'$ angesehen und Chlormethyl genannt werden, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ sind in demselben Sinne *Dibromäthylen* und *Dibromacetylen*, d. h. Verbindungen von C_2H_4 oder C_2H_2 mit Br_2 u. s. w. Die Annahme beider Anschauungsweisen führt zum gleichzeitigen Gebrauch beider Ausdrucksweisen; z. B. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$, welches aus Chloräthylen $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch Chlor entstanden ist, kann *einfach gechlortes Chloräthylen* genannt werden, während ein Derivat von derselben Zusammensetzung, welches durch Substitution zweier Wasserstoffatome im Chloräthyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ erhalten wird, als *zweifach gechlortes Chloräthyl* erscheint. Auf ähnliche Weise ist der Körper $\text{C}_{10}\text{Cl}_{10}$ *achtfach gechlortes Dichlornaphtalin* u. s. w. Hieraus leuchtet ein, dass Körper von derselben Zusammensetzung je nach ihrer Entstehungsweise und durch Vergleichung derselben mit verschiedenen Körpern verschiedene Benennungen erhalten können. Endlich können die Haloïdderivate, wenn sie mit Hydraten (Wasserreste enthaltenden Körpern) verglichen werden, als *Haloïdanhydride*, *Chloranhydride*, *Bromanhydride*, *Jodanhydride* erscheinen, d. h. als Körper, die durch Substitution von Wasserresten durch Chlor, Brom oder Jod entstanden sind. Auf diese Weise erscheint das Chlormethyl CH_3Cl als Chloranhydrid des Methylalkohols $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$, das Bromäthylen $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ als Bromanhydrid des entsprechenden zweiatomigen Alkohols, des Aethylglycols $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ | \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_2$ u. s. w.

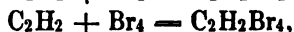
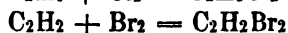
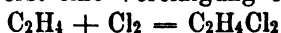
Allgemeine Entstehungsweisen.

Die Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe entstehen entweder durch Substitution (von Wasserstoff, Wasserresten u. a.) oder durch directe Vereinigung; die ungesättigten können sich auch noch beim Zerfallen gesättigter Haloïdderivate bilden. Mehr als ein Atom Haloïd enthaltende Derivate können auch, ihr Haloïd gegen Wasserstoff vertauschend, zu weniger gechlorten, weniger gebromten Körpern werden.

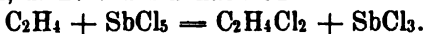
Freie Haloïde, besonders Chlor und Brom*), substituieren in gesättigten Moleculen den unmittelbar mit Kohle vereinigten Wasserstoff und scheiden denselben als Haloïdwasserstoffsäure aus:



Wird ein ungesättigtes Molecul, welches eine Neigung zur directen Vereinigung besitzt, der Einwirkung eines Haloïds unterworfen, so tritt erst eine Vereinigung ein



bei weiterer Einwirkung jedoch kann das Haloïd den Wasserstoff substituieren (vgl. §§ 107 und 109). Solche Reactionen directer Vereinigung finden nicht nur bei Einwirkung eines freien Haloïds statt, sondern auch bei Einwirkung von Körpern, die dieses leicht abgeben, z. B. von Fünffach-Chlorantimon

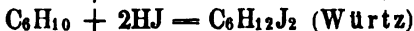


Die Leichtigkeit, mit der das Chloriren bei Gegenwart von Jod vor sich geht, hängt wahrscheinlich ebenfalls von der Wirkung des sich hier bildenden Jodtrichlorids ab.

Ungesättigte Moleculen können sich auch mit Haloïdwasserstoffsäure direct vereinigen, wodurch sie, Haloïdderivate bildend, sich dem Sättigungspunct nähern oder zu demselben zurückkehren:



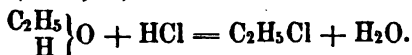
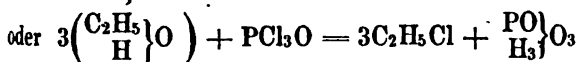
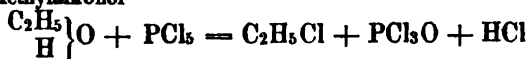
Diallyl



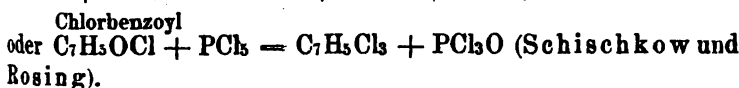
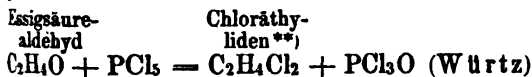
*) Freies Chlor reagirt überhaupt auf organische Stoffe besonders leicht bei Einwirkung von Licht, beim Erwärmen und bei Gegenwart von freiem J (Hugo Müller).

In Hydraten kann durch Einwirkung der Haloïdverbindungen des Phosphors*) oder der Haloïd- (Chlor-, Brom-) wasserstoffsäuren eine Substitution der Wasserreste durch Haloïde hervorgebracht werden, wobei Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe entstehen, z. B.

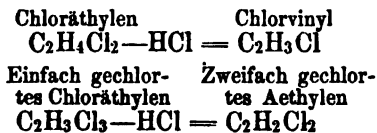
Aethylalkohol



Unmittelbar mit Kohlenstoff vereinigter Sauerstoff kann ebenfalls bei Einwirkung der Haloïdverbindungen des Phosphors durch Haloïde substituiert werden; z. B.



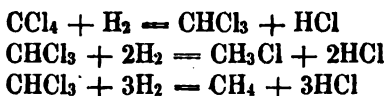
Haloïdderivate können bei Einwirkung von Alkalien oder beim Erwärmen Haloïdwasserstoffsäure verlieren, wodurch aus ihnen ungesättigte und weniger Haloïd enthaltende Derivate entstehen:



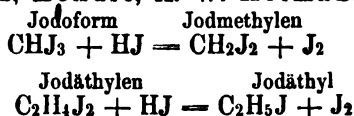
Eine der Substitution des Wasserstoffs durch Haloïde entgegengesetzte Reaction findet bei Einwirkung von Wasserstoff im Moment seines Ausscheidens statt; auf diese Weise können stärker gechlorte oder gebromte Derivate in Körper von geringerem Chlor- oder Bromgehalt und sogar in Kohlenwasserstoffe übergehen:

*) In Wirklichkeit werden die Alkohole gewöhnlich der gleichzeitigen Einwirkung von Jod und Phosphor unterworfen, z. B. beim Bereiten von Jodmethyl, Jodäthyl u. a.

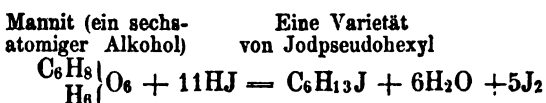
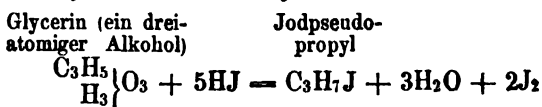
***) Es wird nach seiner anderen Entstehungsweise auch noch *einfach gechlortes Chloräthyl* genannt.



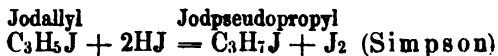
Einen interessanten Fall einer ähnlichen umgekehrten Reaction bietet die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die jodirten Derivate, wobei Jod in freiem Zustande ausgeschieden wird (Wanklyn, Kekulé, A. W. Hofmann):



Diese reducirende Wirkung von Jodwasserstoffsäure gesellt sich zu der substituierenden, wenn sie auf einige vielatomige Alkohole reagirt. Ein Theil der Wasserreste dieser letzteren wird dann durch Wasserstoff, ein anderer durch Jod substituiert (Erlenmeyer und Wanklyn).

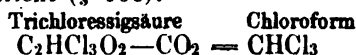


Diese Reactionen gehen vielleicht so vor sich, dass zuerst durch Substitution entweder ungesättigte oder soviel Haloïd- atome, als in dem Alkohol Wasserreste waren, enthaltende Haloïdderivate entstehen, und dass dann diese Derivate der reducirenden Wirkung der Jodwasserstoffsäure unterliegen. Ungesättigte Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe können in der That, bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, Wasserstoff aufnehmen, z. B.

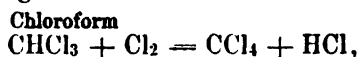


Die Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe von einfacherer Zusammensetzung, die wenig Wasserstoff und viel Haloïd enthalten, sowie auch die keinen Wasserstoff enthaltenden Derivate (Chlorkohlenstoffe), werden grösstentheils durch besondere Reactionen erhalten: z. B. Chloroform CHCl_3 bildet sich beim Zerfallen verschiedener complicirter Molecüle, die der gleichen Einwirkung chlorirender und oxydirender Reagen-

ten unterworfen werden; Jodoform entsteht auf ähnliche Weise aus Weingeist. Zuweilen entstehen die Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe beim Zersetzen anderer complicirterer Haloïdderivate. So z. B. entsteht Chloroform aus Trichloressigsäure bei einer Reaction, die der Bildung des Sumpfgases aus Essigsäure entspricht (§ 106):



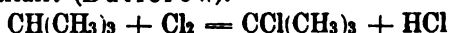
Vierfachchlorkohlenstoff CCl_4 ferner entsteht z. B. nicht nur durch vollständige Substitution des Wasserstoffs im Sumpfgas oder in seinen gechlorten Producten



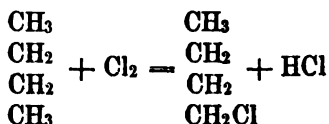
sondern auch durch Einwirkung von Chlor bei erhöhter Temperatur auf Schwefelkohlenstoffdämpfe CS_2 (Kolbe), oder durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit Fünffachchlorantimon (A. W. Hofmann), wobei freier Schwefel ausgeschieden wird. Streicht ein Gemenge von Vierfachchlorkohlenstoffdämpfen und Chlor durch glühende Röhren, so bildet sich der Julius'sche Chlorkohlenstoff oder achtfachgechlortes Dichlor-naphtalin $\text{C}_{10}\text{Cl}_8\text{Cl}_2$ (Regnault). Da man von den Chlorkohlenstoffen zu den Wasserstoff enthaltenden Haloïdderivaten oder zu den Kohlenwasserstoffen übergehen kann (s. § 103), und diese Körper selbst zu neuen Umwandlungen fähig sind, bietet die Bildung von Chlorkohlenstoffen aus Schwefelkohlenstoff, welcher letztere durch directe Vereinigung von Kohle und Schwefel gewonnen wird, einen Fall der synthetischen Darstellung organischer Körper aus ihren Elementen.

119a. Da die Entstehung eines Haloïdderivats bei directer Einwirkung von freiem Haloïd die Ausscheidung des Wasserstoffs in Form von Haloïdwasserstoffsäure voraussetzt, da aber der Jodwasserstoff bei Einwirkung auf Jodderivate das Jod durch seinen Wasserstoff substituirt, so gelingt natürlich die Bildung jodirter Producte durch Einwirkung von freiem Jod gar nicht. Die Substitution von Wasserstoff durch Jod findet indessen statt, wenn auf organische Körper Jodsäure oder Jod und Jodsäure einwirken (Kekulé, Peltzer). Auf ähnliche Weise können auch unter Einwirkung von Chlorsäure (resp. chlorsaurer Kali und Salpetersäure) gechlorte Producte gebildet werden (Peltzer).

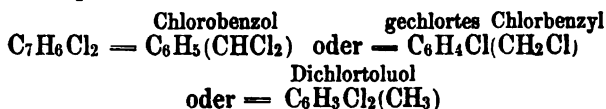
Ob im Allgemeinen bei der Bildung von Haloïdderivaten dieses oder jenes bestimmte Wasserstoffatom des Molecüls zuerst substituirt wird, hängt von der Natur der organischen Substanz und von den Bedingungen, unter denen die substituierende Wirkung vor sich gegangen, ab. So wird z. B. bei Einwirkung von Chlor auf Trimethylformen zuerst der mit dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatom verbundene Wasserstoff substituirt (Butlerow).



In dem isomeren Dimethyl dagegen tritt das Chlor zuerst an Stelle desjenigen Wasserstoffs, welcher mit dem am meisten hydrogenisirten Kohlenstoffatom zusammenhängt (Schöyen):



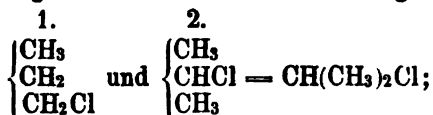
Andererseits wird in einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, je nach der Wirkungsweise, bald der Phenylwasserstoff, bald der Wasserstoff des Radicals $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ substituirt. So erhält man z. B. bei Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol ausschliesslich *Chlorbenzyl* $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{Cl})$, während in der Kälte oder unter Mitwirkung von Jod (und in diesem letzteren Falle ungeachtet der Temperatur) das mit dem Chlorbenzyl isomere Chlortoluol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{CH}_3)$ gebildet wird (Beilstein). Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei der Bildung von weiteren Substitutionsproducten



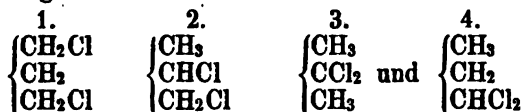
Das Chlorobenzol kann durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Chlorbenzyl erhalten werden; gechlortes Chlorbenzyl entsteht entweder durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Chlortoluol oder beim Chloriren von Chlorbenzyl unter Mitwirkung von Jod; unterwirft man endlich das Chlortoluol dieser letzteren Behandlungsweise, so wird Dichlortoluol gebildet (Beilstein, Geitner, Neuhof).

Isomerie der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe.

120. Lässt man sich durch das Princip der chemischen Structur leiten, so ist es leicht, a priori zu dem Schluss zu gelangen, dass hier häufig Isomeriefälle auftreten müssen, dass dieselben für Haloïdderivate von gewisser Sättigung zahlreicher sein müssen, als für Kohlenwasserstoffe von gleichem Sättigungsgrade, und dass die Zahl der theoretisch möglichen Isomere bis zu einem gewissen Grade zugleich mit der Anzahl der in der Zusammensetzung enthaltenen Haloïdatome wächst. So ist z. B. für den gesättigten Kohlenwasserstoff C_3H_8 nur *ein* Fall chemischer Structur möglich (vgl. § 105), während es für sein einfach gechlortes Derivat zwei Fälle giebt:

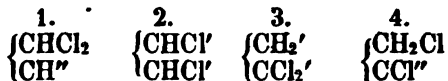


für das zweifach gechlorte Derivat $C_3H_6Cl_2$ sind wahrscheinlich vier Fälle möglich:



Die Zahl der Isomere wird offenbar vor allen Dingen durch die Zahl der Structurfälle derjenigen unpaaratomigen oder paarigatomigen (ein ungesättigtes Molecul vorstellenden) Kohlenwasserstoffradicale bestimmt, welche in den Haloïdderivaten mit dem Haloïd verbunden gedacht werden können. Ausserdem kann die Zahl der für die ungesättigten Haloïdderivate theoretisch möglichen Isomeriefälle noch durch die Verschiedenartigkeit der Atome, deren Affinität frei bleibt (§ 101 in d. Anmerk.), vermehrt werden. Für die Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe, die zwei Atome Kohlenstoff enthalten, sind demnach folgende Isomere möglich: für C_2H_5Cl *ein* Fall, weil für das Radical C_2H_5 nur *ein* Fall chemischer Structur möglich ist (§ 46); für $C_2H_4Cl_2$ zwei Fälle, die durch die zwei möglichen Isomeriefälle des Radicals C_2H_4 bedingt werden müssen (§ 108); für $C_2H_2Cl_2$ vier Fälle, von ihnen werden zwei durch den Unterschied in der chemischen Structur der Gruppe C_2H_2 , und die zwei übrigen durch die verschiedenen Rollen

der Kohlenstoffatome, denen die freie Affinität zukommt, bedingt und zwar:



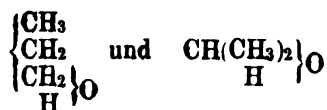
Isomerie der gesättigten Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe.

121. Von den in Rede stehenden Derivaten sind die gesättigten und einige aromatische am meisten erforscht. Zwar sind für sie in der That nicht wenig Isomeriefälle bekannt, doch existiren in den meisten Fällen noch zu wenig Data, um die chemische Structur dieser isomeren Molecüle zu bestimmen und somit die eigentliche Ursache ihrer Verschiedenartigkeit zu erklären. Nur für wenige Haloïdderivate und unter andern, wie oben bemerkt, für die aromatischen, kann eine solche Erklärung gegeben werden. Man kann z. B., wenn man für Aethylen die Structur $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$ annimmt (§ 108), voraussetzen, dass Chlor-

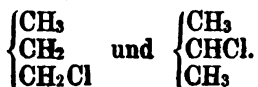
äthylen die Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$ haben muss, und seine Isomerie mit dem Chloräthyliden dadurch erklären, dass man letzterem die Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl}_2 \end{array} \right.$ beilegt. In der That entsteht Chloräthyliden aus Essigsäurealdehyd (§ 119) bei Substitution des Sauerstoffs durch Chlor; für Essigsäurealdehyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ jedoch giebt es gute Gründe, die Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \end{array} \right.$ als Ausdruck seiner Structur anzunehmen. Da das Aceton $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ die chemische Structur $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ besitzt, so ist sein durch Austausch von Sauerstoff gegen

Chlor entstehendes Chlorderivat $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$. Auch in andern Fäl-

len, wo es Gründe zur Beurtheilung der chemischen Structur solcher Körper, die bei gewissen Umwandlungen Haloïdderivate liefern, giebt, ist es möglich, ähnliche Schlüsse über die chemische Structur dieser letzteren zu ziehen. Die isomeren Chloranhydride $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, die aus isomeren Alkoholen $\begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \text{O}$ von den Structuren



entstehen, haben eine entsprechende Structur



Dasselbe kann von den aus isomeren Alkoholen $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ entstehenden Haloälderivaten $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ gesagt werden u. s. w.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass die unter einander isomeren Haloälderivate gewöhnlich entweder aus verschiedenartigen Körpern durch nicht analoge Umwandlungen, wie in dem ersten der angeführten Fälle, entstehen, oder dass sie, wie in dem zweiten Falle, Producte analoger Umwandlungen unter einander isomerer Körper sind, oder endlich dass sie aus einem und demselben Körper, aber unter verschiedenen Bedingungen (wie die Chloroluole), hervorgebracht werden. Obgleich durch Erforschung des Ganges der Umwandlungen und der chemischen Structur der Moleküle, aus denen die Haloälderivate entstehen, in den meisten Fällen auf die chemische Structur dieser letzteren geschlossen werden kann, so muss es doch bemerkt werden, dass die aus der Analogie gezogenen Schlüsse hier einige Vorsicht verlangen. Wie nahe im Allgemeinen die Chlor- und Bromderivate zu einander stehen mögen, so treten zwischen ihnen doch zuweilen merkliche Unterschiede auf; z. B. *Chloräthyl* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ giebt bei Substitution zweier Wasserstoffatome durch Chlor $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$ sogenanntes *zweifach gechlortes Chloräthyl*, und dieser Körper ist isomer, aber nicht identisch mit dem *einfach gechlorten Dichloräthylen*, welches durch Substitution eines Atoms Wasserstoff durch Chlor aus *Dichloräthylen* $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ erhalten wird, während aus *Bromäthyl* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und *Dibromäthylen* $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ durch Bromiren nicht zwei isomere Körper von der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$, sondern ein und derselbe Körper von dieser Zusammensetzung entsteht, ein Körper, der mit gleichem Recht *einfach gebromtes Dibromäthylen* und *zweifach gebromtes Bromäthyl* genannt werden kann. Hier werden, wie es scheint, je nach der Natur des Haloïds verschiedene Wasserstoffatome von demselben substituiert. Aehnliche Verhältnisse, nur im um-

gekehrten Sinne, stellen auch folgende Körper von der Zusammensetzung $C_3H_5Br_3$ und $C_3H_5Cl_3$ dar, deren Entstehungsweise theilweise schon aus ihren Benennungen klar wird. *Tribromhydrin* des Propylglycerins (Bromanhydrid des Glycerins $C_3H_5\left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ H_3 \end{smallmatrix} \right\} O_3$), *Tribromallyl*, *zweifach gebromtes Bromisopropyl* und *einfach gebromtes Dibrompropyl* sind sämmtlich isomer unter einander; die analog entstehenden gechlorten Producte aber sind sämmtlich unter einander identisch, d. h. sie stellen einen und denselben Körper vor (Linnemann). Auf die Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe beziehen sich unter andern einige Beobachtungen über solche Isomeriefälle, die nicht durch einen Unterschied in der chemischen Structur allein erklärt werden können. Wenn die Richtigkeit solcher Beobachtungen sich bestätigen sollte, so ist man gezwungen, einen Unterschied zwischen den Affinitätseinheiten polyvalenter Atome anzunehmen*). Hierher gehören z. B. die Angaben über die Existenz dreier Isomere $C_2H_4Br_2$ (Würtz, Caventou), dreier Isomere $C_2H_3Cl_3$ (Regnault, Hübner) u. s. w., während für die beiden angeführten Formeln nur je zwei Fälle chemischer Structur denkbar sind.

Eigenschaften der gesättigten Haloïdderivate.

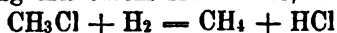
122. Die Mehrzahl der gesättigten Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe sind bei mittlerer Temperatur farblose, stark lichtbrechende, flüchtige Flüssigkeiten, die meistentheils eine grössere Dichtigkeit als Wasser besitzen. Je einfacher einerseits ihre Zusammensetzung und je weniger in ihnen von dem Haloïd enthalten ist, desto flüchtiger sind sie; andererseits sind die Chlorderivate flüchtiger, als die entsprechenden Bromderivate, die Bromderivate flüchtiger, als die Jodderivate (vgl. § 82). So ist Chlormethyl CH_3Cl gasförmig, Brommethyl CH_3Br ist flüchtig und siedet bei circa $+13^\circ$, Jodmethyl CH_3J siedet bei $+43^\circ$; ferner siedet Chlormethylen CH_2Cl_2 bei circa 40° , Chloroform $CHCl_3$ bei 61° und Vierfachchlorkohlenstoff bei 77° . — Uebrigens hat die chemische Structur des Kohlenwasserstoffradicals

*) Ein solcher Unterschied könnte entweder ein beständiger, d. h. ein solcher, der in der Natur des Atoms selbst wurzelt, oder (was wahrscheinlicher wäre) ein vorübergehender — von Umständen, unter denen in einem bestimmten Falle der chemische Vorgang geschah, abhängender — sein.

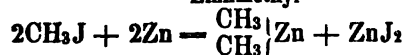
selbst einen bedeutenden Einfluss auf den Flüchtigkeitsgrad, z. B. die Varietät von Chlorbutyl C_4H_9Cl , welche die Structur $\begin{matrix} |CH(CH_3)_2 \\ |CH_2Cl \end{matrix}$ besitzt, siedet bei circa 70° , während das *tertiäre*

Pseudobutylchlorür $C_4H_9Cl = C(CH_3)_3Cl$ (einfach gechlortes Trimethylformen) bei $50^\circ-51^\circ$ siedet. Hochgechlornte Körper sind bisweilen starr. — Von den Bromderivaten sind diejenigen, welche viel Kohlenstoff und Haloïd im Molecül enthalten, häufig starr, und von den Jodderivaten haben schon eine feste Consistenz sogar einige solche Verbindungen, die eine ziemlich einfache Zusammensetzung zeigen, die aber im Vergleich zu ihren andern Bestandtheilen viel Jod enthalten; z. B. *Jodoform* CHJ_3 , *Vierfachjodacetylen* $C_2H_2J_4$ und *Dijodäthylen* $C_2H_4J_2$ erscheinen krystallinisch. Besonders interessant ist hier, dass das Isomer des Jodäthylens, welches durch Vereinigung von Jodwasserstoff mit Acetylen ($C_2H_2 + 2HJ = C_2H_4J_2$) entsteht, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist (Berthelot). Dieser letzte Umstand beweist, dass die aufgestellten Theorien hinsichtlich der Beziehungen zwischen dem Aggregatzustande der Haloïdderivate und ihrer Zusammensetzung nur annäherungsweise richtig sind. — Die Chlor- und Bromderivate der Kohlenwasserstoffe sind gewöhnlich mehr oder weniger brennbar; sie geben eine Flamme mit characteristischem grünen Rande und scheiden beim Verbrennen Chlor oder Brom in Form von Haloïdwasserstoffsäure aus. Die Jodderivate brennen im Allgemeinen schwer und entwickeln beim raschen und starken Erwärmen violette Dämpfe von freiem Jod.

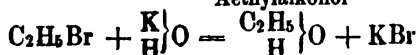
In Betreff der chemischen Eigenschaften sind viele Stoffe des vorliegenden Abschnitts ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie in doppelte Zersetzung treten, wobei sie ihr Haloïd gegen eine äquivalente Menge anderer Elemente oder Gruppen vertauschen. Bei diesen doppelten Zersetzungen scheidet sich das Haloïd am häufigsten entweder als Haloïdwasserstoffsäure oder in Verbindung mit einem Metall aus, z. B.:

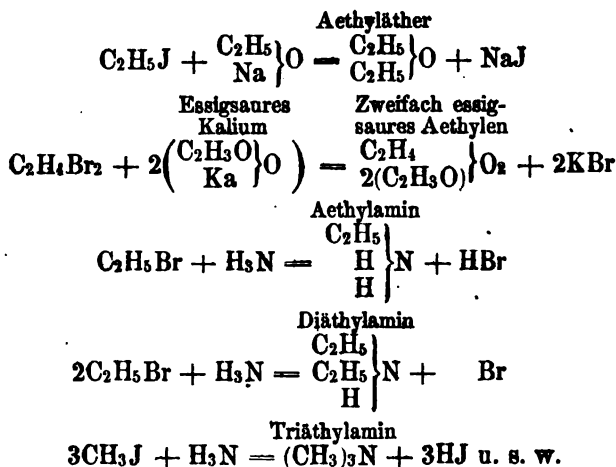


Zinkmethyl



Aethylalkohol





Durch diese Zersetzungen kann man zahlreiche Umwandlungen hervorbringen, eine Menge verschiedenartiger neuer Verbindungen bilden, und durch sie besonders erhalten die Haloïdderivate in wissenschaftlich-practischer Beziehung eine wichtige Bedeutung. Die Jodderivate gehen am leichtesten doppelte Zersetzungen ein, die Bromderivate schwerer, und die Chlorderivate sind häufig zu doppelten Zersetzungen ganz unfähig. Bemerkenswerth ist, dass von verschiedenen Isomeren je nach der Structur die einen zu bestimmten, die andern zu andern Reactionen Neigung zeigen. So ist Jodamyl $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$, welches aus gewöhnlichem Amylalkohol $\text{C}_5\text{H}_{11}\left\{\begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_4 \\ \text{H} \end{array}\right\}\text{O}$ erhalten wird, leichter zu doppelten Zersetzungen geneigt, während sein durch directe Vereinigung von Amylen mit Jodwasserstoff bereitetes Isomer, obgleich es auch sein Jod vertauschen kann, doch sehr leicht HJ verliert und Amylen, aus dem es entstanden, ausscheidet; tertiäres Pseudobutylchlorür $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ zeichnet sich durch die Leichtigkeit, mit der es sich beim Erwärmen mit Wasser zum entsprechenden Alkohol — Trimethylcarbinol $\text{C}(\text{CH}_3)_3\left\{\begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{H} \end{array}\right\}\text{O}$ — und Chlorwasserstoff umsetzt, aus. Aus Derivaten, die mehr als ein Atom Haloïd enthalten, können häufig nicht alle Atome mit derselben Leichtigkeit ausgeschieden werden. Bromäthylen $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ z. B. giebt in vielen Fällen nur ein Atom Brom ab, und sein einatomiger Rest $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})'$ — einfachgebromtes Aethyl — tritt dann

in neue Verbindungen. Dasselbe Bromäthylen scheidet bei energischeren Reactionen zwei Atome Brom aus und bildet Körper, die das zweiatomige Aethylen enthalten.

Ausser den Haloïdderivaten, die nur *ein* Haloïd enthalten, existiren auch noch gemischte, die z. B. zwei verschiedene Haloïde enthalten; solche sind: Chlorjodoform CHCl_2J , Bromjodoform CHBr_2J , Chlorjodäthylen $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClJ}$ u. a.

123. Von den dem Sättigungspunct am nächsten stehenden ungesättigten Derivaten, die zwei freie Affinitätseinheiten besitzen, sind die einfachsten Glieder bekannt, welche C_2 und C_3 im Molecul enthalten; genauer erforscht aber ist die Verbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ *Jodallyl*, welche gewöhnlich durch Einwirkung von Jodphosphor auf den entsprechenden dreiatomigen Alkohol

Glycerin $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5\text{I} \\ \text{H}_3\text{I} \end{matrix} \text{O}_3$ gewonnen wird (vgl. § 119). Die ungesät-

tigten Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe sind flüchtige Flüssigkeiten, die zur directen Vereinigung (besonders mit Haloïden) und zum Uebergang in gesättigte Verbindungen geneigt sind, die aber auch doppelten Zersetzungen, wobei neue ungesättigte Körper entstehen, unterworfen werden können. Thatsachen, bezüglich der Isomerie dieser Körper, sind nur wenige vorhanden. Mit *Jodallyl* ist der aus Allylen und Jodwasserstoff entstehende Körper — *einfachjodwasserstoffsäures Allylen* $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ — isomer (Oppenheim, Semenoff), und für Chlorvinyl $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ kennt man ein (bei Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Acetylaldehyd entstehendes) isomeres *Chloraceten* (Harnitz-Harnitzky). Der sonderbare Unterschied dieser beiden letztgenannten Körper zeigt sich besonders in ihrer ungleichen Flüchtigkeit: Chlorvinyl ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, während Chloraceten bei 45° siedet und schon bei 0° krystallinisch starr wird. Für $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ *Bromvinyl* oder *einfach gebromtes Aethylen* und für die ihm dem Sättigungsgrade nach analogen Körper $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClBr}$ sind Fälle von Uebergängen in Polymere — feste, nicht flüchtige Körper — bekannt (A. W. Hofmann, Sawitsch, Hugo Müller). — Ausser den Verbindungen des Vinyl's und Allyl's können zu den Haloïdderivaten, welche nach dem ihrer empirischen Zusammensetzung entsprechenden Sättigungsgrade den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} entsprechen, noch die Verbindungen der Terpene mit zwei Moleculen Haloïdwasserstoffsäure ($\text{C}_{10}\text{H}_{16} + 2\text{HCl} = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$), die Verbindung

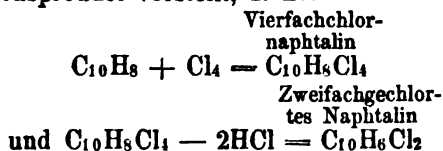
von Diallyl mit *einem* Molecul Jodwasserstoff ($C_6H_{10} + HJ = C_6H_{11}J$), die Verbindung von Benzol mit sechs Atomen Chlor ($C_6H_6 + Cl_6 = C_6H_6Cl_6$) u. a. gezählt werden.

Die einfachsten Haloïdderivate mit vier freien Affinitätseinheiten sind fast ganz unbekannt, während von den complicirteren besonders die Derivate erforscht sind, welche durch directe Vereinigung der Terpene mit *einem* Molecul Haloïdwasserstoffsäure entstehen. — Die Unfähigkeit in gesättigte Verbindungen überzugehen, welche die Terpene characterisirt, ist auch diesen Derivaten eigen. Diese Körper zeigen wenig Neigung in doppelte Zersetzung zu treten, sondern scheiden eher den Kohlenwasserstoff aus, aus dem sie entstanden, wodurch sie sich auch einigen Varietäten der gesättigten Haloïdderivate nähern (z. B. den Jodanhydriden des secundären und tertiären Pseudobutylalkohols etc.). — Für die Haloïdwasserstoffverbindungen der Terpene, sowie auch für diese Kohlenwasserstoffe selbst, sind zahlreiche isomere Modificationen bekannt, die häufig grosse Aehnlichkeit mit einander haben und sich hauptsächlich, wie schon erwähnt, durch ihr Verhalten zum polarisirten Lichtstrahl unterscheiden, zuweilen aber auch in ihren äusseren Eigenschaften bedeutende Verschiedenheiten zeigen. Hierher gehören z. B. die gleichzeitig entstehenden flüssigen und festen isomeren Chlorderivate $C_{10}H_{17}Cl$.

Die ziemlich viele Isomeriefälle bietenden Haloïdderivate des Typus $C_n(HCl)_{2n-3}$ verhalten sich zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen gerade so, wie die Derivate $C_n(H \text{ und } Cl)_{2n+2}$ zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Haloïdderivate des Benzols sind (Jodbenzol ausgenommen) zu doppelten Zersetzungen fast unfähig; anders verhalten sich die Haloïdderivate der substituirten Benzole (Toluol, Xylol etc.). Je nach der Stelle, welche hier die Haloïdatome einnehmen, können öfters Isomeriefälle eintreten (s. oben § 115a), und ebenso hängt auch das Verhalten des sich im Molecul befindenden Haloïds von seiner Stellung ab. — Ist das Haloïd in ein substituirtes Benzol eingetreten, so lässt sich dasselbe bei doppelten Zersetzungen gewöhnlich leicht eliminiren und ersetzen, wenn es im Radicale C_nH_{2n+1} steht; das den Phenylwasserstoff substituierende Haloïd *) hingegen ist beinahe unfähig in Wech-

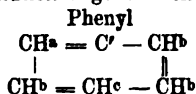
*) Denkt man das Benzol der Hypothese von Kekulé gemäss con-

selwirkung zu treten und doppelte Zersetzungen zu bedingen. So tauscht z. B. Chlorbenzyl $C_6H_5(CH_2Cl)$ leicht sein Chloratom aus, während Chlortoluol $C_6H_4Cl(CH_3)$ zu doppelten Zersetzungen unfähig ist. Ebenso wenig können die zwei Chloratome des Dichlortoluols $C_6H_3Cl_2(CH_3)$ substituiert werden, während im gechlorten Chlorbenzyl $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$ *ein* und im Chlorbenzol $C_6H_5(CHCl_2)$ beide Chloratome leicht ersetzt werden können (Beilstein). Die noch weiter vom Sättigungspunct entfernten Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe sind grösstentheils feste krystallinische Körper, die wenig geneigt sind, ihr Haloïd gegen neue Atome oder Gruppen zu vertauschen. Eine Ausnahme hiervon machen vielleicht nur die Jodderivate (Jodnaphtalin). Diejenigen Körper hingegen, welche durch directe Vereinigung des Haloïds mit einem Kohlenwasserstoffe von geringerem Sättigungsgrade (mit Benzol, Naphtalin u. a.) entstanden sind, zerfallen leicht, wobei sie die Hälfte ihres Haloïds in Verbindung mit Wasserstoff verlieren und ein Derivat bilden, welches ein Substitutionsproduct vorstellt, z. B.:



Diese Substitutionsproducte sind gewöhnlich in demselben Grade zur directen Vereinigung geneigt, wie die Kohlenwasserstoffe, aus denen sie entstanden. Isomeriefälle (wenig untersuchte) giebt es in den verschiedenen Derivaten des Naph-

stuirts, so sieht man, dass die Bedeutung der Wasserstoffatome im Phenyl (Benzolrest C_6H_5) ungleich sein muss, und demgemäss verschiedene Fälle (namentlich drei) der Substitution angenommen werden müssen:



Aus dieser Formel sieht man deutlich, dass die chemische Lage der zwei H^a , der zwei H^b und des einen H^c verschieden ist — und will man weiter gehen, so kann man sogar behaupten, dass auch die zwei H^a sowie die zwei H^b von einander unterschieden werden können. In der That hängt z. B. die eine Gruppe CH^a mittelst *einer* Affinitätseinheit mit C' zusammen, während die andere Gruppe CH^a durch zwei Affinitätseinheiten mit demselben C' verbunden ist.

(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

talins sehr viele, und diese Isomerie giebt sich schon durch die Verschiedenartigkeit in der krystallinischen Form zu erkennen (Laurent).

Dritte Gruppe.

Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

Eigentliche Nitroderivate und Derivate der salpetrigen Säure.

124a*). Die Gruppe (NO_2) (Radical der Salpetersäure $\text{NO}_2\left\{\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}\right.$) addirt sich direct zu ungesättigten Körpern und substituirt in den gesättigten, gerade wie die Halotide, den Wasserstoff Atom für Atom. Die durch solche Reactionen sich bildenden Körper, die sogenannten *Nitroderivate*, können in gleicher Reihe mit den Haloïdderivaten der Betrachtung unterzogen werden. Obgleich ihrem Ursprunge nach den Haloïdderivaten analog, besitzen die Nitroderivate selbstverständlich einen ihnen eigenthümlichen Character, der durch die Eigenthümlichkeiten und die complicirte Natur der Stickstoffgruppe bedingt wird.

Da die Gruppe NO_2 aus zwei polyvalenten Elementen besteht, so ist klar, dass sie sich mit andern Atomen oder Gruppen in verschiedener Weise vereinigen kann, und zwar entweder mit der Affinität des Sauerstoffs oder der des Stickstoffs. Wenn in ihr nur drei Einheiten der Stickstoffaffinität wirksam und die Sauerstoffatome mit einander nicht unmittelbar zusammenhängend gedacht werden, so geschieht ihre Vereinigung mittelst der Sauerstoffaffinität; hängen aber die zwei Sauerstoffatome der Gruppe NO_2 unmittelbar mit einander zusammen, indem das Stickstoffatom dreiwertig bleibt, oder sind in ihr alle fünf Einheiten der Stickstoffaffinität thätig, indem die Sauerstoffatome unter einander verbunden sind, so bedingt eine Affinitätseinheit des Stickstoffatoms die Vereinigung der Gruppe

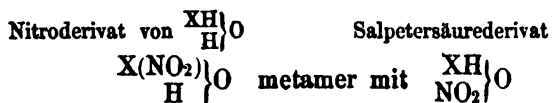
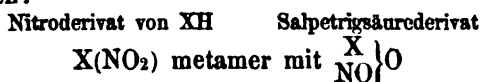
*) Dieser § nimmt den Platz des umgearbeiteten § 124 des Originals ein.
(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

(NO₂)' mit andern Atomen oder Gruppen. Alle diese Fälle könnten durch folgende Formeln versinnlicht werden:



Eigentliche Nitroderivate sind solche Körper, in denen die Gruppe (NO₂)' durch die Stickstoffaffinität gebunden ist*); diejenigen Derivate jedoch, in denen diese Gruppe vermittelt der Sauerstoffaffinität gebunden ist, werden eigentlich als Derivate der salpetrigen oder Salpetersäure erscheinen, d. h. als solche Körper, in denen die Radicale dieser Säuren (NO)' oder (NO₂)' durch Sauerstoff mit irgend einer Gruppe R verbunden sind, oder, was dasselbe ist, solche, welche salpetrige Säure $\overset{\text{NO}}{\text{H}}\text{O}$ oder Salpetersäure $\overset{\text{NO}_2}{\text{H}}\text{O}$ vorstellen, in denen das Wasserstoffatom durch R substituirt ist.

Diese salpetrig- oder salpetersauren Derivate können mit den eigentlichen Nitroderivaten metamer erscheinen. So würde man im Allgemeinen für die Substanzen XH, $\overset{\text{X}}{\text{H}}\text{O}$ und $\overset{\text{X}}{\text{H}}\text{O}$, worin X eine beliebige einatomige Gruppe vorstellt, folgende Fälle haben:



Unter Einwirkung reducirender Agentien scheinen die Nitroderivate im Allgemeinen neue stickstoffhaltige Abkömmlinge zu liefern (vgl. § 126), während die Salpetrig- und Salpetersäurederivate dabei die Gruppe NO oder NO₂ gegen Wasserstoff vertauschen und stickstofffreie Körper geben.

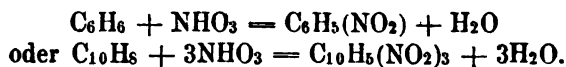
Dieses Verhalten kann, wie es scheint, in den meisten Fällen zur Unterscheidung der eigentlichen Nitroderivate von den Derivaten der salpetrigen- und der Salpetersäure dienen. In

*) Ob dabei das Stickstoffatom dreiwertig oder fünfwertig ist, d. h. ob die Gruppe NO₂ der Nitroderivate der zweiten oder der dritten der oben angegebenen Formeln entspricht, mag noch dahingestellt bleiben.

vielen Fällen fehlen jedoch einstweilen die dazu nöthigen Beobachtungen.

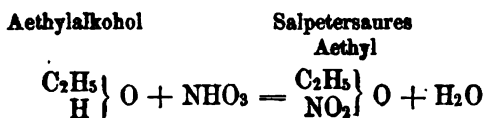
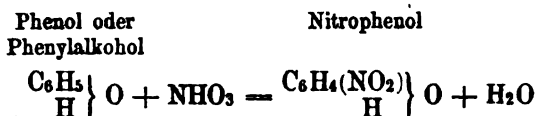
Nomenclatur und Entstehungsweisen.

125. Die Nitroderivate werden gewöhnlich den Körpern, aus denen sie durch Substitution des Wasserstoffs entstanden gedacht werden können, an die Seite gestellt und durch Vorsezung der Worte *Nitro-*, *Dinitro-*, *Trinitro-* vor die Namen dieser Körper, oder durch die Adjectiva *nitrit*, *zweifachnitrit* u. s. w. bezeichnet. So ist das Derivat $C(NO_2)_4$ *vierfachnitrites Formen* (vierfach nitrites Sumpfgas), $C_6H_5(NO_2)$ = *Nitrobenzol*, $C_6H_4(NO_2)_2$ = *Dinitrobenzol*, $C_{10}H_8(NO_2)_3$ = *Trinitronaphtalin* u. s. w. Dieselbe Nomenclatur wie für die eigentlichen Nitroderivate dient auch zuweilen, aber nicht mit Recht, für Körper, die zwar aller Wahrscheinlichkeit nach Derivate der salpetrigen Säure sind, die aber noch zu wenig erforscht sind, um ihre Natur definitiv erklären zu können; diejenigen Körper jedoch, in denen die Existenz des, mit dem übrigen Theil des Moleculs durch Sauerstoff verbundenen Radicals der salpetrigen- oder Salpetersäure keinem Zweifel unterliegt, heissen *salpetrigsaure* oder *salpetersaure* Verbindungen, z. B. salpetrigsaures Aethyl, salpetersaures Amyl u. a. Die Nitroderivate können entweder durch Substitution oder durch directe Vereinigung entstehen. Die Substitution findet gewöhnlich bei Einwirkung von starker Salpetersäure statt, wobei der substituirte Wasserstoff sich in Gestalt von Wasser ausscheidet. Z. B.

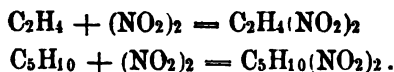


Die Quantität des substituirten Wasserstoffes wird durch die Dauer und Energie der Reaction bedingt. Die Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure ist, wahrscheinlich weil sie begierig Wasser anzieht, überhaupt dem Nitriren förderlich: ein Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure nitriert energischer als Salpetersäure für sich. Statt Salpetersäure gebraucht man auch häufig ein Gemenge von Schwefelsäure mit einem salpetersauren Salze, z. B. Salpeter. — Solche Körper, die beim Erwärmen von der Salpetersäure oxydirt werden, können dessenungeachtet doch zuweilen nitriert werden, wenn die Einwirkung in der Kälte geschieht; doch für einige sehr leicht oxydirbare

Körper, z. B. für die Terpene, sind die Nitroderivate ganz unbekannt. Ganz dieselbe äussere Gestalt, wie bei Entstehung wahrer Nitroproducte, behält öfters die Reaction, wenn ein Salpetersäurederivat entsteht, so hat man z. B.:



In dem ersteren Falle wird der Wasserstoff des Kohlenwasserstoffradicals, in dem zweiten der Wasserstoff des Wasserrestes durch den Rest der Salpetersäure substituirt. — Ungesättigte Körper, welche besonders zur directen Vereinigung geneigt sind, können bei Einwirkung der orangefarbenen Dämpfe des Untersalpeteranhydrids Nitroderivate bilden, indem sie sich bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen mit diesen Dämpfen vereinigen. Einer solchen Reaction unterliegen z. B. Aethylen (Semenow), Amylen (Guthrie) u. a.



Isomerie, Eigenschaften und Umwandlungen der Nitroderivate.

126. Ueber die Isomerie der Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe lässt sich im Allgemeinen dasselbe sagen, was über die Isomerie der Haloïdderivate gesagt worden ist: sie wird offenbar in beiden Fällen durch dieselben Ursachen bedingt. Hierher gehöriger Thatsachen giebt es nicht viele; jedoch sind Isomere z. B. für die Nitroderivate des Diphenyls,*) Naphtalins u. a. bemerkt worden.

*) Bemerkenswerth ist der Umstand, dass beim Bearbeiten von Diphenyl mit rauchender Salpetersäure zwei Isomere — *Dinitrodiphenyl* und *Isodinitrodiphenyl* — zugleich erhalten werden.

Diese Erscheinung wird verständlich, sobald man in Betracht zieht, dass die Rolle der Wasserstoffatome, bezüglich des Kohlenstoffs im Diphenyl

Die physikalischen Eigenschaften der Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe sind sehr verschieden: man trifft unter ihnen flüssige und starre, krystallisationsfähige Stoffe an; im Allgemeinen jedoch bemerkt man mit Zunahme der Anzahl Reste NO_2 eine Neigung in den starren Zustand überzugehen. Die flüssigen Nitroderivate haben gewöhnlich ein ziemlich hohes specifisches Gewicht. — Die Farbe der Nitroderivate ist häufig gelb von verschiedener Intensität, ein Umstand, der nach der Bemerkung Laurent's auf das Vorhandensein des orange-farbenen Untersalpeteranhydrids hinzuweisen scheint. — Häufig sind die Nitroderivate, sowohl die eigentlichen als auch die salpetersauren, wenig beständig, so dass sie leicht in verschiedene Producte zerfallen, wobei der Sauerstoff, welcher mit dem Stickstoff verbunden war, häufig zur Oxydation anderer Elemente dient. Die Mehrzahl der Nitroderivate zerfällt durch Temperaturerhöhung oder Schlag unter mehr oder weniger heftigen Explosionen, wobei das Zerfallen ebenfalls hauptsächlich durch die oxydirende Einwirkung des mit Stickstoff verbundenen Sauerstoffs auf andere im Molecul vorhandene Elemente hervorgebracht wird. Hierbei tritt jedoch eine bemerkenswerthe Anomalie auf: vierfach nitriertes Formen $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ kann überdestillirt werden, ohne dass es sich dabei zersetzt, und dieser Umstand ist um so merkwürdiger, als ein sauerstoffärmeres Product — dreifach nitriertes Formen oder *Nitroform* $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ — beim Erwärmen explodirt. In chemischer Beziehung sind die Nitroderivate durch die Umwandlungen, denen sie, wenn sie verschiedenen Agentien unterworfen werden, unter-

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$, nicht für alle Wasserstoffatome dieselbe ist. Wenn in der That diese Rolle überhaupt in irgend einem Körper vollständig dieselbe wäre (wenn alle Wasserstoffatome sich zu den Atomen der anderen Bestandtheile symmetrisch verhielten), so könnten bei ein und derselben Reaction nicht isomere substituirte Derivate entstehen. Nimmt man z. B. für das Aethylen

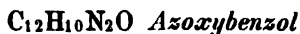
die Structur $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ an, so ist gleichgiltig, ob in demselben dieses oder jenes Wasserstoffatom substituirt wird. Für den Kohlenwasserstoff $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{array}$ aber.

wo die Wasserstoffatome unsymmetrisch wären, könnten offenbar zwei

Fälle der Substitution eines Atoms Wasserstoff stattfinden. Z. B. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ | \\ \text{CH} \end{array}$

und $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CBr} \end{array}$.

liegen können, beachtenswerth. — Bei starker Einwirkung reducirender (Sauerstoff absorbirender oder Wasserstoff ausscheidender) Reagentien verliert die Gruppe NO_2 der eigentlichen Nitroderivate allen Sauerstoff und nimmt dafür zwei Atome Wasserstoff auf, wobei sie sich in den Ammoniakrest (NH_2) verwandelt. Eine solche Umwandlung findet statt bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (Zinin), von Zink oder Eisen mit Säuren und besonders von Zinn mit Salzsäure (Roussin, Beilstein), u. s. w., zuweilen auch unter dem Einfluss von Jodwasserstoffsäure (Lautemann). Auf diese Weise kann z. B. aus Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$ *Phenylamin* oder *Anilin* $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)$, aus Nitronaphthalin $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NO}_2)$ *Naphthylamin* $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NH}_2)$ erhalten werden. Eine Reduction besonderer Art tritt an den Nitroderivaten auf, wenn auf sie Natriumamalgam einwirkt; aus zwei Moleculen der nitrirten Verbindung bildet sich hierbei ein Molecul eines neuen Körpers. Als erstes Product tritt hier ein Körper auf, der als *Azoxyderivat* bezeichnet werden kann, bei fortgesetzter Reaction bildet sich ein *Azoderivat*,*) und dieses letztere geht, wenn die Reduction noch fortdauert, in ein *Hydrazoderivat* über. So entstehen aus zwei Moleculen Nitrobenzol $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$ nach der Reihe:



Wie man sieht, bleibt der mit Kohlenstoff direct vereinigte Stickstoff der wahren Nitroderivate auch nach der Umwandlung in dem Molecul (vgl. § 124a).

Interessant ist es, dass das Vorhandensein einer grösseren Menge der Gruppe NO_2 im Stande ist, demjenigen Wasserstoff, der mit demselben Kohlenstoffatom zusammenhängt, mit welchem auch diese Gruppen vereinigt sind, einen basischen Character — die Fähigkeit bei Einwirkung von Alkalien durch Metalle substituirt zu werden — zu verleihen. Wenigstens besitzt Nitroform $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ saure Eigenschaften (Schischkow): sein Wasserstoff verhält sich ähnlich dem Hydratwasserstoffe der Säuren, d. h. ähnlich dem Wasserstoffe der mit oxydirten Kohlenstoffatomen vereinigten Wasserreste.

*) Diese Stoffe dürfen nicht mit den Diazoderivaten verwechselt werden.

So gut, wie es gemischte (verschiedene Haloide enthaltende) Haloïdderivate giebt, so giebt es auch gemischte Nitrohaloïdderivate. Ein solches ist z. B. *Nitrochloroform* oder *Chlorpicrin* $C(NO_2)Cl_3$, welches sich fast jedes Mal bildet, sobald nitrirte Körper der chlorirenden oder oxydirenden Wirkung von Chlorkalk unterworfen werden; hierher gehören auch: der von Marignac aus einem Chlorderivat des Naphtalins durch Einwirkung von Salpetersäure bereitete Körper $C(NO_2)_2Cl$, *Trinitrobromkohlenstoff* oder gebromtes *Nitroform* $C(NO_2)_3Br$, welches durch Substitution des Wasserstoffs im Nitroform (Schischkow) erhalten wird, verschiedene Benzolderivate (isomere Bromnitrobenzole, isomere Jodnitrobenzole) u. a. Den Nitroderivaten nähern sich die sogenannten *Nitrosoderivate*, Körper, in denen statt der Gruppe (NO_2) die Gruppe (NO) , welche mittelst ihres trivalenten Stickstoffs mit dem Kohlenstoff vereinigt, enthalten ist. Diese Körper unterscheiden sich öfters durch eine intensive charakteristische Färbung, doch sind überhaupt nur noch wenige derselben bekannt.

ZWEITE CLASSE.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit bivalenten Elementen.

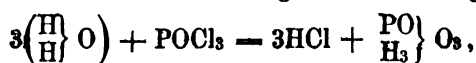
Erste Gruppe.

Alkohole oder Hydrate der Kohlenwasserstoffradicale.

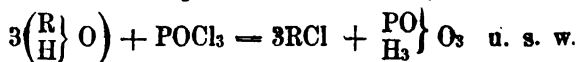
Allgemeine Characteristik der Alkohole.

127. Da die Alkohole Verbindungen der Kohlenwasserstoffradicale mit einem oder mehreren Wasserresten darstellen, so müssen sie offenbar dem Wasser bis zu einem gewissen Grade analog erscheinen: der (direct mit Sauerstoff vereinigte) Wasserstoff der Wasserreste kann in ihnen vielen characteristischen Reactionen, die dem Wasserstoff des Wassers eigenthümlich sind, unterworfen werden. Die Analogie zwischen den Alkoholen und dem Wasser ist um so bemerkbarer, als die Kohlenwasserstoffradicale, welche hier den Wasserrest binden, dem chemischen Character nach selbst als Analoga des Wasserstoffs auftreten; vereinigt sich der Wasserrest mit solchen Radicalen, so behält er weit mehr seinen chemischen Wassercharacter bei, als wenn er sich mit oxydirtem (mit Sauerstoff vereinigt) Kohlenstoff verbindet, wie dies in den organischen Säuren der Fall ist. In der That hat weder die Theorie der zusammengesetzten Radicale noch die Typentheorie die Analogie zwischen den Alkoholen und dem Wasser ausser Acht

gelassen: die erstere betrachtete sie als wasserhaltige Oxyde der Kohlenwasserstoffradicale $RO + HO$ (wo $O = 8$), die zweite leitete die Alkohole von dem Wassertypus ab, durch Substitution des typischen Wasserstoffs durch ein Kohlenwasserstoffradical. Wasser, als gesättigte Verbindung, tritt in eigentliche chemische Molecüle*) nicht anders, als indem es sich in einen Wasserrest und das Wasserstoffatom spaltet, die dann in neue Molecüle übertreten. Ein solches Betheiligen des Wassers an doppelten Zersetzungen gestattet, die zwei dabei entstehenden Körper mit Wasser zu vergleichen und den einen derselben, namentlich denjenigen, zu welchem der Wasserstoff übertreten ist, als Wasser, in welchem der Wasserrest substituiert ist, den andern als Wasser mit substituiertem Wasserstoff zu betrachten. — Dieselben zwei charakteristischen Substitutions-Reactionen kommen auch allen Alkoholen zu: sie können doppelten Zersetzungen unterworfen werden, bei welchen entweder der Wasserstoff des Wasserrestes oder der Wasserrest selbst substituiert wird, und ausserdem gehen diese Reactionen im Allgemeinen unter denselben Bedingungen vor sich, unter welchen sie beim Wasser stattfinden. Wasser scheidet bei Einwirkung von Natrium Wasserstoff aus und giebt $\left. \begin{matrix} H \\ Na \end{matrix} \right\} O$: Aetznatron; Alkohol $\left. \begin{matrix} R \\ H \end{matrix} \right\} O$ (wo R ein einwerthiges Kohlenwasserstoffradical darstellt) scheidet Wasserstoff aus und es entsteht $\left. \begin{matrix} R \\ Na \end{matrix} \right\} O$: *Natriumalkoholat*. Phosphoroxchlorid giebt mit Wasser eine Reaction nach folgender Gleichung:



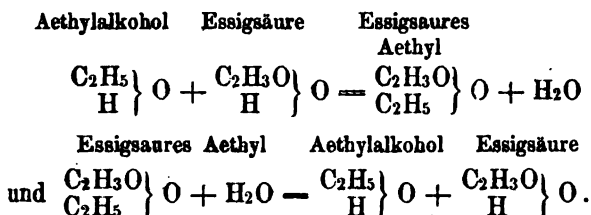
mit Alkohol tritt eine entsprechende Zersetzung ein:



128. Besonders charakteristisch für die Alkohole ist die Neigung ihres Radicals, sich mit einem Säureradical vermittelt des Sauerstoffs zu vereinigen. Treten ein Alkohol und eine Säure zusammen, so wird auf Kosten der zwei Wasserreste.

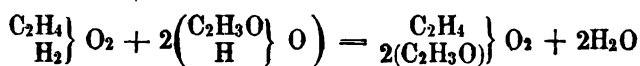
*) Die Aufnahme von Krystallisationswasser kann nicht als Bildung wahrer chemischer Molecüle gelten. Verbindungen dieser Art entsprechen nicht dem Volumgesetze.

von welchen der eine dem Alkohol, der andere der Säure zukommt, Wasser gebildet; der auf diese Weise von den Wasserresten übriggebliebene Sauerstoff verbindet das Alkoholradical mit dem Radical der Säure zu einem besonderen Anhydrid-Molecul, dem sogenannten *zusammengesetzten Aether*. Dieser letztere kann als Product der Substitution des Wasserstoffs des Wasserrestes im Alkohol durch ein Säureradical oder, eben so gut, als Product der Substitution des Wasserstoffs des Wasserrestes in der Säure durch ein Alkoholradical betrachtet werden. Unter geeigneten Umständen reagiren die zusammengesetzten Aether wieder mit Wasser und regeneriren denselben Alkohol und dieselbe Säure, aus denen sie entstanden. Z. B.

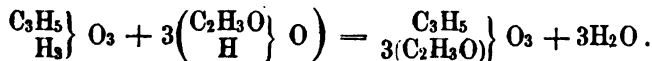


Ist der Alkohol zweiatomig, d. h. enthält er zwei Wasserreste, oder ist er dreiatomig, so kann er auf dieselbe Weise mit zwei oder drei Moleculen einer einbasischen Säure reagiren und zwei oder drei Molecüle Wasser ausscheiden:

Aethylglycol
(zweiat. Alkohol)



Glycerin
(dreiat. Alkohol)



Solche Reactionen gehen im Allgemeinen langsam von statten, doch können sie durch Temperaturerhöhung (in den Grenzen, in denen diese Körper selbst keine Zersetzung erleiden) beschleunigt werden.*) Der Einfluss der Zeit tritt hier als hervorragendes Moment auf (Berthelot), und Zeit und Wärme

*) Gewöhnlich erwärmt man den Alkohol mit der Säure in einer zugeschmolzenen Röhre.

können einander bis zu einem gewissen Grade ersetzen. Die relative Menge der reagirenden Stoffe übt hier auch einen grossen Einfluss: je mehr Alkohol genommen wurde, desto mehr Säure tritt in die Reaction, und umgekehrt, je mehr Säure verwandt worden, desto mehr wird von dem Alkohol ätherificirt, jedoch geht die Reaction nie bis zu Ende, bis zur vollständigen Umwandlung des einen oder des anderen der angewandten Körper; sie hört in einem gewissen Momente auf, in welchem der entstandene zusammengesetzte Aether, die restirenden Säure und Alkohol und das ausgeschiedene Wasser ein System von Körpern bilden, welche sich in einem chemischen Gleichgewicht befinden. Für die gewöhnlichsten einatomigen Alkohole und Säuren bildet das Maximum des entstehenden zusammengesetzten Aethers, wenn *ein* Molecül Säure auf *ein* Molecül Alkohol einwirkte, circa 65—75 Procent derjenigen Quantität Aether, die sich bilden würde, wenn aller Alkohol und alle Säure in Reaction träten. Die entsprechenden Erscheinungen wiederholen sich in umgekehrter Reihenfolge, wenn ein zusammengesetzter Aether der Einwirkung von Wasser unterworfen wird.

Die Fähigkeit der Alkohole, mit Säuren zu reagiren, dient als eines der besten Mittel zur Erkennung der alkoholischen Natur eines Körpers, d. h. um nachzuweisen, ob in demselben mit hydrogenisirten (mit Wasserstoff verbundenen) oder wenigstens mit nicht oxydirten Kohlenstoffatomen vereinigte Wasserreste enthalten sind. Ist aber das Moleculargewicht des Alkohols bekannt, so weist die Quantität der in Reaction getretenen Säuremolecüle (wenn die Säure im Ueberschuss vorhanden war) und die Quantität der sich ausscheidenden Wassermolecüle, die auf *ein* Molecül des reagirenden Alkohols kommt, auf die Quantität der erwähnten Wasserreste (auf die Atomigkeit des alkoholischen Körpers) hin. Wenn z. B. je 62 Gewichtstheile Aethylglycol ($C_2H_6O_2 = 62$ d. h. *ein* Molecül) mit 120 Gwth. Essigsäure ($2C_2H_4O_2 = 2 \times 60 = 120$ d. h. zwei Molecüle) in Reaction treten können, wobei 36 Gwth. Wasser (zwei Molecüle) ausgeschieden werden, so ist Aethylglycol zweiatomig, er enthält zwei alkoholische Wasserreste. Nach der Quantität der in ihnen enthaltenen Wasserreste werden die Alkohole in *ein-*, *zwei-*, *drei-*, *vier-* und *sechsatomige* getheilt; fünfatomige Alkohole sind bis jetzt unbekannt. Ferner sind ausser den gesättigten

Alkoholen, die am meisten erforscht sind, auch noch mehr oder weniger ungesättigte bekannt.

a. Einatomige Alkohole oder Monohydrate der Kohlenwasserstoffradicale.

Isomerie der einatomigen gesättigten Alkohole.

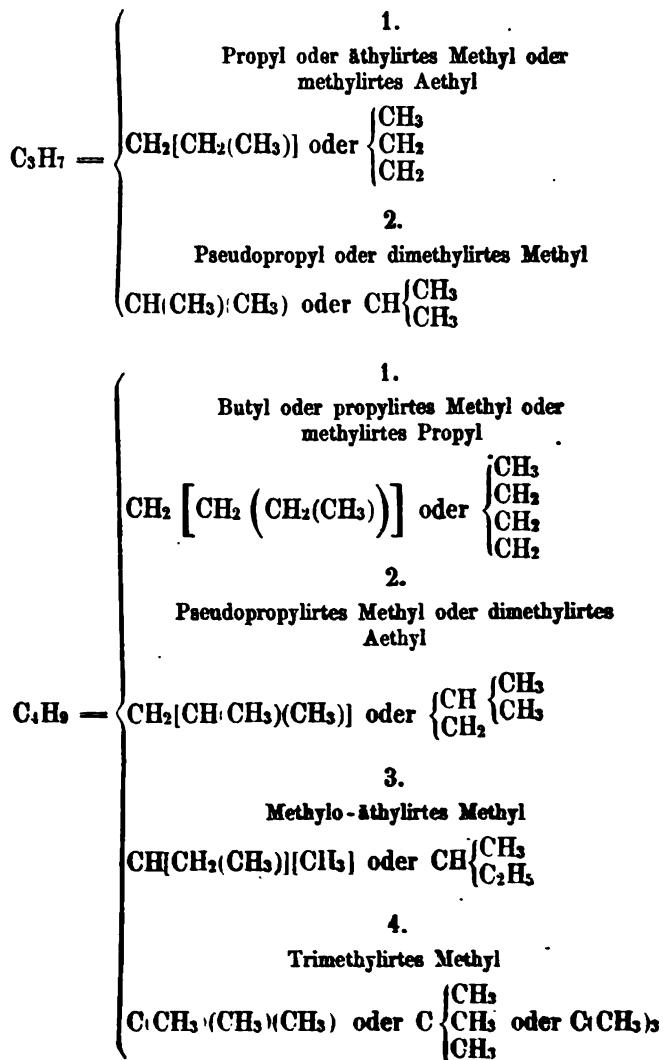
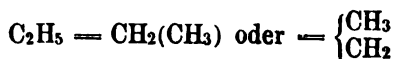
129. Für einatomige gesättigte Alkohole sind einige Isomeriefälle nachgewiesen, die dem Princip der chemischen Structur vollkommen entsprechen, doch ist die Frage noch lange nicht gelöst, ob alle diejenigen Isomere, die auf Grundlage dieses Principis theoretisch möglich erscheinen, auch wirklich bestehen können. Offenbar kann die Isomerie der gesättigten Alkohole nur durch die Isomerie (durch die Verschiedenheit der chemischen Structur) ihrer Radicale, denen bei den einatomigen gesättigten Alkoholen die allgemeine Formel $(C_n H_{2n+1})'$ zukommt, bedingt werden. Die für jedes Radical $(C_n H_{2n+1})'$ theoretisch möglichen Structurfälle können z. B. gefunden werden, wenn man sich vorstellt, dieses Radical sei aus dem einfachsten Homolog, dem Methyl $(CH_3)'$, durch Substitution von ein, zwei oder drei Atomen Wasserstoff durch dasselbe Methyl, dessen Wasserstoff seinerseits wiederum mehr oder weniger durch Methyl substituirt ist, entstanden (vgl. §§ 46 u. 105). Hieraus geht hervor, dass für die beiden einfachsten Alkohole mit den Radicalen *Methyl* $(CH_3)'$ und *Aethyl* (C_2H_5) keine Verschiedenartigkeit chemischer Structur möglich ist, dass für das Radical *Propyl* $(C_3H_7)'$ zwei, für das Radical *Butyl* $(C_4H_9)'$ vier, für das Radical *Amyl* $(C_5H_{11})'$ acht Fälle chemischer Structur stattfinden können u. s. w. (vgl. §§ 44 u. 46). Zugleich kann man, indem man sich der für die Radicale dieser Reihe bestehenden Namen bedient, auch eine rationelle Nomenclatur vieler Isomere zusammenstellen. *)

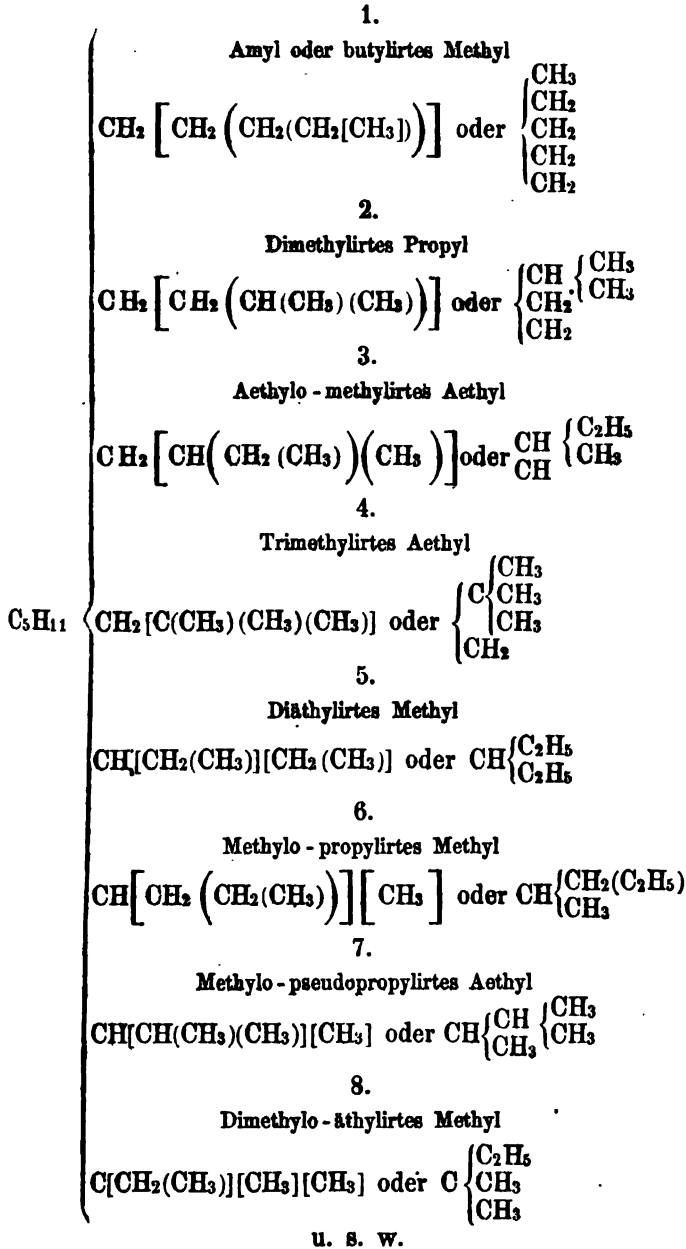
*) Um die Namen der isomeren Alkohole bequemer zu machen und sie abzukürzen, schlägt Kolbe vor, den Methylalkohol *Carbinol* zu nennen und von ihm die anderen Benennungen abzuleiten. Demzufolge heisst der methylirte Methylalkohol: *Methylcarbinol*, der trimethylirte Methylalkohol: *Trimethylcarbinol*, der methyläthylirte Methylalkohol: *Methyläthylcarbinol* u. s. w. Es muss übrigens bemerkt werden, dass die gegenwärtig bestehenden Namen der Alkoholradicale in keinem Falle für die Benennung aller theoretisch-möglichen isomeren Alkohole ausreichen können.

Methyl



Aethyl oder methylirtes Methyl





Die Zahl der theoretisch möglichen Isomere muss, wie man sieht, mit Zunahme des Moleculargewichts sehr rasch wachsen und für die höheren Glieder enorm gross sein.

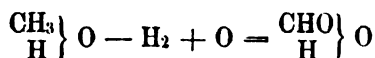
130. Bei einem Blick auf die angeführten Formeln bemerkt man bald, dass in dem einen der beiden isomeren Propyle das Kohlenstoffatom, welches in dem Alkohol den Wasserrest bindet, (der Kohlenstoff desjenigen Methyls, der als der Substitution unterliegend betrachtet wird), direct mit zwei Atomen Wasserstoff vereinigt ist, während dasselbe Kohlenstoffatom in dem anderen Propyl direct nur mit *einem* Atom Wasserstoff zusammenhängt. In den verschiedenen Butylradicalen vereinigt sich dieses Kohlenstoffatom: in den ersten zwei Fällen mit zwei, im dritten mit *einem* Atom Wasserstoff, und in dem letzten ist gar kein direct mit ihm vereinigter Wasserstoff vorhanden, oder, was dasselbe ist, alle Wasserstoffatome des Methyls sind in diesem letzten Falle substituirt. Dieselben drei Fälle wiederholen sich auch bei den isomeren Amylradicalen und müssen in allen höheren Radicalen auftreten. Demzufolge können die Radicale und die dieselben enthaltenden Alkohole eingetheilt werden in: 1. *primäre*, in welchen das mit dem Wasserrest vereinigte Kohlenstoffatom direct mit zwei Atomen Wasserstoff vereinigt ist, oder, mit anderen Worten, welche einen Methylalkohol vorstellen, in dem nur *ein* Atom Wasserstoff substituirt ist; 2. *secundäre*, in welchen dasselbe Kohlenstoffatom direct mit *einem* Atom Wasserstoff vereinigt ist (in denen zwei Atome Wasserstoff des Methyls substituirt sind); und 3. *tertiäre*, in denen gar kein direct mit dem den Wasserrest bindenden Kohlenstoffatom vereinigter Wasserstoff vorhanden ist, (die einen Methylalkohol vorstellen, in dem alle drei Atome Wasserstoff des Radicals substituirt sind). — Offenbar kann keine dieser Bezeichnungen dem ersten Gliede der homologen Reihe, dem Methyl, angepasst werden, da in ihm alle drei Atome Wasserstoff direct mit dem den Wasserrest bindenden Kohlenstoffatom vereinigt sind; für das zweite Glied, Aethyl, kann nur ein primärer Fall existiren; für das dritte Glied gibt es schon einen primären und einen secundären Fall, Propyl und Pseudopropyl, der *tertiäre* aber fehlt, während von dem vierten Gliede, dem Butyl, an alle drei Fälle möglich scheinen.

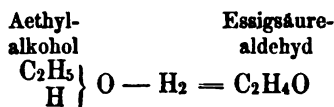
Alkohol wurde anfangs eigentlich der Körper $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ genannt, welcher jetzt Aethylalkohol heisst. Daher können diejenigen primären Alkohole, deren Radicale die chemische Structur $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ (\text{CH}_2)_n \end{array} \right.$ besitzen und, ähnlich dem Aethyl, durch Substitution von *einem* Atom Wasserstoff im Methyl durch das unmittelbar niedrigere Radical von entsprechender Structur entstanden gedacht werden können, *normale* Alkohole heissen, während alle ihre Isomere mit dem Namen *Pseudoalkohole* belegt werden können. Dass in dem Radical des Aethylalkohols wirklich das unmittelbar niedrigere homologe Radical (Methyl) enthalten ist, wird durch Thatfachen bewiesen. In der That geht dieser Alkohol durch einfache Substitution leicht in eine Säure (Essigsäure) über, und dass in dieser das unmittelbar niedrigere Alkoholradical, Methyl, vorhanden ist, unterliegt keinem Zweifel.

131. Obgleich die oben besprochenen Hauptcharactere der Alkohole, die besonders durch das Vorhandensein von Wasserresten bedingt werden, sowohl den primären als auch den secundären und tertiären Alkoholen zukommen, so characterisirt doch eine Umwandlung, die früher als Kennzeichen wenigstens aller einatomigen Alkohole betrachtet wurde, wie sich jetzt herausgestellt hat, allein die primären Alkohole. Diese Umwandlung geschieht bei der Oxydation und besteht darin, dass die Alkohole anfangs zwei Atome Wasserstoff verlieren, wodurch sie sogenannte Aldehyde bilden, und bei weiterer Oxydation ein Atom Sauerstoff aufnehmen und in Säuren (Körper, die ähnlich den Alkoholen einen Wasserrest enthalten, in deren Radical aber ein Atom Sauerstoff auftritt) übergehen. Der einfachste, der Methylalkohol, ist jedoch zur Bildung eines Aldehyds unfähig. Die Säure erscheint beim Vergleich mit dem entsprechenden Alkohol als Substitutionsproduct von 2H durch O in dem Alkoholradical. Z. B.

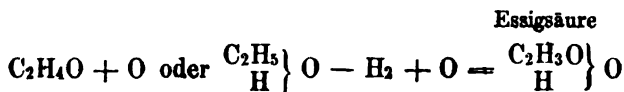
Methyl-
alkohol

Ameisen-
säure





Essigsäure-
aldehyd



Vergleicht man die chemische Structur des Aethylalkohols und der Essigsäure:

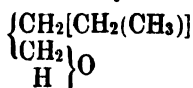


so sieht man, dass bei Bildung der Säure durch Sauerstoff diejenigen zwei Atome Wasserstoff substituiert werden, welche mit dem den Wasserrest bindenden Kohlenstoff vereinigt waren, d. h.

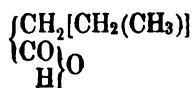
dass die Gruppe $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ in $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ übergeht. Da zu einem solchen

Uebergange in Aldehyde und Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt mit den Alkoholen ohne Zweifel alle primären Alkohole fähig sind, so muss einem jeden der isomeren primären Alkohole eine besondere Säure entsprechen, und diese aus isomeren Alkoholen entstandenen Säuren sind unter einander isomer.*) Z. B.

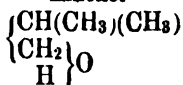
Normaler Butylalkohol



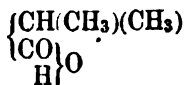
Normale Buttersäure



Primärer Pseudobutyl-
(dimethylirter Aethyl-
Alkohol



Iso- oder Pseudobutter-
säure (vgl. § 170)



Was die secundären Alkohole anbelangt, so sind sie zu einer Substitution des Wasserstoffs durch Sauerstoff (zu einem Uebergange in Säuren) unfähig, doch können sie durch

*) Dieses in der russischen Originalausgabe als Vermuthung ausgesprochen ist nun, wie bekannt, thatsächlich bewiesen.

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

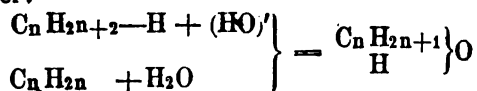
Oxydation zwei Atome Wasserstoff verlieren und hierbei in sogenannte *Ketone*, den Aldehyden verwandte Körper, übergehen, die aber keinen Sauerstoff direct ohne Spaltung aufnehmen und nicht in Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt übergehen können, sondern bei der Oxydation in Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalt zerfallen. Der Pseudopropylalkohol giebt auf diese Weise Essigsäureketon oder *Aceton* (Kolbe, Friedel, Berthelot).

Die tertiären Alkohole liefern bei der Oxydation gar keine Körper von demselben Kohlenstoffgehalt wie der des Alkohols selbst, sondern zerfallen direct in einatomige gesättigte Säuren von einfacherer Zusammensetzung (Butlerow).

Für die primären Alkohole giebt es also ohne Zersetzung des Moleculs zwei Oxydationsphasen, den Uebergang in Aldehyd und in Säure; für die secundären Alkohole eine Phase, den Uebergang in Keton; bei den tertiären Alkoholen findet eine Oxydation ohne Zersetzung gar nicht statt. Zwischen der Zusammensetzung und Structur der tertiären Alkohole und der Natur der durch Oxydation derselben entstandenen Säuren besteht, wie es scheint, ein regelmässiger, aber noch nicht näher erklärter Zusammenhang.

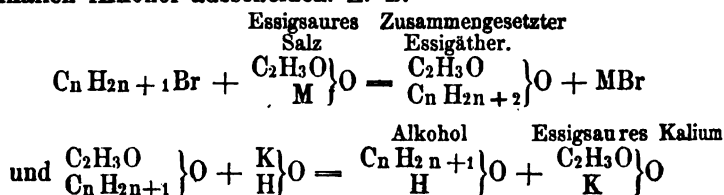
Allgemeine Entstehungsweisen der einatomigen gesättigten Alkohole.

132. Die in theoretischer Beziehung einfachste Entstehungsweise der gesättigten Alkohole, welche es möglich macht, viele von ihnen synthetisch aus den Elementen zu bereiten, ist die Gewinnung derselben aus gesättigten Kohlenwasserstoffen beim Substituiren von Wasserstoff durch einen Wasserrest, und aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n}$ durch Hinzufügung von Wasser:



Jedoch kann weder die eine noch die andere Umwandlung direct bewerkstelligt werden: beide werden, durch direct aus den Kohlenwasserstoffen entstandene Verbindungen, welche durch neue Umwandlungen in Alkohole übergehen, vermittelt. So können die gesättigten Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ bei Einwirkung von Chlor und Brom einfach gechlorte $C_n H_{2n+1} Cl$ und einfachgebromte $C_n H_{2n+1} Br$ Derivate geben, die bei einer

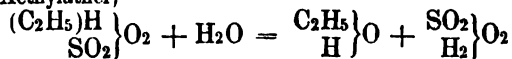
doppelten Zersetzung mit Salzen verschiedener Säuren zusammengesetzte Aether liefern, die ihrerseits bei Einwirkung von Alkalien Alkohol ausscheiden. Z. B.



Auf diese Weise sind aus Sumpfgas der einfachste gesättigte Alkohol — Methylalkohol $\left. \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ (Berthelot) — und aus den verschiedenen gesättigten Kohlenwasserstoffen, auch aus denen, die sich im amerikanischen Steinöl finden, viele höhere Alkohole (Pelouze, Cahours und Schorlemmer) erhalten worden.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n \text{H}_{2n}$ vereinigen sich mehr oder weniger leicht mit Haloïdwasserstoffsäure, Schwefelsäure und mit Unterchlorigsäure. Die im ersteren Fall entstehenden einatomigen Haloïdderivate gehen auf die oben beschriebene Weise in Alkohole über; aus den schwefelsauren Verbindungen des Aethylens und Propylens erhält man die Alkohole durch einfaches Destilliren mit Wasser; z. B.

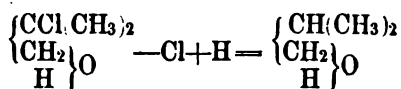
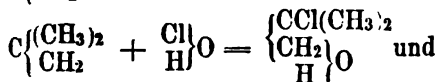
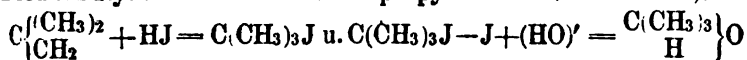
Aethylschwefelsäure
(zusammengesetzter
saurer schwefelsaurer
Aethyläther)



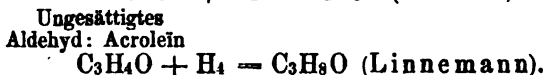
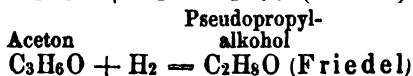
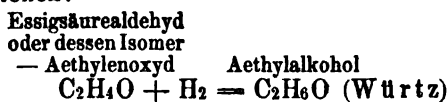
Aus den Chlorhydrinen, welche durch Addition des Chloratoms und des Wasserrests der Unterchlorigsäure zu den Kohlenwasserstoffen gebildet werden, erhält man andererseits Alkohole, indem man das Chlor durch nascirenden Wasserstoff substituirt. Die Natur des entstehenden Alkohols hängt, wie schon oben erwähnt, von der Natur des Kohlenwasserstoffs und von der Umwandlungsart ab. So entsteht vermittelst Addition von Jodwasserstoff zum Amylen, welches durch Einwirkung von Chlorzink auf gewöhnlichen (Gährungs-) Amylalkohol bereitet ist, ein mit dem (primären) Gährungsamylalkohol isomerer secundärer Pseudoamylalkohol, das sogenannte Amylenhydrat (Würtz).

Aus Aethylen, bei Mitwirkung von Schwefelsäure, wird der normale (der einzig mögliche, s. oben) Aethylalkohol, aus Propylen der (secundäre) Pseudopropylalkohol (Berthelot) erhalten.

Das Butylen, welches aus dem Erythrit erhalten wird, giebt durch Addition von Jodwasserstoff und weitere Verwandlungen den secundären Butylalkohol (Butylenhydrat) (de Luy-nes), während das Butylen $C\left\{\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right.$ bei denselben Metamorphosen den tertiären Pseudobutylalkohol liefert. Addirt man aber zu dem letzteren Butylen Unterchlorigsäure, so erhält man durch Reduction des entstandenen Chlorhydrins den primären Pseudobutylalkohol oder Pseudopropylcarbinol (Butlerow).

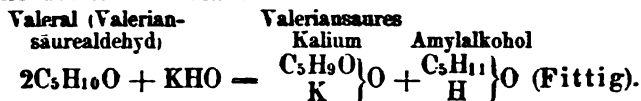


Durch eine der Oxydation der primären Alkohole zu Aldehyden und der secundären Pseudoalkohole zu Ketonen entgegengesetzte Umwandlung können aus diesen Körpern Alkohole erhalten werden, wenn man auf jene nascirenden Wasserstoff (bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser (Würtz), oder von Zink mit Ammoniak (Lorin)) einwirken lässt. Durch dieselbe Reaction können die gesättigten Alkohole aus den, mit den Aldehyden isomeren Oxyden einiger Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ oder auch, nach der Entstehung des Pseudopropylalkohols zu urtheilen, aus ungesättigten Aldehyden und Alkoholen entstehen:

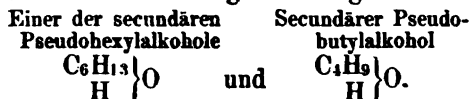


Diese letztere Reaction kann auch bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure vor sich gehen.

Ein besonderer Reductionsprocess kann bei Einwirkung von Alkali auf ein Aldehyd stattfinden; ein Molecül des Aldehyds verwandelt sich in das Salz der entsprechenden Säure, und ein anderes Molecül wird zugleich auf Kosten der Bestandtheile des Alkali zum Alkohol reducirt:



Ferner macht die Umwandlung der vielatomigen gesättigten Alkohole in Monojodderivate gesättigter Kohlenwasserstoffe (durch Jodwasserstoffsäure, § 119) es ebenfalls möglich, aus vielatomigen Alkoholen einatomige zu erhalten. Aus dem sechsatomigen Alkohole Mannit $\text{C}_6\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_6 \\ \text{O}_6 \end{array} \right\}$ und dem vieratomigen Erythrit $\text{C}_4\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{O}_4 \end{array} \right\}$ sind auf diese Weise Pseudoalkohole von gleichem Kohlenstoffgehalt dargestellt worden:



Auf dieselbe Weise kann man von dem dreiatomigen Glycerin $\text{C}_3\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{O}_3 \end{array} \right\}$ zum Pseudopropylalkohol, und von dem Aethylglycol zum Aethylalkohol übergehen*). Auch durch reine Reactionen ist es möglich, von den einfacheren Alkoholen zu den complicirteren überzugehen. Hierher gehört das directe Ersetzen des Haloids im Haloidderivate eines Alkohols durch Alkoholradicale, mittelst der Einwirkung der zinkorganischen Verbindungen dieser letzteren. So erhält man durch doppelte Zer-

*) Was an dieser Stelle im Originalwerke als Text stand und nun durch die Beschreibung neuentdeckter Thatsachen ersetzt werden muss, mag hier als Anmerkung angeführt werden:

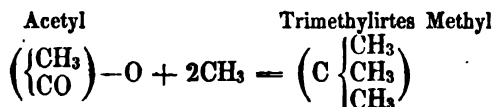
„Ausserdem wird man, wenn man den Wasserstoff anfangs durch ein Haloid, dann, bei Einwirkung z. B. von Zinkmethyl (CH_3Zn oder Zinkäthyl ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Zn}$), durch ein Alkoholradical substituirt, wahrscheinlich auf synthetischem Wege Radicale höherer Alkohole oder Pseudoalkohole darstellen können. Das auf diese Weise aus gechlortem Aethyläther durch Substitution von Chlor durch Aethyl erhaltene Product (Lieben und Bauer) stellt wahrscheinlich den Aether eines der Butylalkohole vor, und durch dieselbe Substitution in dem sogenannten zweifachgechlorten Aether wird wahrscheinlich der Aether eines der Pseudohexylalkohole entstehen.“

setzung von Jodhydrin $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{J} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ (monojodirtem Aethylalkohol) mit Zinkmethyl und Zinkäthyl: Alkohole $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ und $\left. \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, welche secundäre Pseudopropyl- und Pseudobutylalkohole sind (Ossokin und Butlerow). Ebenso wird bei Einwirkung von Zinkäthyl auf das gechlorte Derivat des Aethyläthers $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}$ entweder ein Atom oder beide Atome Chlor desselben gegen Aethyl ausgetauscht, und durch weitere Verwandlungen (Einwirkung von HJ, wobei in dem, bei dem ersten Substitutionsstadium entstehenden chlorhaltigen Product, Chlor durch Wasserstoff ersetzt wird) geht man zuerst zu den Jodanhydriden $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ und $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$ und dann zu den Alkoholen $\left. \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ und $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ über (Lieben).

Unter den verschiedenen Pseudoalkoholen, die noch nicht hinreichend erforscht sind, um über ihre chemische Structur urtheilen zu können, finden sich vielleicht auch tertiäre Alkohole; die bestimmt tertiären Alkohole jedoch werden durch eine eigenthümliche synthetische Reaction erhalten*), und zwar: der tertiäre Pseudobutylalkohol (trimethylirter Methylalkohol, Trimethylcarbinol) entsteht bei vorsichtigem Zusetzen von Chloracetyl (Chloranhydrid der Essigsäure) zu stark abgekühltem

Zinkmethyl (Butlerow). Das Radical dieses Alkohols $\text{C} \left\{ \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right.$

bildet sich hier, indem das Sauerstoffatom des Acetyls ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}'$, des Radicals der Essigsäure, durch eine äquivalente Menge Methyl — 2CH_3 — substituirt wird:



Die Mischung geht anfangs allmählig in eine besonders complicirte,

*) Das Butylen, welches sich beim Durchleiten der Dämpfe von gewöhnlichem Amylalkohol durch glühende Röhren bildet, besitzt die Structur $\text{C} \left\{ \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \right.$ (Butlerow), und dieses Butylen kann, wie oben gezeigt, in Trimethylcarbinol verwandelt werden. (Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

krystallinische Verbindung über*), aus der sich bei Einwirkung von Wasser der tertiäre Pseudobutylalkohol ausscheidet. Lässt man die Chloranhydride verschiedener, der Essigsäure homologer Säuren einwirken, oder wendet man statt Zinkmethyl Zinkäthyl an u. s. w.; so kann man auf diesem Wege andere complicirtere tertiäre Alkohole darstellen.

Die Bildung der secundären Alkohole aus den Ketonen, und der tertiären auf die eben beschriebene Weise macht es möglich, über die chemische Structur dieser Alkohole zu urtheilen. Es ist bekannt, dass Aceton zweimal Methyl enthält,

und dass ihm die rationelle Formel $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ zukommt; bekannt

ist ebenfalls, dass in der Essigsäure Methyl enthalten ist, und

dass ihre Structur durch die rationelle Formel $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ ausge-

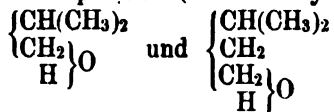
drückt wird. Der Uebergang des Aceton's in Pseudopropylalkohol geschieht, indem der Sauerstoff durch einen Wasserrest und ein Atom Wasserstoff ersetzt wird, die sich beide an Kohlenstoff anlagern; einer solchen Anlagerung unterliegt aber ohne Zweifel dasjenige Kohlenstoffatom, von dem sich der Sauerstoff getrennt hat, da die Affinität der andern Kohlenstoffatome vollständig gesättigt ist, und daher ist es klar, dass der ent-

standene Alkohol die Formel $\left[\begin{matrix} \text{CH} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right] \text{O}$ haben muss.

Ebenso ist einleuchtend, dass bei Substitution von O durch $2(\text{CH}_3)$ in dem Essigsäureradical $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$, das schon Methyl (CH_3) enthält, ein Radical entstehen muss, das dreimal die Gruppe (CH_3) in sich fasst und die chemische Structur $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]'$ hat. Die Annahme dieser und anderer analogen Formeln wird ausserdem durch das Verhalten der tertiären Alkohole bei der Oxydation vollkommen bestätigt.

*) Diese Verbindung enthält die Elemente von 2 Mol. Zinkmethyl und 1 Mol. Chloracetyl. Eine ähnliche krystallinische Verbindung wird auch bei Einwirkung von Chlorpropionyl auf Zinkmethyl erhalten (Popoff); die Mischungen aus andern bis jetzt dazu angewandten Haloäthylenen von Säuren mit Zinkmethyl oder Zinkäthyl gehen allmählig in zähe Massen über, nicht krystallisiren, aber mit Wasser tertiäre Alkohole liefern.

133. In den beschriebenen Fällen, in welchen sich einatomige gesättigte Alkohole bilden, kann man Schritt für Schritt die Umwandlungen verfolgen, als deren Endresultat der Alkohol auftritt. Doch bestehen ausser diesen sozusagen, rationellen Fällen noch andere zur Darstellung von Alkoholen, die in wissenschaftlicher Beziehung weniger interessant, dagegen für die Praxis von grosser Wichtigkeit sind. So tritt der Methylalkohol unter dem Namen *Holzgeist* als beständiges Product der trockenen Destillation des Holzes und verwandter Substanzen auf und wird im Grossen nur auf diese Weise gewonnen; Oenanthyl- oder Heptylalkohol (oder vielleicht Pseudoalkohol) ist aus Ricinusöl durch Erwärmen mit Aetzkali gewonnen worden; eine gewöhnliche und ergiebige Quelle zur Gewinnung des Aethylalkohols bietet die geistige Gärung, eine besondere complicirte Umwandlung (s. unten § 155), der die Lösungen einiger Alkohole von höherer Atomigkeit (zuckerartige Substanzen) unter dem Einfluss des Lebensprocesses niederer Organismen (Ferment, Hefe) unterliegen. Neben dem Aethylalkohol bilden sich bei der geistigen Gärung, wenn auch in viel geringerer Menge, Propylalkohol, Butyl-, Amyl-, Caproyl- oder Hexyl-, und nach einigen Angaben sogar auch Heptylalkohol. — Diese Gärungsalkohole scheinen fast immer primär zu sein, normal sind sie aber doch kaum, wenigstens soll die Structur des gewöhnlichen Gärungsbutyl- und Gärungsamylalkohols folgenden Formeln entsprechen (Erlenmeyer):



Neben dem gewöhnlichen Gärungsbutylalkohol scheint auch zuweilen das Trimethylcarbinol (tertiärer Pseudobutylalkohol) als Gärungsproduct vorzukommen (Butlerow).

Häufig sind in verschiedenen pflanzlichen oder thierischen Producten Radicale dieser oder jener Alkohole in fertigem Zustande enthalten; diese Radicale sind im Molecul vermittelt Sauerstoff (in zusammengesetzten Aetherarten) oder Stickstoff (in Aminen und Amiden) gebunden, und können leicht durch einfache Umwandlungen in Form von Alkoholen ausgeschieden werden. Das flüchtige Oel von *Gaultheria procumbens* stellt z. B. den Methyläther der Salicylsäure vor, das *Sperma Ceti*

enthält den Cetyläther (Cetyl = $(C_{16}H_{33})'$) der Palmitinsäure, in dem sogenannten chinesischen Wachs (pflanzlichen Ursprungs) ist der Ceryläther (Ceryl = $(C_{27}H_{55})'$) der Cerotinsäure und in dem Bienenwachs der Myricyläther (Myricyl, das complicirteste Radical der gesättigten Alkohole, = $(C_{30}H_{61})'$) der Palmitinsäure enthalten; ferner enthalten z. B. Kreatin und Kreatinin, die in den Muskeln, im Urin u. s. w. vorkommen, sowie Coffein oder Thein, die im Thee und Kaffee enthalten sind, das Radical Methyl, vermittelst Stickstoff mit andern Gruppen vereinigt u. s. w.

Physikalische Eigenschaften der einatomigen gesättigten Alkohole.

134. Das Aeussere oder überhaupt die physikalischen Eigenschaften der gewöhnlichen (primären) Alkohole ändern sich allmählig und regelmässig mit Zunahme des Moleculargewichts. Die niederen Alkohole sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die mittleren haben eine mehr oder weniger öartige Consistenz, und die höheren (Cetyl-, Ceryl-, Myricylalkohol) erscheinen als krystallinische, weisse, fettig anzufühlende, ziemlich leicht zu einer öligen Flüssigkeit schmelzbare Körper. Der Siedepunct derselben steigt für jeden um CH_2 complicirteren etwa um 19° , und eine solche Temperaturerhöhung beraubt die Alkohole höherer Complication der Fähigkeit, unter gewöhnlichem Atmosphärendruck unzersetzt überzudestilliren: Ceryl- und Myricylalkohol verdampfen beim Erwärmen nur theilweise, ein anderer Theil zerfällt in Wasser und Kohlenwasserstoff (Ceroten $C_{27}H_{54}$, Melen $C_{30}H_{60}$, s. § 109). —

Die secundären und tertiären Alkohole sind noch zu wenig bekannt, um von den regelmässigen Beziehungen ihrer physikalischen Eigenschaften im Allgemeinen sprechen zu können. doch muss man, nach den bis jetzt bekannten Thatsachen zu urtheilen, voraussetzen, dass der Siedepunct der secundären und tertiären Alkohole gewöhnlich, und zuweilen sogar beträchtlich, niedriger liegt, als der Siedepunct der primären Alkohole von gleichem Kohlenstoffgehalt; die secundären Pseudopropyl-, Pseudobutyl- und Pseudoamylalkohole besitzen einen niedrigeren Siedepunct als die entsprechenden primären Alkohole, der Siedepunct des tertiären Pseudobutylalkohols ist sogar annähernd derselbe wie der des secundären Pseudopropylalkohols.

Ebenso regelmässig scheint für die meisten Alkohole das spezifische Volum (vgl. § 86) und für die starren der Schmelzpunkt zu wachsen.*) Die niederen Alkohole können mit Wasser in jedem Verhältniss gemischt werden, die mittleren sind darin nur bis zu einem gewissen Grade löslich und zwar um so weniger, je grösser ihr Moleculargewicht ist, und die höheren Alkohole sind im Wasser ganz unlöslich, lösen sich aber in den niederen Alkoholen. Die in Wasser löslichen Alkohole haben einen brennenden Geschmack. Der Geruch der niederen Alkohole ist für zwei nebeneinander stehende Glieder der homologen Reihe ähnlich, ändert sich jedoch für hinreichend weit von einander entfernte Homologe dermassen, dass er nur wenig ähnlich erscheint. Den Geruch der niederen Alkohole mag der Weingeist oder Aethylalkohol (*Alkohol* im engeren Sinne) repräsentiren**); dieser geistige Geruch erscheint bei dem niederen Methylalkohol etwas durchdringender, und geht bei den höheren primären Homologen mehr und mehr in den eigenthümlichen, ebenfalls geistigen, Husten erregenden Geruch des Amylalkohols über. Die höchsten Alkohole endlich sind ganz geruchlose Körper.***) Die niederen Alkohole brennen auch ohne, die höheren nur mit einem Dochte; die blaue Flamme der ersteren leuchtet (unter dem gewöhnlichen Luftdrucke) fast gar nicht, je grösser jedoch das Moleculargewicht eines Alkohols, oder mit andern Worten, je grösser in ihm der relative Kohlenstoffgehalt, desto heller und leuchtender ist seine Flamme. — Die flüssigen Alkohole dienen als gute Lösungsmittel für viele kohlenstoffreiche; in Wasser wenig oder gar nicht lösliche organische Körper; in vielen Körpern können sie das Krystallisationswasser vertreten und bedingen somit wie dieses letztere

*) Die einfacheren Alkohole können im Allgemeinen entweder gar nicht oder nur äusserst schwer durch Kälte zum Erstarren gebracht werden. — Eine bemerkenswerthe Ausnahme bietet jedoch das im reinen Zustande schon über +20° krystallisirende Trimethylcarbinol.

(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

***) Nach der Angabe von Mendelejeff wird der Geruch des Weingeists bei fortgesetzter Reinigung immer schwächer und schwächer, so dass man vermuthen kann, der vollkommen gereinigte Aethylalkohol habe gar keinen Geruch.

(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

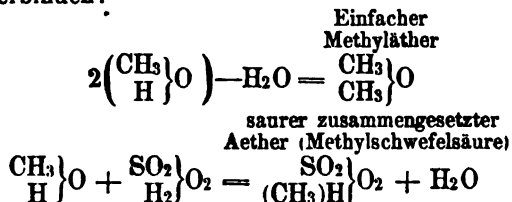
***) Der Geruch aller bis jetzt untersuchten gesättigten tertiären Alkohole ist sehr ähnlich: geistig und zugleich kampherartig.

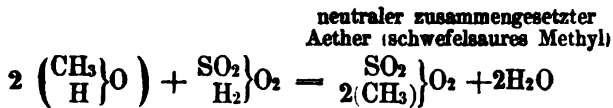
zuweilen die Krystallisation. Unlöslich in Alkoholen ist ein grosser Theil der Sauerstoffsalze.

Die wichtigsten gesättigten einatomigen Alkohole.

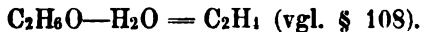
135. Die einatomigen Alkohole bilden unter den Kohlenstoffverbindungen eine der wichtigsten und am besten erforschten Gruppen, und von ihren Namen werden die Benennungen vieler anderer Verbindungen, mit denen sie durch ihre Umwandlungen verbunden sind (mit denen sie eine genetische Reihe bilden, s. § 71), abgeleitet. Eine genauere Bekanntheit mit jedem einzelnen dieser Alkohole wird daher besonders interessant.

Methylalkohol oder *Holzgeist* CH_4O hat bei 0° ein spezifisches Gewicht von 0,8142, siedet bei 60° — $66,5^\circ$, und bietet die Eigenthümlichkeit, dass der Siedepunct sehr bedeutend von verschiedenen Nebenumständen, der Natur des Gefässes, der Form desselben u. a. abhängt. Das Sieden des Holzgeistes geht ungleichmässig vor sich: es geschieht gewöhnlich ruckweise und ist von Stössen begleitet. Mischt man Methylalkohol mit Wasser, so tritt eine Volumverminderung ein. Mit Baryt, Chlorecalcium giebt dieser Alkohol krystallinische Verbindungen, in denen er als *Krystallisationsalkohol* auftritt. — Kalium, Natrium wirken leicht auf Methylalkohol und bilden, indem sie den Wasserstoff des Wassers substituiren, krystallinische Alkoholate; überhaupt kann der Methylalkohol leicht Umwandlungen unterworfen, z. B. zu Ameisensäure oxydirt werden (ohne Bildung eines Aldehyds), und diese Oxydation geht ohne Schwierigkeit unter dem Einfluss aller oxydiren Reagentien, sogar unter dem Einfluss von freiem Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwamm vor sich. — Schwefelsäure kann, je nach ihrer relativen Menge und Temperatur, dem Methylalkohol entweder Wasser entziehen und (einfachen) Methyläther bilden, oder sich mit ihm zu zusammengesetzten Aethern verbinden:





Aethylalkohol oder *Weingeist* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ hat bei 0° ein specifisches Gewicht von 0,8095, siedet unter dem normalen Druck von 760^{mm} bei $78,4^\circ$. — Bei den niedrigsten Temperaturen (circa -100°) wird er dickflüssig, erstarrt aber nicht. Das Mischen desselben mit Wasser ist von einer Temperaturerhöhung und Volumverminderung begleitet, welche letztere ungefähr bei dem Verhältnisse $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ ihr Maximum erreicht. Wie der Methylalkohol, so kann auch der Weingeist häufig als Krystallisationsalkohol auftreten. Er kann ebenfalls leicht Umwandlungen unterworfen und durch Oxydation, unter andern, in Essigsäurealdehyd (oder schlechtweg Aldehyd) und Essigsäure verwandelt werden. Das Oxydiren desselben durch den Sauerstoff der Luft geschieht besonders leicht unter Mitwirkung niederer pflanzlicher Organismen, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit entwickeln, wenn man eine Mischung von Weingeist, Wasser und der zur Ernährung dieser Organismen erforderlichen stickstoffhaltigen, und phosphorsauren Verbindungen der Einwirkung der Luft aussetzt (Pasteur). Eine solche Umwandlung bildet die sogenannte Essiggärung. Bei Einwirkung von Salpetersäure können aus Aethylalkohol durch allmähliche Oxydation *Glyoxal* (ein Körper, der als Aldehyd der zweibasischen Oxalsäure betrachtet werden kann), *Glycol*-, *Glyoxyl*- und *Oxalsäure* entstehen. — Chlor giebt mit Aethylalkohol, indem es Wasserstoff ausscheidet und dafür eintritt, ausser andern Nebenproducten *dreifachgechlortes Aldehyd* oder *Chloral* $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$. — Schwefelsäure wirkt auf Weingeist ebenso wie auf Methylalkohol und kann ausserdem noch Aethylen geben:



Der normale *Propylalkohol* $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ soll unter den Producten der Gärung auftreten. Er muss bei circa 96° siedend und in Wasser, jedoch nicht in allen Verhältnissen, löslich sein (Chance). *Pseudopropylalkohol* (secundärer) wird, wie oben bemerkt, aus Propylen, Glycerin, Aceton und Acrolein erhalten. Der Pseudopropylalkohol siedet bei circa 85° (Friedel), kann mit Wasser in jedem Verhältniss gemischt werden und besitzt die Fähigkeit, sich in einer wässrigen Lösung von Chlorcalcium

beim Erwärmen weniger zu lösen, als bei gewöhnlicher Temperatur.

Normaler Butylalkohol $C_4H_{10}O$ scheint bis jetzt nur durch doppelte Zersetzungen des einfach gechlorten Diäthyls $\begin{cases} C_2H_5 \\ CH_2 \\ CH_2Cl \end{cases}$ erhalten zu sein (Schöyen). Durch Oxydation soll er gewöhnliche (Gährungs-) Buttersäure liefern. Seine übrigen Eigenschaften sind fast ganz unbekannt.

Der in den Gährungsproducten vorkommende Butylalkohol (Wurtz) soll nach Erlenmeyer primärer Pseudobutylalkohol (Pseudopropylcarbinol) sein. Derselbe Alkohol bildet sich auch aus dem Chlorhydrin, welches durch Addition von Unterchlorigsäure zu dem Butylen $C \begin{cases} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{cases}$ (s. § 132) entsteht. Er siedet bei 107° — 109° . Sein specifisches Gewicht bei $18,5^{\circ}$ ist 0,8032. Zur Lösung bedarf er $10\frac{1}{2}$ Theile Wasser bei 18° . Bei Oxydation giebt er Isobuttersäurealdehyd $C_4H_8O = \begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ CHO \end{cases}$ und Isobuttersäure $C_4H_8O_2 = \begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ CO \\ \cdot H \end{cases} O$ (Butlerow).

Der secundäre *Pseudobutylalkohol*, (Butylenhydrat, Methyläthylcarbinol), der bei circa 97° kocht, wird aus der Jodverbindung C_4H_9J , die durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf *Erythrit* $C_4H_6 \begin{cases} \\ H_4 \end{cases} O_4$ bereitet wird (de Luynes), und auch synthetisch aus dem Aethylenjodhydrin und Zinkäthyl (Ossoikin und Butlerow) oder aus dem gechlorten Aethyläther und Zinkäthyl (Lieben) erhalten. Dieser Pseudobutylalkohol und seine Derivate zeichnen sich, gleich dem tertiären Pseudobutylalkohol, durch die Leichtigkeit aus, mit der sie Butylen bilden. Dieses aus dem secundären Butylalkohol entstehende Butylen stellt namentlich diejenige Varietät vor, welche durch Addition von HJ und weitere Verwandlungen wieder in secundären Butylalkohol übergeht. — Der tertiäre *Pseudobutylalkohol* (Trimethylcarbinol), dessen Entstehungsweisen und Vorkommen unter den Gährungsproducten oben erwähnt wurden, hat einen charakteristischen geistigen und zugleich campherartigen Geruch. Er stellt eine dickliche Flüssigkeit von öfliger Consistenz vor und besitzt in ganz wasserfreiem Zustande die Eigenthümlich-

keit, schon bei einer Temperatur von $+20^{\circ}$ bis $+25^{\circ}$ zu schönen Krystallen zu erstarren; enthält er aber auch nur eine sehr geringe Beimengung von Wasser, so bleibt er selbst noch bei 0° flüssig. Er siedet bei circa 82° ; hält hartnäckig Wasser zurück, so dass es ungemein schwer ist, die letzten Spuren desselben auszuschneiden. Die Neigung des Trimethylcarbinols, die ihm entsprechende Butylenvarietät $C \begin{Bmatrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{Bmatrix}$ zu liefern, ist sehr bedeutend. Bei der Oxydation liefert das Trimethylcarbinol Essig- und Propionsäure.



(Erlenmeyer) bildet den Hauptbestandtheil des Fuselöls (besonders des Fuselöls der Kartoffeln). Auf den Gährungsamylalkohol bezieht sich jene interessante Beobachtung (Pasteur), dass es zwei Varietäten desselben giebt, von denen eine die Polarisationsebene nach links dreht, während die andere sich gegen den polarisirten Lichtstrahl indifferent verhält; ein Gemenge dieser beiden optisch verschiedenen Modificationen befindet sich zuweilen in dem käuflichen Amylalkohol. Ob diese beiden Modificationen sich von einander durch ihre chemische Structur unterscheiden oder nur einen Fall rein *physikalischer Isomerie* darstellen, ist noch unentschieden. Zwischen den beiden optisch verschiedenen Amylalkoholen bestehen übrigens auch feine chemische Unterschiede; so z. B. ist das aus optisch unwirksamen Alkohol erhaltene amylschwefelsaure Barium

$2(C_5H_{11})Ba'' \begin{Bmatrix} 2SO_2 \\ \end{Bmatrix} O_4$ weit leichter löslich, als das aus links drehendem Alkohol bereitete. Diese optische Verschiedenheit der beiden Amylalkohole ist auch in vielen ihrer Derivate zu bemerken. — Amylalkohol siedet bei circa 132° , durch Oxydation geht er in *Valeraldehyd* und *Valeriansäure* über. Mit Chlorzink bildet er, unter Wasserverlust, Amylen C_5H_{10} , dessen Polymere *Diamylen* $C_{10}H_{20}$, *Triamylen* $C_{15}H_{30}$ und verschiedene andere ungesättigte $C_n H_{2n}$ und gesättigte $C_n H_{2n+2}$ Kohlenwasserstoffe (Würtz). — Von den secundären Pseudoamylalkoholen ist bis jetzt nur einer, das sogenannte *Amylenhydrat*, bekannt, welches aus dem, durch directe Vereinigung

von Amylen mit Jodwasserstoffsäure bereiteten Körper $C_5H_{11}J$ (Amylenjodhydrat) erhalten wird. (Wurtz). Aus der Jodverbindung wird dieser Alkohol durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd erhalten. Wie es scheint, ist dieser secundäre Alkohol Methylpropylcarbinol (Kolbe) oder Methylpseudopropylcarbinol (Markownikoff). Beim Oxydiren von Amylenhydrat bildet sich weder Valeral noch Valeriansäure, sondern es entsteht als Hauptproduct ein besonderes Keton $C_6H_{10}O =$

$\left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ CO \\ CH_3 \end{array} \right.$ (Kolbe). Amylenhydrat besitzt einen von dem des

Amylalkohols verschiedenen Geruch und siedet bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur: circa 108° . Bei den meisten Reactionen äussert es, ähnlich den secundären und tertiären Pseudobutylalkoholen, eine Neigung, Amylen auszuscheiden; bei Einwirkung von Schwefelsäure jedoch giebt es, unter Wasserverlust, hauptsächlich Polymere des Amylens: Diamylen, Triamylen. Den tertiären Pseudoamyalkohol (Aethyl-dimethylcarbinol) erhält man durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf Zinkmethyl. Er siedet bei circa 100° und ist seinen äussern Eigenschaften nach dem Trimethylcarbinol sehr ähnlich, bleibt aber noch bei etwa -18° flüssig (Popoff).

Der normale (oder wenigstens primäre) *Hexyl-* oder *Caproylalkohol* $C_6H_{14}O$, der aus den Producten der Gährung gewonnen wird und durch Oxydation in Capronsäure übergeht, siedet bei circa 150° . Derselbe Siedepunct kommt dem Alkohol zu, welcher aus dem in der amerikanischen Naphta enthaltenen Hexylwasserstoffe erhalten wird; die Oxydationsproducte des letzteren sind jedoch unbekannt, und überhaupt fehlen noch die zur Beurtheilung seiner chemischen Structur nöthigen That-sachen. Einer der secundären *Pseudohexylalkohole* wird aus Jodpseudohexyl $C_6H_{13}J$, welches durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Mannit (Erlenmeyer und Wanklyn, vgl. § 119) bereitet ist,*) gerade ebenso erhalten wie Amylenhydrat aus Amylenjodhydrat. Sein Siedepunct ist niedriger als der des normalen Alkohols, und zwar bei circa 136° . Aehnlich vielen anderen Pseudoalkoholen äussert er das Bestreben,

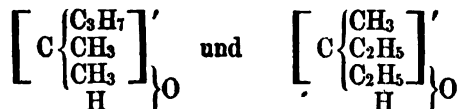
*) Wie es scheint, entsteht dasselbe Product und auf dieselbe Weise aus dem mit dem Mannit isomeren Dulcit (Melampyrit) (s. § 153).

Hexylen C_6H_{12} oder dessen Polymere auszuschneiden, und geht bei Oxydation in ein Keton $C_6H_{12}O$ über. Eine stärkere Oxydation erzeugt hier Butter- (oder Isobutter-) und Essigsäure, so dass ein Vergleich dieser Oxydation mit dem Oxydationsgange der Ketone überhaupt voraussetzen lässt, das genannte

Keton sei Methyl-Butylketon $\left\{ \begin{array}{l} C_4H_9 \\ CO \\ CH_3 \end{array} \right.$ und der vorliegende Pseu-

dohexylalkohol stelle ein Methyl-Butylcarbinol vor. Die Gruppe C_4H_9 wäre hier das Radical entweder von normalem Butylalkohol oder das von Methyl-Pseudopropylcarbinol.

Zwei tertiäre, unter sich isomere Pseudohexylalkohole — *Dimethylpropylcarbinol* und *Diäthylmethylcarbinol* —

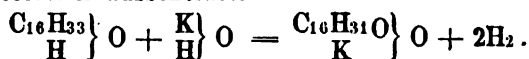


entstehen: der erstere bei Einwirkung von Chlorbutyryl (Chloranhydrid der Gährungs-Buttersäure) C_4H_7OCl auf Zinkmethyl, der zweite bei Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkäthyl. Der erstere siedet bei circa 115° , der zweite bei circa 120° . Beide sind ihrem Aussehen und dem Geruch nach dem tertiären Butylalkohol (Trimethylcarbinol) sehr ähnlich, gehen aber selbst bei -20° noch nicht in den krystallinischen Zustand über. Bei der Oxydation giebt das Methyläthylcarbinol nur Essigsäure, während das Dimethylpropylcarbinol gleich seinem einfachsten Analogon — dem Trimethylcarbinol — Essigsäure und Propionsäure liefert (Butlerow).

Die ferneren höheren Homologe dieser Reihe sind im Allgemeinen noch wenig erforscht. Unter den Körpern, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach hierher gerechnet werden könnten, finden sich auch Pseudoalkohole. So ist der (*Capryl-* oder *Octyl-*) Alkohol $C_8H_{18}O$, welcher beim Erwärmen von *Ricinoleinsäure* (s. § 181) mit Aetzkali erhalten wird, wahrscheinlich einer der secundären Alkohole von dieser Zusammensetzung. Ein tertiärer Heptylalkohol, *Triäthylcarbinol*, welcher sich durch seine Dünflüssigkeit von anderen tertiären Alkoholen unterscheidet, scheint bei Einwirkung von Chlorpropionyl auf Zinkäthyl sich zu bilden (Popoff); ein

tertiärer Octylalkohol, *Diäthylpropylcarbinol*, bildet sich beim Einwirken von Chlorbutyryl auf Zinkäthyl (Butlerow). Der alkoholische Körper $C_{16}H_{32}O$, welcher neben anderen Producten bei Einwirkung von metallischem Natrium auf Valeriansäurealdehyd (Valeral) entsteht (Borodin), scheint einer der *Pseudocaprin-* oder *Pseudodecylalkohole* zu sein.

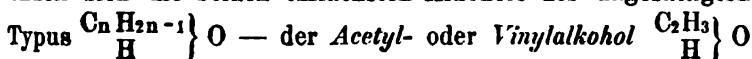
Von den complicirtesten gesättigten Alkoholen sind am meisten erforscht der *Cetylalkohol* $C_{16}H_{34}O$, der auch *Aethyl* genannt wird, und die zwei höchsten Homologe, *Cerylalkohol* $C_{27}H_{56}O$ und *Myricylalkohol* $C_{30}H_{62}O$. Alle diese drei Körper sind, wenn nicht normale, so doch wenigstens primäre Alkohole; alle gehen durch Oxydation in die entsprechenden Säuren über: der Cetylalkohol in *Palmitinsäure*, der Cerylalkohol in *Cerotinsäure*, und der Myricylalkohol in *Melissinsäure*. Die Oxydation geht hier jedoch nicht so leicht vor sich wie bei den einfacheren Alkoholen, sie wird am besten durch Erwärmen mit Alkalien (gewöhnlich mit einem Gemenge von Aetzkali oder -natron mit Kalk) bewerkstelligt, wobei sich freier Wasserstoff ausscheidet:



Ungesättigte einatomige Alkohole der Typen C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} .

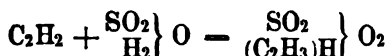
137. Zwischen den ungesättigten einatomigen Alkoholen und den soeben beschriebenen besteht dasselbe Verhältniss wie zwischen den ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Das Ungesättigtsein schliesst auch hier nicht die Möglichkeit der für Alkohole charakteristischen doppelten Zersetzungen aus, sondern es bedingt noch die Befähigung zu Additionsreactionen. Diese letztere äussert sich aber, ebenso wie bei den Kohlenwasserstoffen von verschiedenen Sättigungsgraden, nicht immer mit gleicher Schärfe. Ueberhaupt erscheinen die ungesättigten Alkohole in dieser Beziehung denjenigen Kohlenwasserstoffen, aus denen sie durch Substitution von H durch (HO) entstanden gedacht werden können, analog. Daher hat man Grund anzunehmen, die Kohlenstoffatome der vom Sättigungspuncte entfernteren Alkohole seien, gerade wie die der entsprechenden Kohlenwasserstoffe, enger (durch eine grössere Anzahl Affinitätseinheiten) mit einander verbunden, als die Kohlenstoffatome der gesättigten Alkohole und Kohlenwasserstoffe.

Die Zahl der erforschten ungesättigten Alkohole ist ziemlich gering, und daher lässt sich noch nicht sagen, wie weit sie, bezüglich ihrer Entstehungsweisen und Umwandlungen, den gesättigten Alkoholen ähnlich sind, doch findet eine solche Aehnlichkeit in den meisten bis jetzt bekannten Fällen statt. In der That bilden sich die beiden einfachsten Alkohole des ungesättigten

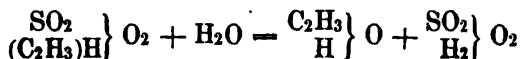


die einigen von denen ähnlich sind, bei denen gesättigte Alkohole entstehen. — Vinylalkohol wird beim Destilliren von Vinylschwefelsäure mit Wasser erhalten, Vinylschwefelsäure aber entsteht, ähnlich ihrem Analogon, der Aethylschwefelsäure, bei Einwirkung von Acetylen auf Schwefelsäure (Berthelot):

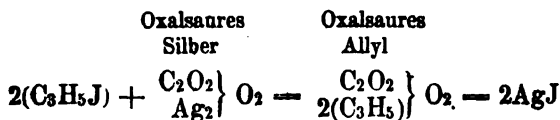
Vinylschwefelsäure



und

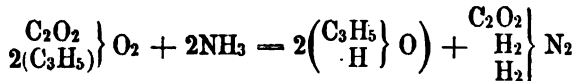


Vinylalkohol kann ebenfalls durch doppelte Zersetzung aus Jodvinyl $C_2 H_3 J$ erhalten werden (Semenow). — Allylalkohol wurde aus Jodallyl $C_3 H_5 J$ (§ 119) erhalten, indem dieses letztere durch doppelte Zersetzung anfangs in oxalsaures Allyl übergeführt wurde, woraus dann der Alkohol sich durch Einwirkung von trockenem Ammoniak ausscheidet (Hofmann und Cahours):

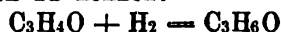


und

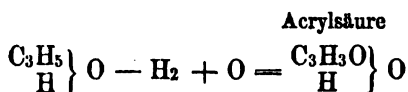
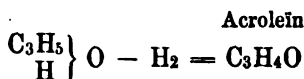
Oxamid
(Amid der Oxalsäure, eine Verbindung ihres bivalenten Radicals mit zwei Ammoniakresten)



Nach Linnemann scheint er auch aus seinem Aldehyd, dem Acrolein, bei Einwirkung von Wasser und Natriumamalgame erhalten werden zu können:



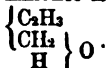
Vinyl- und Allylalkohol sind farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeiten von scharfem Geruch. Von dem ersteren ist nur bekannt, dass er etwas unter 100° siedet. Der zweite siedet bei circa 103° und besitzt die Fähigkeit, sich energisch mit Brom zu vereinigen, wobei der Körper $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}$ entsteht. Ebenso scheint er sich mit nasirendem Wasserstoff vereinigen zu können. Durch Oxydation verwandelt sich der Allylalkohol in das entsprechende ungesättigte Aldehyd (*Acrolein*) und in die entsprechende Säure (*Acrylsäure*): *)



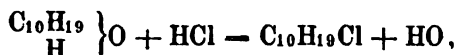
Kalium und Natrium substituieren in dem Allylalkohol den Wasserstoff gerade ebenso, wie in den gesättigten Alkoholen. Hierher gehören auch, wie es scheint: *Valerylenhydrat* $\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_9 \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}$, das aus Valerylen gewonnen werden kann (Reboul), und das sogenannte *Diallylmonohydrat* $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}$, welches bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf zweifachjodwasserstoffsaures Diallyl $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{J}_2$ entsteht (Würtz).

138. Zu den Pseudoalkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ (mit Allylalkohol zu einer und derselben ungesättigten Reihe) kann noch *Menthol* oder *Menthenecampher* $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} = \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{19} \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}$ gezählt werden, ein in durchsichtigen Prismen krystallisirender Körper, der sich in dem flüchtigen Pfeffermünzöle findet, und der, infolge seiner Neigung bei den meisten Reactionen *Menthen*

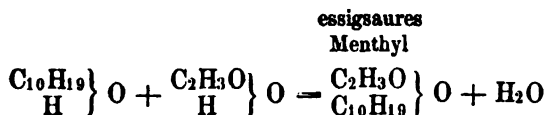
*) Demzufolge ist es anzunehmen, dass der Allylalkohol ein primärer Alkohol ist, und dass ihm folgende abgekürzte rationale Formel zukommt:



$C_{10}H_{18}$ auszuschneiden, als Analogon einiger gesättigter Pseudoalkohole erscheint. Der alkoholische Character des Menthols äussert sich, bei Einwirkung von Chlorwasserstoff, in der Bildung von Chlormenthyl, einem Körper, der wenig zu doppelten Zersetzungen geneigt ist, sich aber leicht unter Ausscheidung von Menthen zersetzt



ferner, bei Einwirkung von Jod- und Bromphosphor, in der Bildung von Haloïdanhydriden $C_{10}H_{19}J$ und $C_{10}H_{19}Br$, wie auch darin, dass Menthol beim Erwärmen mit einigen Säuren zusammengesetzte Aether bilden kann (Oppenheim); z. B.



Für den ungesättigten Typus $\left. \begin{array}{c} C_n H_{2n-3} \\ H \end{array} \right\} O$ finden sich

auch dem Menthol ihrem chemischen Character nach analoge Hydrate, die ebenfalls C_{10} enthalten. Sie verhalten sich zu den Terpenen wie die gesättigten Alkohole zu den Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n}$. Hierher gehören das *Borneol* oder *Borneocampher* $C_{10}H_{18}O = \left. \begin{array}{c} C_{10}H_{17} \\ H \end{array} \right\} O$ (aus *Dryobalanops camphora*) mit seinen verschiedenen isomeren Modificationen, die sich von einander durch ihr Verhalten zum polarisirten Lichtstrahl unterscheiden und aus Krapp, Bernstein und durch Umwandlung des gewöhnlichen Laurineencamphers $C_{10}H_{16}O$ gewonnen werden.

Der letzte verhält sich zum Borneol wie die Aldehyde zu den primären und die Ketone zu den secundären Alkoholen, er kann sich aus ihm durch Oxydation ($C_{10}H_{18}O - H_2 = C_{10}H_{16}O$) bilden, und giebt selbst Borneol, wenn auf ihn Aetzkali einwirkt, gerade so wie aus Valeral (Valeriansäurealdehyd) Amylalkohol entsteht (§ 132). Borneol giebt, ähnlich dem Menthol, mit Säuren zusammengesetzte Aether (Berthelot) und bildet, bei Wasserverlust, *Borneen* $C_{10}H_{16}$. Das Borneen hingegen (aus dem flüchtigen Oel der Baldrianpflanze) kann sich mit Wasser vereinigen, wenn auf dasselbe Aetzkali anhaltend ein-

wirkt, und wiederum in Borneol übergehen (Gerhardt). Mit Salzsäure tritt Borneol in doppelte Zersetzung und liefert, dem Menthol analog, ein Chloranhydrid $C_{10}H_{17}Cl$. Dieselbe empirische Zusammensetzung wie Borneol haben einige ätherische Oele, z. B. Cajeputöl, Corianderöl u. a., ihre chemische Natur ist jedoch noch ungenügend erforscht.

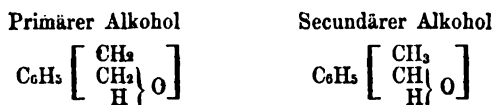
Zu den ungesättigten Alkoholen $\left. \begin{matrix} C_n H_{2n-3} \\ H \end{matrix} \right\} O$ gehört vielleicht auch der Körper $C_{10}H_{15}O$, der sich unter den Producten findet, die bei Einwirkung von Natrium (Borodin) und Zinkäthyl (Beilstein) auf Valeral entstehen.

Einatomige aromatische Alkohole und Phenole. Deren Entstehungsweise.

139. Alkohole von dem ungesättigten Typus $C_n H_{2n-4}O$ sind einstweilen noch nicht bekannt, und von den Alkoholen des Typus $C_n H_{2n-6}O$, die verhältnissmässig gut erforscht sind, kann man im Allgemeinen dasselbe sagen, was über die ihnen entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ bemerkt worden (§ 114): ungeachtet des durch die empirische Formel angedeuteten geringen Sättigungsgrades, sind diese Alkohole besonders zu Substitutionen geneigt und äussern überhaupt in ihrem Verhalten eine grosse Analogie mit den gesättigten Alkoholen. — Bei Beschreibung der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ wurde bereits ihre Isomerie besprochen, und es ist leicht einzusehen, dass verschiedene isomere Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$, durch Austausch von H gegen (HO)', isomere Alkohole geben können. Es sind heutzutage in der That isomere Alkohole $\left. \begin{matrix} C_n H_{2n-7} \\ H \end{matrix} \right\} O$ und namentlich zwei von einander scharf unterschiedene Reihen bekannt. — Die einen derselben (die *aromatischen* Alkohole) besitzen die Fähigkeit durch Oxydation in Aldehyde und Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt überzugehen und sind Analoga der primären gesättigten Alkohole; die anderen mit den aromatischen isomeren Alkohole, die sogenannten *Phenole*, gehen durch Oxydation nicht in Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt über, und verdienen daher Pseudoalkohole genannt zu werden. Besonders charakteristisch für die letzteren ist noch, dass der Wasserstoff ihres Wasserrestes, ähnlich dem Wasserstoff des Wasserrestes der Säuren (des unmittelbar mit oxydirten Elementen, z. B. mit der Gruppe CO, verbundenen), nicht nur

bei Einwirkung von freiem Alkalimetall, sondern auch bei Einwirkung von Alkalien durch Metall substituirt werden kann. Für das einfachste der bis jetzt bekannten Glieder der Reihe $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ ist nur ein Phenol, für viele complicirtere Formeln sind aber zwei Isomere, ein Phenol und ein aromatischer Alkohol, bekannt. Lässt man sich jedoch durch die in diesem Werke angenommenen theoretischen Betrachtungen leiten, so gelangt man zu der Voraussetzung, dass die Zahl der Isomere für die meisten Glieder auch grösser als zwei sein kann. *)

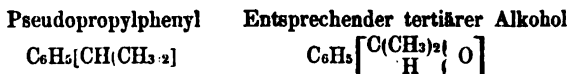
*) Die einstweilen bekannten aromatischen Alkohole und Phenole stellen Benzol und substituirte Benzole vor, in welchen Wasserstoff durch einen Wasserrest ersetzt ist; dieselben Haloidderivate, welche durch Austausch des Wasserrestes dieser Alkohole und Phenole gegen Halide entstehen, können auch durch Substitution von Wasserstoff in den genannten Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Nimmt man für Benzol die von Kekulé vorgeschlagene Structurformel an, so sieht man, dass vom Benzol nur ein Phenol deriviren kann, und da jedes Kohlenstoffatom im Benzol nur mit einem Wasserstoffatom direct verbunden ist, so muss dieses Phenol ein tertiärer Alkohol sein. Für die verschiedenen substituirten Benzole müssen nun verschiedene Fälle eintreten: wird in denselben der Benzolwasserstoff substituirt, so entstehen Phenole (tertiäre Alkohole), und da die chemische Bedeutung verschiedener Wasserstoffatome im Phenyl (dem einatomigen Benzolrest) und anderen Benzolresten verschieden ist, so ist hier das Vorhandensein verschiedener isomerer Phenole denkbar. Wird aber in substituirten Benzolen der Wasserstoff der substituierenden Radicale ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) durch HO ersetzt, so müssen, je nach Umständen, primäre, secundäre oder tertiäre isomere Alkohole $\left. \begin{matrix} \text{C}_n\text{H}_{2n-1} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ gebildet werden können. Aus dem Toluol (Methyl-Phenyl) wird bei solcher Substitution offenbar nur ein primärer Alkohol — Benzylalkohol $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2) \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ — entstehen; ebenso können aus allen, nur das Radical Methyl enthaltenden, substituirten Benzolen beim Austausch von Methylwasserstoff gegen HO nur primäre Alkohole erhalten werden; für das äthylirte Benzol sind aber schon zwei Fälle der Substitution im Radical C_2H_5 möglich und die Entstehung zweier Alkohole, eines primären und eines secundären, denkbar:



Ebenso müssen den propylirten Benzolen secundäre und tertiäre Alkohole entsprechen; für die pseudopropylirten Benzole aber soll auch die Ent-

Sowohl die aromatischen Alkohole, als auch die Phenole können auf eine ähnliche Weise wie die gesättigten Alkohole erhalten werden. Sie entstehen z. B. aus einigen substituirten Benzolen, wenn in diesen ein Wasserstoffatom des substituierenden Radicals $C_n H_{2n+1}$ durch Chlor ersetzt, und das gechlorte Product mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali behandelt wird. Von dem aus dem Toluol entstehenden Chlorbenzyl $C_6H_5(CH_2Cl)$ kann man somit zu dem aromatischen Benzyl- oder Toluenylalkohol $\left. \begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix} \right\} O$ übergehen. Es muss aber bemerkt werden, dass die Haloïdderivate, in welchen der Benzolwasserstoff durch Chlor substituirt ist, zu einer solchen Umwandlung unfähig sind: das Derivat C_6H_5Cl des Benzols giebt auf diese Weise kein Phenol C_6H_6O und, wie es scheint, gelingt es nur vermitteltst jodirter Derivate auch diesen Wasserstoff durch Wasserrest zu ersetzen. Eine ganz eigenthümliche Entstehungsweise einiger Körper der vorliegenden Reihe aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen basirt auf der Umwandlung (§ 126) der Kohlenwasserstoffe in Amine (beim Substituiren eines Wasserstoffatoms im Kohlenwasserstoffe durch den Rest NH_2), — auf dem Uebergange der Amine in die Gruppe $(NN)''$ enthaltende Diazoderivate — und auf der Fähigkeit der letzteren, sich in Hydrate zu verwandeln, indem sie allen Stickstoff ausscheiden und Wasser aufnehmen. Auf diesem Wege kann man, von Benzol C_6H_6 beginnend, Phenol $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \right\} O$ erhalten. Bei gesättigten Körpern finden solche Reactionen nicht statt, weil ihre Diazoderivate unbekannt sind.

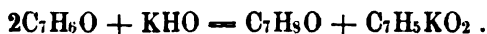
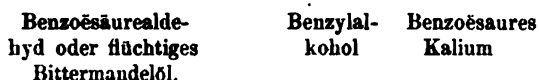
stehung der *tertiären* Alkohole, in welchen der Wasserstoff des Radicals $(C_n H_{2n+1})$ durch HO ersetzt ist, möglich sein, z. B.



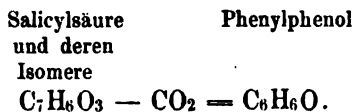
Alles hier Gesagte bezieht sich auf die Isomerie der Derivate des Benzols, man darf aber nicht ausser Acht lassen, dass ausser diesen auch noch verschiedene Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ anderer Structur existiren können. Als Beispiel mag Mesitylen genannt werden. Es steht jedenfalls zu erwarten, dass diesen verschiedenen Kohlenwasserstoffen auch verschiedene, besondere, unter sich und mit den Phenylreste enthaltenden Alkoholen isomere Alkohole $\left. \begin{matrix} C_n H_{2n-7} \\ H \end{matrix} \right\} O$ entsprechen müssen.

(Anmerk d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Eine allgemeine Reaction zur Gewinnung der aromatischen Alkohole — eine Reaction, durch die sie zuerst erhalten worden (Cannizzaro) — beruht auf Umwandlung der Aldehyde in Alkohol und Säure beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali; z. B.



Diese Umwandlung, die auch bei gesättigten Körpern (Valeral, § 132) und bei Borneol bemerkt worden, geschieht hier besonders leicht. — Bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff entstehen die aromatischen Alkohole aus den entsprechenden Aldehyden gerade ebenso wie die gesättigten Alkohole. Benzoësäurealdehyd wenigstens giebt, wenn es mit Natriumamalgam und Wasser behandelt wird, Benzylalkohol (Friedel). Hier ist der Umstand bemerkenswerth, dass das Aldehyd seinerseits bei Einwirkung desselben Reactivs in saurer Lösung aus Benzoësäure erhalten werden kann (Kolbe), und dass folglich ein vollständiger Uebergang von der Säure zum Alkohol durch eine der Oxydation der Alkohole entgegengesetzte Reaction ermöglicht wird. Für die Phenole giebt es noch eine Entstehungsweise, nämlich durch Verlust von Kohlensäure aus Säuren, die zwei Wasserreste enthalten und um ein Atom Kohlenstoff reicher sind, als das sich bildende Phenol. Diese Reaction ist der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Säuren mit *einem* Wasserreste (s. §§ 106 und 115) analog, und geht bei trockener Destillation mit Alkalien, in einigen Fällen aber auch beim raschen Erwärmen der freien Säure vor sich:



Ferner finden sich einige Phenole unter den Producten der trockenen Destillation verschiedener Substanzen: *Phenylphenol* (das eigentliche *Phenol*) (Runge, Reichenbach, Laurent) und sein nächst höheres Homolog *Cressylphenol* oder *Cressol* $\left. \begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix} \right\} O$ (Duclos, Fairlie) sind enthalten: das erstere

im Steinkohlentheer, das zweite im Theer des Buchenholzes. *Phlorylphenol* oder *Phlorol* $\left. \begin{matrix} C_8H_9 \\ H \end{matrix} \right\} O$ wird durch Abnahme von Kohlensäure aus der Phloretinsäure gewonnen, welche letztere ein Product der Umwandlung eines besonderen complicirten, sich in Aepfel- und Birnbäumen findenden Körpers (aus der Gruppe der Glucoside, der zusammengesetzten Aether des sechsatomigen Alkohols *Glucose*, s. § 154) *Phloridzin* ist. Das vierte, letzte und höchste der bekannten Phenole, das *Thymylphenol* oder *Thymol* $\left. \begin{matrix} C_{10}H_{13} \\ H \end{matrix} \right\} O$, wird in verschiedenen Pflanzen (*Thymus vulgaris*, *Monarda punctata*, *Ptychotis ajowan*) angetroffen (Lallemand, Arppe, Dovery). Endlich tritt das Phenylphenol auch noch als Product des thierischen Organismus — im Castoreum, im Urin der Kühe, Pferde und des Menschen — auf.

Einzelheiten bezüglich der aromatischen einatomigen Alkohole und Phenole

140. Das einfachste Glied von allen bis jetzt bekannten aromatischen Alkoholen und Phenolen ist das *Phenylphenol* oder das eigentliche sogenannte *Phenol* (*Phenylalkohol*, *Phenylsäure*, *Carbolsäure*) $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \right\} O$, ein Körper, für den noch kein entsprechender isomerer aromatischer Alkohol bekannt, und der am besten erforscht ist.

In reinem *trockenen* Zustande bildet das Phenol farblose Krystalle, die bei circa 31° schmelzen; die geringste Beimengung von Wasser jedoch erhält es sogar noch bei 0° in flüssigem Zustande — ein Umstand, der wiederum darauf hinzuweisen scheint, dass es zu den tertiären Alkoholen (vgl. § 135) gehört. Phenol siedet bei 185°, hat ätzende, giftige Eigenschaften und einen starken Rauchgeruch. Es kann leicht Substitutionen unterworfen werden und giebt bei Einwirkung von Chlor, Brom oder Salpetersäure mehr oder weniger gechlorte, gebromte oder nitrirte Producte. Die Quantität des substituirtten Wasserstoffs kann in diesen Producten sehr bedeutend sein, und steigt für Chlor bis auf fünf (d. h. der ganze radicale Wasserstoff wird substituirt), für Salpetersäure nach bisher angestellten Versuchen, bis auf drei Atome. Unter diesen Producten treten Isomeriefälle auf; so kann, bei Ein-

wirkung von Salpetersäure, ausser *Nitrophenol* $C_6H_5(NO_2 \cdot O)$, noch das ihm isomere *Isonitrophenol* (Fritzsche) erhalten werden — eine Erscheinung, die an die nitrirten Producte des Diphenyl (§ 126) erinnert. In den gechlorten und nitrirten Derivaten des Phenol besitzt der Wasserrest einen ausgesprochenen Säurecharacter, so dass diese Derivate mit vollem Rechte als Säuren betrachtet werden können. Der Einfluss der Gruppe NO_2 in diesem Falle auf den Säurecharacter des Wasserstoffs erinnert an eine ähnliche, am Nitroform (§ 126) beobachtete Erscheinung. — Zu Chlor- und Bromphosphor verhält sich das Phenol wie Hydrate überhaupt, es liefert die entsprechenden Haloïdanhydride; ebenfalls den anderen Alkoholen analog verhält es sich zur Schwefelsäure, mit der es den sauren Aether, Phenylschwefelsäure $\left. \begin{array}{l} SO_2 \\ (C_6H_5, H) \end{array} \right\} O_2$ bildet.

— Durch oxydirende Reagentien wird das Phenol in noch nicht erforschte harzige Stoffe verwandelt. — Endlich ist noch seine Fähigkeit, bei Mitwirkung von metallischem Natrium sich mit Kohlensäure zu vereinigen und Salicylsäure zu geben, bemerkenswerth; diese Reaction ist jener, bei welcher es aus dieser Säure und deren Isomere gewonnen wird, gerade entgegengesetzt (Kolbe, Lautemann). Die drei übrigen bekannten Phenole stimmen in ihren Haupteigenschaften mit dem Phenylphenol ziemlich überein, unter anderen auch in der Fähigkeit sich unter Einwirkung von Natrium mit Kohlensäure zu vereinigen, was für Cressol und Thymol durch Versuche bewiesen ist (Kolbe, Lautemann).

Von den eigentlichen aromatischen Alkoholen kennt man *Benzylalkohol* $\left. \begin{array}{l} C_7H_7 \\ H \end{array} \right\} O$, *Tolylalkohol* $\left. \begin{array}{l} C_8H_9 \\ H \end{array} \right\} O$, *Cumylalkohol* $\left. \begin{array}{l} C_{10}H_{13} \\ H \end{array} \right\} O$, die aus den entsprechenden Aldehyden gewonnen werden, und *Sicocerylalkohol* $\left. \begin{array}{l} C_{15}H_{29} \\ H \end{array} \right\} O$, der complicirteste, dessen essigsaurer Aether (essigsäures Sicoceryl) sich in dem aus *Ficus rubiginosa* gewonnenen Harze findet (Hugo Müller). — Die aromatischen Alkohole sind entweder durchsichtige, stark lichtbrechende, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeiten, oder leicht schmelzbare, farblose, krystallinische Körper. Ihr Siedepunct liegt im Allge-

meinen hoch und ist für den Benzylalkohol 207°, und für die übrigen noch höher. Beim Oxydiren gehen die aromatischen Alkohole in die entsprechenden Aldehyde und Säuren über: Benzylalkohol in *Benzoësäurealdehyd* (flüchtiges Bittermandelöl) C_7H_5O und in *Benzoësäure* $\left. \begin{array}{l} C_7H_5O \\ H \end{array} \right\} O$, Tolyalkohol in *Toluylsäurealdehyd* C_8H_7O und in eine Varietät der Säure $\left. \begin{array}{l} C_8H_7O \\ H \end{array} \right\} O$, die unter dem Namen *Betatoluylsäure* (oder eigentliche sogenannte *Toluylsäure*) bekannt ist, Cumylalkohol in *Cuminsäurealdehyd* $C_{10}H_{11}O$ und in die *Cuminsäure* $\left. \begin{array}{l} C_{10}H_{11}O \\ H \end{array} \right\} O$. Die Säure, welche aus dem Sicocerylalkohol erhalten wird, ist nicht näher erforscht. Die Alkalimetalle substituiren im Benzyl- und Cumylalkohol, wenn sie auf diese einwirken, Wasserstoff, und bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure erhält man aus Benzyl- und Tolyalkohol, durch Substitution des Wasserrestes, die Chlorderivate C_7H_7Cl und C_8H_9Cl . Das erste dieser Derivate ist mit dem durch Chloriren des Toluols bereiteten Chlorbenzyl identisch (vgl. § 115). Ueberhaupt finden bei den einatomigen, eigentlichen aromatischen Alkoholen Umwandlungen statt, die denen bei den einatomigen gesättigten Alkoholen auftretenden vollkommen analog sind.

Weiter vom Sättigungspunct entfernte Alkohole.

141. Dasselbe Verhältniss, welches zwischen dem Vinyl- und Allylalkohol einerseits und den gesättigten Alkoholen andererseits besteht, findet auch zwischen dem *Zimmtalkohol* (*Cinnamylalkohol*, *Styron*) und den eben beschriebenen aromatischen Alkoholen statt. Aehnlich diesen kann der Zimmtalkohol aus seinem Aldehyd erhalten werden, und sein zusammengesetzter Aether, den er mit der Zimmtsäure bildet, (zimmtsäures Cinnamyl) findet sich in der sogenannten flüssigen *Styrax* (aus der Pflanze *Liquidambar styraciflua* u. a.). — Der Zimmtalkohol ist ein fester, krystallinischer, leicht schmelzbarer Körper, der sich bei vorsichtigem Oxydiren in das entsprechende Aldehyd und dann in Zimmtsäure verwandelt, bei energischerer Oxydation jedoch Benzoësäurealdehyd und Benzoësäure giebt (vgl. § 116). Dem Zimmtalkohol seiner empirischen Zusam-

mensetzung nach homolog ist das *Cholestearin* $\left. \begin{matrix} C_{26}H_{43} \\ H \end{matrix} \right\} O$, ein sowohl seiner Complication nach als auch wegen seines Vorkommens in höheren thierischen Organen (besonders in der Galle, im Gehirn, im Eigelb) bemerkenswerther Alkohol, der sich auch im Pflanzenreiche und zwar in den Samenlappen der Hülsenpflanzen u. a. vorfindet. Da das Cholestearin bei der Oxydation keinen regelmässigen Uebergang zu einer Säure darbietet, so gehört es wahrscheinlich zu den Pseudoalkoholen; seine alkoholische Natur spricht sich jedoch hauptsächlich in der Fähigkeit, zusammengesetzte Aether (Berthelot) und Chloranhydrid (Planer) zu geben, aus. Cholestearin ist ein starrer Körper, der leicht in glänzenden Blättchen krystallisirt, in Wasser unlöslich ist, sich in Weingeist und Aether löst, bei 137° schmilzt und bei einer Temperatur über 300° ohne Zersetzung verdampft. Zu der homologen Reihe $\left. \begin{matrix} C_n H_{2n-9} \\ H \end{matrix} \right\} O$ wird auch der Alkohol $\left. \begin{matrix} C_9 H_9 \\ H \end{matrix} \right\} O$ gehören, welcher in Form des gemischten Aethers $\left. \begin{matrix} C_9 H_9 \\ CH_3 \end{matrix} \right\} O$ den krystallisirbaren Theil des flüchtigen Anisöls bildet (Ladenburg und Leverkus, Erlenmeyer). Hierher könnte vielleicht auch der ölige Körper $C_{20}H_{30}O$ gehören, der bei der trockenen Destillation des Galbanumharzes erhalten wird (vgl. § 116) und sich durch eine intensive blaue Farbe auszeichnet.

Der einfachste von den bis jetzt bekannten, beträchtlich weit vom Sättigungspunct entfernten Alkoholen ist der *Naphtylalkohol* $\left. \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \end{matrix} \right\} O$, der aus dem Naphtalin entweder durch den Uebergang in das entsprechende Amin und Diazoderivat (Griess), d. h. durch eine Reaction, die der ähnlichen Bildungsart des Phenols entspricht (§ 139), oder durch Behandlung von Monojodnaphtalin mit alkoholischer Aetzkalklösung (Pelzter) bereitet wird. Durch doppelte Zersetzungen der Chlor- und Bromderivate des Naphtalins kann der Naphtylalkohol nicht erhalten werden, weil diese Derivate unfähig sind ihr Haloïd zu vertauschen. Naphtylalkohol ist krystallinisch, schmilzt leicht, verdampft ohne Zersetzung und hat einen dem Phenol ähnlichen Geruch. — Ein noch weniger gesättigter Alkohol ist das *Benzhydrol* (Linnemann), ein Körper, dem die

Formel $\left. \begin{matrix} C_{13}H_{11} \\ H \end{matrix} \right\} O$ zukommt. Nach der Gewinnung aus

dem ketonartigen Stoff *Benzophenon* $C_{13}H_{10}O = \left\{ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CO \\ C_6H_5 \end{matrix} \right.$

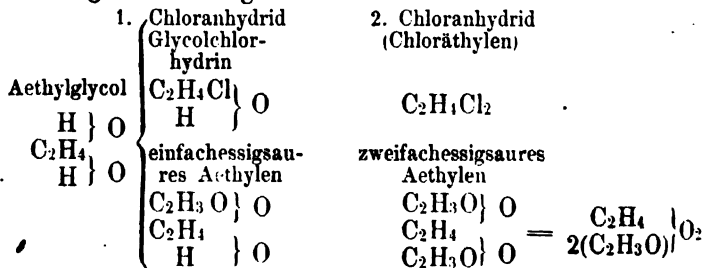
durch Hinzufügung von Wasserstoff, und nach dem Uebergange desselben in Benzophenon durch Oxydation, kann man das Benzhydrol als secundären Alkohol betrachten und ihm die

Strukturformel $\left[CH \left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \right)_2 \right] O$ geben.

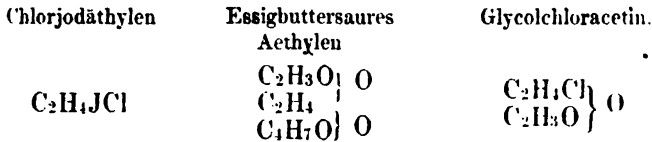
b. Zweiatomige Alkohole oder Dihydrate der Kohlenwasserstoffradicale.

Allgemeine Charakteristik der zweiatomigen Alkohole.

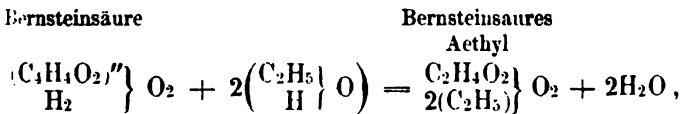
142. Diejenigen Substitutionsreactionen, die den einatomigen Alkoholen eigen sind, und die durch das Vorhandensein des Wasserrestes bedingt werden, wiederholen sich auch bei den zweiatomigen Alkoholen oder *Glycolen*, doch liegt in der Natur dieser letzteren, wie überhaupt aller vielatomigen Alkohole, die Ursache zu einer Eigenthümlichkeit, die für die einatomigen Alkohole undenkbar ist. In der That können sich in einem vielatomigen Alkohole entweder alle Wasserreste oder nur einige derselben an einer Substitutionsreaction betheiligen. So wird für die Glycole die Zahl der Substitutionsfälle der Wasserreste oder deren Wasserstoff durch irgend eine Gruppe zweimal (zwei Fälle), für die dreiatomigen Alkohole dreimal (drei Fälle) grösser sein, als für die einatomigen Alkohole u. s. w. Aethylalkohol giebt z. B. *ein* Chloranhydrid C_2H_5Cl und *einen* zusammengesetzten Essigsäureäther $\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix} \right\} O$, für *Aethylglycol* aber werden zwei Chloranhydride und zwei zusammengesetzte Essigsäureäther bestehen:



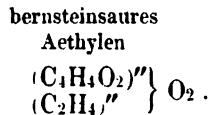
Ferner können für vielatomige Alkohole gemischte Haloïd-anhydride und gemischte zusammengesetzte Aether bestehen, in denen entweder zwei verschiedene Haloïde oder zwei verschiedene Säureradicalc vorhanden sind, oder es befindet sich in ihnen ein Haloïd und ein Säureradical; z. B.



Wenn eine zweibasische Säure (ein zweiatomig-wirkendes Kohlenwasserstoff-Radical in Verbindung mit zwei Gruppen $\begin{array}{l} CO \\ H \end{array} \} O$) einen neutralen Aether mit einem einatomigen Alkohole giebt, so treten zwei Molectile des letzteren mit einem Molectil der Säure in Reaction; z. B.

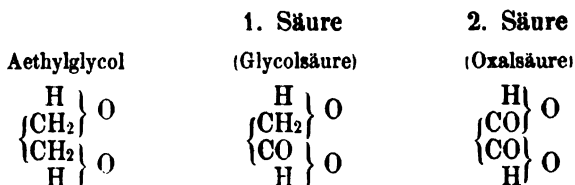


für ein Glycol hingegen giebt es dem entsprechend einen Aether, in welchem das zweiatomige Radical Aethylen nur einmal enthalten ist:



Es muss übrigens bemerkt werden, dass gerade solche zusammengesetzte Aether, die vielatomige Radicale von gleicher Atomigkeit enthalten — Aether, deren Bildung a priori sehr natürlich erscheint — sich in der Wirklichkeit schwer und gewöhnlich nur auf Umwegen bilden.

Eine andere Eigenthümlichkeit gewisser zweiatomiger Alkohole und namentlich des einfachsten Repräsentanten derselben, Aethylglycol, besteht darin, dass ihm nicht eine, sondern zwei Säuren entsprechen, von denen die eine eine niedere, die andere eine höhere Oxydationsstufe vorstellt.



Zieht man das gegenseitige Beeinflussen der mittelbar mit einander vereinigten Atome in Betracht (vgl. §§ 45 und 178), so ersieht man aus den angeführten Formeln sogleich, warum in der ersten Säure dem einen der Wasserreste ein alkoholischer, dem anderen ein saurer Character zukommt, während in der zweiten Säure beide Wasserreste saure Eigenschaften äussern.

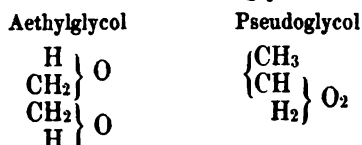
Isomerie der Glycole.

143. Von dem Princip der chemischen Structur ausgehend, gelangen wir zu dem Schluss, dass auch für die Glycole, ebenso wie für die einatomigen Alkohole, Isomeriefälle möglich sind, die von der Verschiedenheit der Structur der Radicale abhängen und um so zahlreicher sind, je complicirter die Glycole. Daher lassen sich für jedes Glycol ebensoviele Isomere erwarten, als isomere Modificationen für den das Radical des Glycols vorstellenden Kohlenwasserstoff möglich erscheinen. — A priori scheint möglich das Bestehen von *primären*, wo jedes der Wasserreste direct mit dem Kohlenstoff der Gruppen CH₂ vereinigt ist, von *primärsecundären*, wo ein Wasserrest mit CH₂, der andere mit CH vereinigt ist, von *secundären*, in denen beide Reste direct an die Gruppe (oder Gruppen) CH anlagern, von *secundärtertiären*, wo die Wasserreste mit C (mit Kohlenstoff, der nicht direct mit Wasserstoff verbunden ist) und mit CH vereinigt sind, von *tertiären* Glycolen, wo beide Wasserreste mit C vereinigt sind. Auch die Existenz *primärtertiärer* Glycole, in denen ein Wasserrest unmittelbar durch die Gruppe CH₂, der andere durch nicht direct mit Wasserstoff vereinigten Kohlenstoff in Verbindung gehalten wird, ist denkbar. Sich auf die, bei den einatomigen Alkoholen wahrgenommenen Thatsachen stützend, könnte man erwarten, dass nur die primären Glycole zwei Stufen einer regelmässigen Oxydation zur Säure unterworfen werden können (s. oben), während den primärsecundären Glycolen nur ein Fall einer

regelmässigen Substitution des Wasserstoffs durch Sauerstoff entsprechen müsste u. s. w. *)

Es wäre leicht, alle diese Voraussetzungen zu erschöpfen, doch sind bei dem Mangel an Thatsachen und bei der Unvollkommenheit der chemischen Theorien (§ 49) viele dieser Speculationen noch zu frühzeitig.

Obgleich die Existenz von complicirteren Pseudoglycolen keinem Zweifel unterliegt, so ist doch bis jetzt nur *eine* Varietät des einfachsten bekannten Gliedes, des normalen Aethylglycols, bekannt, während theoretisch auch noch das Bestehen des ihm isomeren Pseudoglycols möglich erscheint:



Zugleich ist das Aethylglycol $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ nicht nur unbekannt, sondern seine Existenz selbst ist zweifelhaft; es bildet sich nicht bei Reactionen, wo man seine Entstehung mit Wahrscheinlichkeit voraussetzen könnte (Butlerow). Die Theorie ist einstweilen noch nicht im Stande, die Ursachen dieser Erscheinung zu erklären, und dieser Umstand mag ebenfalls als Warnung vor allzu grossem Vertrauen auf sie dienen.

Allgemeine Entstehungsweisen der gesättigten Glycole.

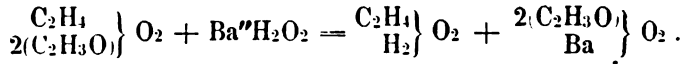
144. Aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen $\text{C}_n \text{H}_{2n}$ entstehen die Glycole durch, auf verschiedene Weise erreich-

*) Die neuesten Versuche von Dossios bestätigen diese Voraussetzung: die sogenannte gewöhnliche (Aethyliden-)Milchsäure $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{HO}) \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right.$ liefert

bei weiterer Oxydation keine zweibasische Säure von demselben Kohlenstoffgehalt, sondern zerfällt zu Essigsäure (resp. Essigsäurealdehyd) und Ameisensäure, während die Paramilchsäure (Aethylenmilchsäure) $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2, \text{HO} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right.$

bei der Oxydation in Malonsäure $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}(\text{HO}) \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right.$ übergeht. Eine dieser Milchsäuren wird aber durch die Oxydation des jetzt bekannten Propylglycols erhalten. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

bare Hinzufügung von zwei Wasserresten. Die Kohlenwasserstoffe vereinigen sich direct mit Brom und Jod, und die entstandenen Haloäther geben, wenn sie doppelten Zersetzungen mit Salzen verschiedener Säuren unterworfen werden, zusammengesetzte Aether der Glycole, die ferner bei Behandlung mit einem Alkali das Glycol ausscheiden.* Auf diese Weise ist z. B. aus Jodäthylen $C_2H_4J_2$ und essigsäurem Silber (Würtz), oder aus Bromäthylen und essigsäurem Kalium (Atkinson) Essigsäure - Aethylglycoläther erhalten worden, der mit Aetzkali oder Barythydrat das Glycol selbst giebt; z. B.



Ebenso kann man durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit unterchloriger Säure $HClO$ die ersten Chloranhydride (Chlorhydrin der Glycole $\left[\left. C_nH_{2n} \right\} \begin{array}{l} Cl \\ H \end{array} \right\} O$; Carius) darstellen, und sie bei Einwirkung einer *wässrigen* Alkalilösung in Glycole verwandeln.

Ferner ist von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} für Amylen durch Versuch bewiesen (Carius), dass es sich mit Wasserstoffhyperoxyd H_2O_2 (welches zwei Wasserreste darstellt) vereinigen und Amylglycol bilden kann.

Alle diese Entstehungsweisen, bei denen der Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} als solcher, durch reine Reactionen, in die Zusammensetzung des Glycols tritt, machen es möglich von der chemischen Structur des Kohlenwasserstoffs mit Wahrscheinlichkeit auch auf die chemische Structur der Glycole schliessen zu können. Hier darf jedoch auch der Umstand nicht ausser Acht gelassen werden, dass isomere Stoffe bei

* Es muss jedoch erwähnt werden, dass einige Modificationen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , wie es scheint, unfähig sind, bei dieser Reaction Glycole zu liefern. Diamylen $C_{10}H_{20}$ vereinigt sich mit Brom und giebt $C_{10}H_{20}Br_2$, woraus durch doppelte Zersetzung der Essigsäureäther

$\left. C_{10}H_{20} \right\} O_2$ gewonnen werden kann; dieser letztere giebt jedoch bei Einwirkung von Aetzkali keinen Glycol, sondern ein Anhydrid — Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$. Aus dem essigsäuren Aether des Triamylens $C_{15}H_{30}$ erhält man sogar, unter entsprechenden Umständen, den Kohlenwasserstoff Benylen $C_{12}H_{24}$. (Bauer).

analogen Reactionen zuweilen auch identische und nicht nur isomere Producte geben können. In der That soll das als gebromtes Bromäthyl bekannte Haloïdderivat $C_2H_4Br_2$, welches bei Einwirkung von Brom auf Bromäthyl entsteht, dem Bromäthylen $C_2H_4Br_2$, welches durch Vereinigung von Brom mit Aethylen bereitet wird, nicht identisch, sondern nur isomer sein. Dessen ungeachtet giebt das gebromte Bromäthyl (wenn die angeestellten Beobachtungen richtig sind) ganz dasselbe Aethylglycol wie das Bromäthylen (Caventou).

Von den Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n-2}$ wird man wahrscheinlich zu den zweiatomigen Alkoholen gelangen können, wenn man diese Kohlenwasserstoffe mit zwei Molectlen Haloïdwasserstoffsäure vereinigt und die Haloïdderivate doppelten Zersetzungen unterwirft. Ein solcher mit Diallyl C_6H_{10} angestellter Versuch (Wurtz) führte, mittelst der Bildung des Jodderivats $C_6H_{12}J_2$, zur Gewinnung des Körpers $\left. \begin{matrix} C_6H_{12} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$, des sogenannten *Diallyldihydrats*, welches dem *Hexylyglycol* isomer ist und scheinbar ein Pseudoglycol darstellt. Von den Alkoholen höherer Atomigkeit kann man zu den Glycolen vermittelt der Haloïdanhydride übergehen, gerade so wie aus den ersten Haloïdanhydriden der Glycole einatomige Alkohole gewonnen werden können (§ 132). Auf diese Weise kann das erste Chloranhydrid des dreiatomigen Alkohols Glycerin $\left. \begin{matrix} C_3H_5Cl \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$, seiner Zusammensetzung nach als einfachgechlortes Propylglycol erscheinend, in Propylglycol übergeführt werden, wenn man das Chlor durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff substituirt (Laurenco).

Eigenschaften der gesättigten Glycole.

145. Der chemischen Zusammensetzung nach die Mitte zwischen den ein- und dreiatomigen Alkoholen einnehmend, stehen die Glycole auch ihren Eigenschaften nach zwischen diesen und jenen. Die bis jetzt bekannten und am besten erforschten, ihrem Moleculargewichte nach die niederen Stufen der homologen Reihe einnehmenden Glycole sind farblose durchsichtige dickflüssige Stoffe, die zwar keinen Geruch, aber einen aromatischen, stüsslichen Geschmack besitzen. Sie erinnern somit einerseits an die einatomigen Alkohole, audererseits an den

dreiatomigen Alkohol Glycerin, der von Syrupsconsistenz ist und einen rein süßsen Geschmack besitzt. Die niederen Glycole mengen sich leicht mit Wasser und Weingeist, sind schwerer als Wasser und besitzen einen ziemlich hohen, nahe bei 200° gelegenen Siedepunct. Glycole von etwas höherem Moleculargewicht sind zwar ebenfalls noch flüssig, lösen sich aber in Wasser entweder gar nicht oder nur schwer. Der Siedepunct der jetzt bekannten Glycole bietet eine interessante Eigenthümlichkeit dar: für die niederen Glieder wenigstens steigt er nicht nur nicht, sondern sinkt noch ein wenig mit Zunahme des Moleculargewichts: *Aethylglycol* siedet bei 197,5°. *Propylglycol* bei circa 188°, *Butylglycol* bei circa 183°, *Amylglycol* bei 177°. Der Siedepunct der höheren Glycole (*Hexyl-, Octylglycol*) liegt jedoch, soviel bekannt, über 200°. *Aethyl- und Propylglycol* scheinen der Structur nach nicht ganz analog zu sein, und man kann auch nicht behaupten, dass die drei letztgenannten Glycole auch wirklich unter sich analog seien. Wenn man darnach urtheilt, dass *Propyl- und Butylglycol* einer ersten Stufe der Oxydation — Substitution von zwei Atomen Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff — unterliegen. (*Butylglycol* giebt *Butylactinsäure*)*) während *Amylglycol*, bei der Oxydation ein Atom Kohlenstoff und Wasserstoff verlierend, eine Säure von derselben Zusammensetzung wie *Butylglycol* liefert, so lässt sich eher voraussetzen, dass *Amylglycol* dem *Propyl- und Butylglycol* nicht analog sei. Dass keine vollständige Analogie zwischen den bis jetzt bekannten Glycolen stattfindet, darauf weist auch ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure hin: *Aethylglycol* kann mit ihr Jodäthylen $C_2H_4J_2$ geben, und ähnlich verhält sich *Diallyldihydrat*, welches mit Jodwasserstoff die Verbindung $C_6H_{12}J_2$ bildet, während *Propylglycol, Butylglycol* und das dem *Diallyldihydrat* isomere *Hexylglycol* bei Einwirkung von Jodwasserstoff in einfachjodirte gesättigte Derivate

*) Diese Säure ist höchst wahrscheinlich identisch mit der Di-

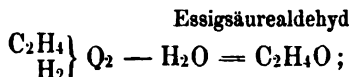
methoxalsäure $\left\{ \begin{array}{l} H \\ C(CH_3) \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$, weil das jetzt bekannte *Butylglycol* aus dem

aus *Amylalkohol* bereiteten *Butylen* dargestellt worden ist und diesem *Butylen* die Structur $\left\{ \begin{array}{l} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{array} \right\}$ zukommt (vgl. § 132 Anmerk.).

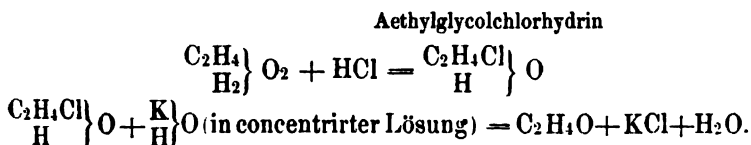
(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

C_3H_7J , C_4H_9J und $C_6H_{13}J$ übergehen. — Es lässt sich erwarten, dass beim Erforschen solcher Umwandlungen der Glycole, wo ihr Radical einer Umwandlung unterworfen wird, diese unvollständige Analogie (Verschiedenartigkeit in der chemischen Structur der Glycolradicale C_nH_{2n}) noch schroffer hervortreten wird.

Mit Fünffachechlorphosphor geben die Glycole zweifachgechlornte Haloïdderivate, die mit den aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} , aus denen die Glycole entstanden, erhaltenen identisch sind. Die Glycole (Aethyl- und Propylglycol) geben, wenn sie unmittelbar bei Einwirkung von Chlorzink Wasser verlieren, Aldehyde, welche mit den aus den entsprechenden einatomigen Alkoholen durch Oxydation erhaltenen identisch sind:



geschieht aber die Wasserentziehung mittelbar, so entstehen Anhydride: sogenanntes Aethylenoxyd, Propylenoxyd u. a. Diese letzteren Körper sind den Aldehyden isomer und können bei Vereinigung mit Wasser wieder in Glycole übergehen, während die Aldehyde dazu nicht fähig sind. Ein solches Verhalten berechtigt zu der Annahme, dass die Gruppe C_nH_{2n} , z. B. im Aethylglycol und im Aethylenoxyd, von gleicher chemischer Structur sei, während diese Gruppe im Aldehyde eine andere Structur besitzt. Die Reaction (mittelbarer Wasserverlust), bei der die Oxyde $C_nH_{2n}O$ entstehen, ist folgende (Würtz):



146. Zu den Körpern von dem ungesättigten Typus C_nH_{2n} , die den eigentlichen Glycolen analog sind, gehört das *Conylenhydrat* oder *Conylenglycol* C_8H_{14} } O_2 , welches aus der Verbindung von Conylen (s. § 111) mit Brom $C_8H_{14}Br_2$ durch doppelte Zersetzung erhalten wird, indem man zuerst das Bromconylen in den zusammengesetzten essigsauren Aether verwandelt und diesen darauf mit Aetzkali behandelt (Wertheim).

Das Conylenglycol ist eine in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die bei circa 135° siedet.

Ein in seiner Zusammensetzung dem Conylenglycol analoger Körper ist das *Terpin* (s. § 113) $C_{10}H_{20}O_2 = \left. \begin{matrix} C_{10}H_{18} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$.

Seine alkoholische Natur äussert sich in der Fähigkeit, bei Einwirkung der Haloïdverbindungen des Phosphors Haloïd-anhydride (z. B. $C_{10}H_{18}Br_2$), und bei Wechselwirkung von Terpin und Essigsäureanhydrid einen besonderen zusammengesetzten Essigsäureäther (Oppenheim) zu geben. Bei seiner Fähigkeit, das Wasser leicht auszuscheiden und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zu bilden, kann das Terpin nicht als vollkommenes Analogon der eigentlichen Glycole gelten, muss vielmehr als Pseudoglycol betrachtet werden.

Von den weniger gesättigten Dihydraten der Kohlenwasserstoffe erscheinen die einen als Pseudoglycole, von anderen sind nur ihre Substitutionsderivate bekannt, während die Hydrate selbst noch nicht bereitet worden sind. Hierher ist vielleicht der *Pyroschleimalkohol* zu zählen, welcher bei Einwirkung von Natriumamalgam mit Wasser oder von Alkalien (s. § 151) auf *Furfurol* (Pyroschleimsäurealdehyd) (Beilstein) und Pyroschleimsäure (Stalman) entsteht. Seine Zusammensetzung ist $C_5H_6O_2$. Ein wahrer zweiatomiger Alkohol von der nächsten weniger gesättigten Reihe scheint der *Phtalalkohol* $C_8H_{10}O_2$ zu sein, welcher durch Reduction von Phtalsäure mittelst Natriumamalgam erhalten ist (Kolbe und Wischin).

Als zweiatomige Alkohole, die ihrer Zusammensetzung nach dem einatomigen Benzylalkohol entsprechen und einander isomer sind, können das *Saligenin* und das *Orcin* $\left. \begin{matrix} C_7H_8 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ gelten.

Saligenin erhält man durch Zersetzung von Salicin, einem eigenthümlichen Glycoside (dem Derivate einer Zuckerart: Glycose), das in der Rinde von Weiden (*Piria*) vorkommt. Es ist ein weisser krystallinischer Körper, der sich in heissem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löst und beim Erwärmen sublimirt. Wie die eigentlichen Alkohole geht das Saligenin bei regelmässiger Oxydation, was besonders interessant ist, anfangs in *Salicylsäurealdehyd* $C_7H_6O_2$ (ein Isomer der Benzoësäure) oder sogenannte *spiroylige Säure* über, alsdann verwandelt es sich in *Salicylsäure* $C_7H_6O_3$, die sich zum

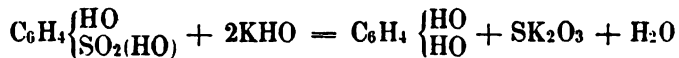
Saligenin ebenso verhält wie Glycolsäure zum Aethylglycol. Man kann aber auch durch Hinzuaddiren von Wasserstoff zum Salicylsäurealdehyd, bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser, Saligenin erhalten (Beilstein und Reinecke). Mit Säuren kann das Saligenin, wenn auch schwierig, zusammengesetzte Aether geben (Berthelot), bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor giebt es jedoch kein Chloranhydrid. Unter dem Einfluss dieses Reagenzes, wie überhaupt unter dem Einfluss Wasser absorbirender Stoffe, verliert das Saligenin leicht H_2O und giebt *Saliretin* C_7H_6O , welches dem Benzoësäurealdehyd isomer ist und sich zum Saligenin wie Aethylenoxyd zu Aethylglycol verhält, seinen Eigenschaften nach dem Aethylenoxyd jedoch nicht analog ist. Zwischen Saligenin und Benzylalkohol bestehen indessen nicht genau dieselben Beziehungen, wie zwischen Aethylalkohol und Aethylglycol. Es verwandelt sich in der That die Benzoësäure, welche durch Oxydation von Benzylalkohol erhalten wurde, nicht in *Salicylsäure* (s. oben), wie etwa die durch Oxydation von Weingeist erhaltene Essigsäure in die durch Oxydation von Aethylglycol erhaltene Glycolsäure übergeht, sondern sie giebt unter ähnlichen Umständen die der Salicylsäure isomere *Oxybenzoësäure*. Das dem Saligenin isomere *Orcin*, welches aus, in verschiedenen Färberflechten (*Variolaria dealbata* u. u.) enthaltenen Säuren gewonnen wird, scheint einen mehr als Saligenin von der Norm entfernten Pseudoalkohol darzustellen.*) Die zweiatomige alkoholische Natur des Orcin findet auch in der Bildung von Aethern nach der allgemeinen Formel $\left. \begin{matrix} C_7H_6 \\ R'_2 \end{matrix} \right\} O_2$ Bestätigung, wo R' das Radical einer einatomigen Säure bezeichnet. Solche, krystallinische Körper darstellende Aether sind bei Ein-

* Der sogenannte Anisalkohol (s. unten Anhydridohydrate) $C_7H_6O_2$, welcher *einen* nicht substituirten Wasserrest enthält und daher die Eigenschaften eines einatomigen Alkohols besitzt, enthält Methyl statt des Wasserstoffs eines Wasserrestes, so dass seine abgekürzte rationale Formel $\left. \begin{matrix} CH_3 \\ C_7H_5 \\ H \end{matrix} \right\} O$

ist. Bei Substitution des Methyls durch Wasserstoff muss auch aus ihm ohne Zweifel ein mit dem Saligenin isomerer Glycol entstehen, der, nach den Eigenschaften des Anisalkohols zu urtheilen, wahrscheinlich der Norm näher kommen wird, als das Saligenin.

wirkung von Chloracetyl, Chlorbutyryl, Chlorbenzoyl auf Orcin erhalten worden (De Luynes).

147. Die mit Saligenin und Orcin homologen und mehr als Saligenin von der Norm entfernten Dihydrate sind: *Brenzcatechin* oder *Oxyphenol*, *Hydrochinon* und *Resorcin* $C_6H_6O_2$, welche alle drei unter einander isomer sind und alle durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch einen Wasserrest in Phenol aus dem letzteren erzeugt werden können.*) Diese Körper verhalten sich also zu dem Phenol ebenso wie Aethylglycol zu Aethylalkohol. Zu den normalen, noch nicht dargestellten aromatischen Glycolen werden sie sich offenbar so, wie die Phenole überhaupt zu den einatomigen normalen aromatischen Alkoholen verhalten. — Die Isomerie von Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon erklärt sich aus der ungleichen chemischen Bedeutung der Wasserstoffatome im Phenyl C_6H_5 . Je nach der Substitutionsmethode und je nachdem, ob das eine oder das andere Wasserstoffatom des Phenols durch Wasserrest substituiert wird, entsteht der eine oder der andere der drei genannten Körper (Körner). Pyrocatechin ist eine weisse krystallinische Substanz, die ohne Zersetzung verdampft und sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Es bildet sich aus der Oxysalicylsäure $C_7H_5O \left\{ \begin{array}{l} O_3 \\ H_3 \end{array} \right.$ und einigen Isomeren derselben, gerade wie Phenol aus Salicylsäure, durch Verlust von Kohlensäure (Lautemann). Es kann auch, zusammen mit dem Hydrochinon, durch Einwirkung von Aetzkali auf die monojodirten Producte des Phenols (auf ein Gemisch zweier isomeren Monojodphenole) erhalten werden (Körner). Ausserdem wird Pyrocatechin aus einer der isomeren Phenolsulphosäuren bei der Einwirkung von Aetzkali gebildet (Kekulé)



und auch aus einigen sogenannten Gerbstoffen, besonders aus Katechugerbstsäure, durch trockene Destillation gewonnen. Durch starkes Nitriren wird es sich wahrscheinlich, dem Phenol ent-

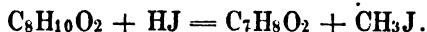
*) Um ein solches Verhältniss zu bezeichnen, gebraucht man die Silbe „oxy.“ In diesem Sinne kann das Aethylglycol Oxyäthylalkohol genannt werden, und alle drei genannten Körper Brenzcatechin, Hydrochinon und Resorcin verdienen mit demselben Rechte den Namen „Oxyphenol.“

sprechend, in ein dreifachnitriertes Derivat — *Oxytrinitrophenol* oder *Stiphninsäure* verwandeln. Bei Oxydation giebt es, wie das Phenol, keine Säuren. *Hydrochinon* (Wöhler) stellt ebenfalls einen krystallinischen Körper dar und kann, ausser der soeben erwähnten Methode, durch Kohlensäureabspaltung aus der, der Oxysalicylsäure isomeren *Carbohydrochinonsäure* gewonnen werden. Es entsteht auch aus dem sogenannten *Chinon* $C_6H_4O_2$ (vgl. § 196) durch Addition von Wasserstoff, und aus einigen Gerbstoffen, z. B. Chinasäure, bei trockener Destillation. Endlich kann Hydrochinon noch aus dem Glucosid *Arbutin*, welches sich in Blättern und Stengeln der Heidelbeeren findet und sich zum Hydrochinon verhält wie Salicin zu Saligenin, gewonnen werden. Die Bildung von Hydrochinon aus Chinon entspricht offenbar der Gewinnung der normalen und secundären einatomigen Alkohole aus den Aldehyden und Ketonen, hier ist jedoch die Existenz eines Mittelgliedes, welches seiner empirischen Zusammensetzung nach als Verbindung von Chinon und Hydrochinon erscheint, bemerkenswerth. Dies ist das sogenannte *grüne Hydrochinon*, ein Körper, der in Lösung eine rothe Färbung zeigt, und in starrem Zustande grüne, mit starkem Metallglanz begabte Krystalle bildet.

Das farblose sowie das grüne Hydrochinon geben, wenn sie oxydirt werden, Chinon, gehen aber bei fortgesetzter Oxydation nicht in Säuren über. Dem Chinon schliesst sich das mit ihm isomere *Umbelliferon* an, welches durch trockene Destillation der in einigen Doldenpflanzen (Umbelliferae) enthaltenen Harzen gewonnen wird (Zwenger). Chinon und Umbelliferon verhalten sich offenbar zu den Oxyphenolen etwa in der Weise, wie die Aldehyde zu den normalen und die Ketone zu den secundären Alkoholen. Das dritte Isomer $C_6H_4 \left. \begin{array}{l} H_1 \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$ *Resorcin* ist durch Zusammenschmelzen einiger Harze (Galbanum, Ammoniakharz) mit Aetzkali gewonnen (Hlasiwetz und Barth). Es bildet sich auch durch Einwirkung von Aetzkali auf eine der isomeren Phenolsulphosäuren (Kekulé) oder auf ein besonderes Monojodphenol (Parajodphenol), welches mit den zwei sich durch directes Jodiren von Phenol bildenden Monojodphenolen isomer ist und durch Verwandlungen aus Parajodanilin erhalten wird (Körner). Die zweiatomige alkoholische Natur von Resorcin, wie die von Orcin, lässt sich aus der

Bildung von zusammengesetzten Aethern $\left. \begin{matrix} C_6H_4 \\ R'_2 \end{matrix} \right\} O_2$, wo R' Acetyl oder Benzoyl ist, erkennen. Diese Aether entstehen durch Einwirkung von Chloracetyl oder Chlorbenzoyl auf Resorcin (Malin).

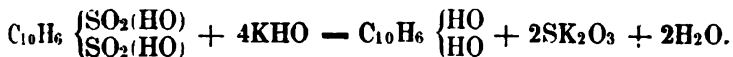
Zu den höheren Homologen der Oxyphenole muss das dem Resorcin und dem Orcin analoge *Betaorcin* $C_7H_5O_2$ gezählt werden. Gleich dem Orcin wird dasselbe aus einigen Flechten gewonnen. Dem Betaorcin isomer muss der Körper sein, der durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf eigentlich sogenanntes Kreosot erhalten wird. Kreosot ist ein Derivat dieses Körpers, in dem ein Atom des Hydratwasserstoffs durch Methyl substituiert ist, und verwandelt sich folgendermassen (Hugo Müller):



Der aus Kreosot auf diese Weise entstehende Körper könnte *Oxykresol* genannt werden.

Ein noch weiter vom Sättigungspunct entferntes Derivat eines Kohlenwasserstoffhydrats ist, wie es scheint, der Oreoselonalkohol $C_7H_8O_2$. Dieser Körper lässt nach seinen Reactionen, in denen er sich wie ein einatomiger Alkohol verhält, schliessen, dass in ihm, wie in dem Anisalkohol, der Wasserstoff des einen Wasserrests bereits substituiert ist. Oreoselonalkohol bildet, in Form zusammengesetzter Aether der Valerian- und Angelicasäure, die Körper *Athamantin* (aus der Wurzel der Pflanze *Athamanta oreoselinum*) und *Peucedanin* oder *Imperatorin* (aus den Wurzeln von *Peucedanum officinale* und *Imperatoria ostruthium*). — Zu derselben ungesättigten Reihe wie Oreoselonalkohol gehört vielleicht der *Eugenalkohol* (*Eugenol*) $C_{10}H_{12}O_2$, der gewöhnlich Eugensäure genannt wird und sich im flüchtigen Oel der Nelken findet. Er verhält sich einatomig, in ihm aber wie im Anisalkohol und im Kresol ist ein Atom von Hydratwasserstoff bereits durch Methyl ersetzt. Unter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure scheidet sich dieses Methyl aus (Erlenmeyer). Eugenol nähert sich, seiner Fähigkeit nach Wasserstoff gegen Metall auszutauschen und sich bei Mitwirkung von Natrium mit Kohlensäure zu vereinigen (Eugetinsäure bildend), den Phenolen im Allgemeinen; es ist auch fähig mit Säuren zusammengesetzte Aether zu bilden. .

147a. Der seiner empirischen Zusammensetzung nach am wenigsten gesättigte, jetzt bekannte zweiatomige Alkohol ist der *Naphtylglycol* $\left. \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$. Diese krystallinische, nach Kreosot riechende und in Wasser ziemlich lösliche Substanz soll durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf die Disulphonaphthalinsäure gebildet werden (Dusart):



Die Reaction ist hier der oben angegebenen analog, durch welche aus den Phenolsulphosäuren Brenzcatechin oder Resorcin gebildet werden. Diese Reactionen stellen, wie es scheint, eine allgemeine Verwandlungsweise der Sulphosäuren dar (Dusart, Würtz, Kekulé).

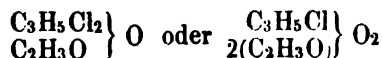
c. Dreiatomige Alkohole oder Trihydrate der Kohlenwasserstoffradicale.

Allgemeine Charakteristik der dreiatomigen Alkohole.

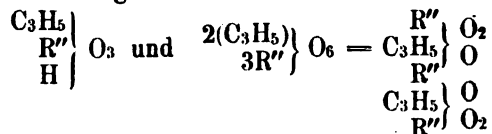
148. Selbstverständlich sind hier, bei einem Gehalt von drei Wasserresten und der Dreiwerthigkeit der Kohlenwasserstoffradicale, drei Substitutionsfälle möglich. Z. B.

Propylglycerin	1. Chloranhydrid od. Monochlorhydrin	2. Chloranhydrid od. Dichlorhydrin	3. Chloranhydrid od. Trichlorhydrin
$\left. \begin{matrix} C_3H_5''' \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$	$\left. \begin{matrix} C_3H_5Cl \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$	$\left. \begin{matrix} C_3H_5Cl_2 \\ H \end{matrix} \right\} O$	$C_3H_5Cl_3$
	Monoessigsäureäther	Diessigsäureäther	Triessigsäureäther
	$\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_3O' \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_3$	$\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ 2(C_2H_3O) \\ H \end{matrix} \right\} O_3$	$\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ 3(C_2H_3O) \end{matrix} \right\} O_3$

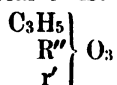
Offenbar sind auch solche Fälle möglich, wo die zusammengesetzten Aether Radicale von zwei oder drei verschiedenen Säuren enthalten, oder wo sich Uebergangskörper zwischen zusammengesetzten Aethern und Haloäthanhydriden bilden; z. B.



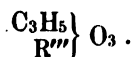
Für zweibasische Säuren mit einem Radical R'' sind hier folgende Aether möglich:



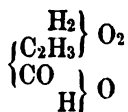
Für eine zweibasische Säure mit dem Radical R'' und eine einbasische mit dem Radical r' ist folgender Fall möglich:



und für eine dreibasische Säure mit dem Radical R''' muss es folgenden Aether geben:



Noch ist es nicht gelungen, aus dreiatomigen Alkoholen durch Oxydation Aldehyde darzustellen, doch geben sie, bei Austausch von Wasserstoff gegen Sauerstoff, so gut wie andere Alkohole Säuren. Ob für einen dreiatomigen Alkohol mehrere solche Oxydationsstufen bestehen können, ist eine Frage, die noch erst durch Versuch bestätigt werden muss, soviel ist jedoch bekannt, dass das Product, welches bei Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch ein Atom Sauerstoff in einem dreiatomigen Alkohol entsteht, eine einbasische Säure ist. In ihr sind drei Wasserreste enthalten, zwei von ihnen behalten ihren alkoholischen Character bei, und nur der dritte, welcher unmittelbar mit der Gruppe CO verbunden ist, besitzt einen Säurecharacter. So verhält sich Propylglycerin zu der aus ihm gewonnenen dreiatomigen einbasischen Glycerinsäure, deren chemische Structur folgende ist:



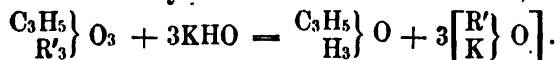
Was die Isomerie der dreiatomigen Alkohole anbelangt, so giebt es wohl kaum einen Grund, an der Möglichkeit ihrer Existenz zu zweifeln. Theoretisch sind hier zahlreiche isomere Modificationen wahrscheinlich, wegen des Mangels an That-sachen jedoch wäre jedes Eingehen auf solche Voraussetzungen voreilig.

Gesättigte Glycerine.

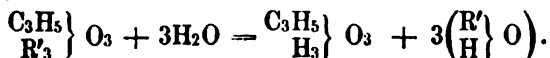
149. Von den gesättigten dreiatomigen Alkoholen oder *Glycerinen* sind nur zwei bekannt: *Propylglycerin* $C_3H_5O_3$ oder einfach *Glycerin*, und *Amylglycerin* $C_5H_{12}O_3$. — Gut erforscht ist nur der erstere. Die Existenz der einfacheren Glieder dieser Reihe, *Aethylglycerin* $C_2H_6O_3$ und *Methylglycerin* CH_4O_3 , ist zweifelhaft.

Sowol Propylglycerin, als auch Amylglycerin können aus bestimmten Modificationen der entsprechenden gesättigten dreiatomigen Derivate $C_3H_5Br_3$ und $C_5H_9Br_3$ durch doppelte Zersetzungen gewonnen werden. Diese Zersetzungen sind denen analog, durch welche Glycole und einatomige Alkohole gewonnen werden können. — Es giebt zwei Modificationen des Haloidderivats von der Formel C_3H_5Br , die Propylglycerin geben können und unter einander isomer sind: die eine, sogenanntes *Tribromallyl*, wird durch Einwirkung von Brom auf Jodallyl (s. § 123) erhalten, die andere, *Tribromhydrin*, entsteht, wenn im Glycerin die Wasserreste durch Brom substituirt werden. Das den beiden vorigen isomere Haloidderivat, welches durch Bromiren des Brompropylens bereitet wird, giebt jedoch kein Glycerin (Berthelot, Würtz). — Amylglycerin hingegen kann aus dem durch Bromiren von Bromamylen $C_5H_{10}Br_2$ bereiteten Derivate $C_5H_9Br_3$ gewonnen werden (Bauer); Bromamylen entsteht seinerseits bei directer Vereinigung von Brom mit Amylen, welches letzteres durch Einwirkung von Chlorzink auf gewöhnlichen Amylalkohol gewonnen wird.

Propylglycerin, welches schon Scheele gewann und *Oel-süss* nannte, wird aus verschiedenen pflanzlichen und thierischen Fetten dargestellt, welche zusammengesetzte dreisäurige Aether des Propylglycerins und verschiedener einatomiger Säuren (mit dem einatomigen Radical R') sind. Beim Zersetzen oder, wie man sich auszudrücken pflegt, Verseifen der Fette durch Alkalien, erhält man Glycerin und die Seife (das Salz) der Säure:



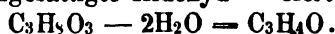
Die Fette können sich bei erhöhter Temperatur (unter starkem Drucke) auch durch Einwirkung von Wasser allein zersetzen:



Endlich ist noch die constante Bildung einer geringen Menge Propylglycerin bei der alkoholischen Gährung von Alkoholen höherer Atomigkeit (zuckerartigen Alkoholen, Pasteur) bemerkenswerth.

Propylglycerin stellt gewöhnlich einen farblosen, süssen Syrup dar, der sich leicht in Wasser und Weingeist löst. Unter gewissen, noch nicht genauer ermittelten Bedingungen kann dasselbe zu einer weissen Krystallmasse erstarren, welche den constanten Schmelzpunkt von $7,2^{\circ}$ zeigt, einmal geschmolzen aber, beim Abkühlen sogar auf -18° , nicht wieder erstarrt. Das specifische Gewicht des Propylglycerin ist $= 1,28$. Es siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei circa $275-280^{\circ}$, wobei es sich jedoch theilweise zersetzt, eine gewisse Quantität Wasser aus seiner Zusammensetzung ausscheidend.

Bei Einwirkung stark Wasser absorbirender Substanzen geht es in das ungesättigte Aldehyd — Acrolein — über:



Bei vorsichtigem Oxydiren verwandelt sich das Glycerin in Glycerinsäure (s. oben). — Bei anhaltender Einwirkung von Hefe und Wasser, bei einer Temperatur von $+20-30^{\circ}$, kann aus Glycerin Propionsäure $C_3H_6O_2$ entstehen.

Beim Erwärmen mit Säuren in zugeschmolzenen Röhren giebt Glycerin leicht zusammengesetzte Aether, künstliche Fette von groesserem oder geringerem Sättigungsgrade (je nach der Temperatur und der Dauer der Einwirkung) d. h. Körper, die Glycerin vorstellen, in welchem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff der Wasserreste durch Säureradicale substituirt sind.

Chlor- und Bromwasserstoffsäure, sowie auch die Verbindungen des Phosphors mit diesen Haloiden bringen bei Einwirkung auf Glycerin verschiedene Haloidanhydride hervor. Jodwasserstoffsäure giebt mit ihm entweder Jodallyl C_3H_5J oder Jodpropyl C_3H_7J . Von dem letzteren hat sich herausgestellt, dass es das Radical des secundären (dimethylirtes Methyl) und nicht des normalen Propylalkohols enthält (Erlenmeyer, Markownikoff). *) Von dem *Amylglycerin* ist einstweilen

*) Was die Structur des Glycerinradicals C_3H_5 anbelangt, so muss demselben jedenfalls die verkürzte rationelle Formel $\left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C H_2 \end{array} \right.$ zukommen. In der That ist in der Glycerinsäure das Radical $\left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ CO \end{array} \right.$ enthalten, und man weiss

nur bekannt, dass es seinen äusseren Eigenschaften nach dem gewöhnlichen Glycerin ähnlich ist. (Bauer).

Ungesättigte Trihydrate der Kohlenwasserstoffradicale.

Ungesättigte, dem Glycerin nah analoge dreiatomige Alkohole sind unbekannt, doch giebt es Körper, die als ungesättigte *Pseudoglycerine* gelten können. Hierher gehört *Pyrogallin* $\left. \begin{matrix} C_6H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$ (mit Unrecht auch *Pyrogallussäure* genannt), welches sich zum Oxyphenol gerade so verhält, wie das letztere zum Phenol, und daher *Dioxyphenol* genannt zu werden verdient. Pyrogallin entsteht aus *Dioxysalicyl-* oder *Gallussäure* (s. § 193) durch Verlust von Kohlensäure, analog der Bildung von Phenol aus Salicylsäure. Pyrogallin ist weiss, krystallinisch, flüchtig und zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, in Gegenwart von Alkalien heftig Sauerstoff zu absorbiren, wobei es etwas Kohlensäure und Kohlenoxyd ausscheidet und sich dunkelbraun färbt. Beim Erwärmen mit Stearinsäure (Rösing), und mit Chloracetyl (Nachbaur), kann Pyrogallin, doppelten Zersetzungen unterliegend, Verbindungen liefern, welche Producte der Substitution des Wasserstoffs im Pyrogallin durch ein Säureradical vorstellen. Diese Verbindungen sind seine zusammengesetzten Aether.

Mit Pyrogallin isomer ist *Phloroglucin*, welches, wie es scheint, ebenfalls mit einem alkoholischen Character begabt ist. Beide Körper können als unter sich isomere Dioxyphenole betrachtet werden. Phloroglucin entsteht aus *Phlorrhetin*, *Morin*, *Maklurin* und *Quercetin* (Hlasiwetz). Phlorrhetin und Quercetin stellen ihrerseits Umwandlungsproducte besonderer, in einigen Pflanzen vorkommender Glukoside — *Phlorrhizin* (vgl. § 139) und *Quercitrin* — vor, und Morin und Maklurin werden aus dem Färber-Maulbeerbaum (*Morus tinctoria*) erhalten. Alle enthalten sie einen oder mehrere Phloroglucinreste (Phloroglucine, welche eine grössere oder geringere Anzahl Wasserreste verloren haben), die durch Sauerstoff entweder unter einander oder mit Resten anderer Körper verbunden sind. Sie geben Phloroglucin, die einen bei Mitwirkung von nascirendem

jetzt, dass die Gruppe CO der Säuren auf Kosten der Gruppe CH₂ der Alkohole entsteht. (Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Wasserstoff, die anderen bei Mitwirkung von Wasser. Der Wasserstoff und die Elemente des Wassers dienen, hier so gut wie in vielen anderen Fällen, ohne Zweifel zum Ergänzen der sich von einander trennenden Reste und zum Verwandeln derselben in Molecule.

d. Vieratomige Alkohole oder Tetrahydrate der Kohlenwasserstoffradicale.

Gesättigte Tetrahydrate der Kohlenwasserstoffradicale.

150. Es sind nur zwei Körper bekannt, deren chemischer Character hinreichend bekannt ist, um sie als vieratomige gesättigte Alkohole anzuerkennen; diese sind *Propylphycit* $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_4 \\ \text{H}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ und *Erythrit* $\left. \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_6 \\ \text{H}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ (*Erythromannit, Phycit, Pseudorcic, Erythroglucin.*) Der erste derselben, welcher übrigens, wie es scheint, seinen Eigenschaften nach dem Erythrit nicht vollkommen analog ist, wird künstlich erhalten (Carius, wenn man Barytwasser entweder auf das unvollständige, durch directe Vereinigung von Unterchlorigsäure mit Epichlorhydrin (s. § 242) erhaltene Chloranhydrid $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$, oder auf das gebrante sich beim directen Bromiren von Dichlorhydrin bildende Dichlorhydrin $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ einwirken lässt. Propylphycit krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer amorphen Masse ein. Es löst sich leicht in Wasser, schmeckt süß und verwandelt sich bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in

die vieratomige einbasische *Propylphycitsäure* $\left. \begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_2\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_3$, die

ebenfalls nicht krystallisationsfähig ist. Der Erythrit wird aus einigen niederen Pflanzen gewonnen: aus *Rocella Montagnei* und aus *Protococcus vulgaris*. In der ersteren ist ein besonderer zusammengesetzter Aether des Erythrits und der Orsellinsäure (sogenanntes *Erythrin*, welches mit Alkalien, Erythrit bildend, zerfällt) enthalten.

Erythrit ist ein weisser, krystallinischer, leicht in Wasser löslicher Körper von süßem Geschmack. Beim Erwärmen schmilzt er bei 120° und kann bei 300° theilweise verflüchtigt

werden. Seine alkoholische Natur giebt sich durch die Fähigkeit, beim Erwärmen mit Säuren zusammengesetzte Aether zu liefern, zu erkennen, wobei mit *einem* Molecul Erythrit bis zu vier Moleculen einer einatomigen Säure in Reaction treten können. Die Analogie des Erythrits mit Glycerin u. a. leuchtet auch daraus hervor, dass es mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (s. §§ 108, 119, 135) Jodpseudobutyl C_4H_9J liefert (de Luynes). Beim Schmelzen mit Aetzkali giebt Erythrit Wasserstoff und Essigsäure (Lamy):



Unter den ungesättigten vieratomigen Alkoholen ist nur der *Naphtenalkohol* $\left. \begin{matrix} C_{10}H_8 \\ H_4 \end{matrix} \right\} O_1$ bekannt. Dieser wird aus Naphtalin durch Hinzuaddiren von Unterchlorigsäure und durch Zersetzen des erhaltenen Körpers $\left. \begin{matrix} C_{10}H_8Cl_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ mittelst Alkalien erhalten (Neuhoff). Er stellt eine krystallinische, in Wasser wenig lösliche Substanz vor. Durch verdünnte Salpetersäure wird der Naphtenalkohol in eine besondere Säure, die *Naphtoxalsäure* $C_{10}H_8O_6$, die wahrscheinlich vieratomig und zweibasisch ist, verwandelt.

e. Hydrate der Kohlenwasserstoffradicale höherer Atomigkeit oder zuckerartige Alkohole.

Allgemeine Bemerkungen über Zusammensetzung und Eigenschaften der Alkohole höherer Atomigkeit.

151. Fünfatomige Alkohole blieben bis jetzt unbekannt, doch ist bei den jetzt geltenden theoretischen Anschauungen kein Grund zu der Voraussetzung, dass solche nicht bestehen könnten. *)

*) Obgleich bis jetzt noch kein fünfatomiger Alkohol erhalten worden ist, so wird doch das einfachgebromte Valerylen (s. § 112) wahrscheinlich als Ausgangspunct für die Bereitung eines solchen Alkohols dienen können. Es vereinigt sich mit Br_2 und giebt $C_5H_7Br_2$, in welches Wasserreste an Stelle des Broms einzuführen vielleicht gelingen wird. Ebenso kann sich wahrscheinlich das einfachgebromte Valerylen mit Unterchlorigsäure zu dem Körper $\left. \begin{matrix} C_5H_7BrCl_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ vereinigen, aus welchem bei Einwirkung von Alkalien vielleicht der Alkohol $\left. \begin{matrix} C_5H_7 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ entstehen könnte.

Die Zahl der bekannten sechsatomigen Alkohole ist ziemlich bedeutend. Hierher gehören viele der unter dem Namen *zuckerartige Stoffe* bekannten Körper. — Einige Aehnlichkeit dieser letzten, den äusseren Eigenschaften nach, mit Glycerin liess in ihnen eine alkoholische Natur voraussetzen, und über die Richtigkeit dieser Voraussetzung blieb kein Zweifel, nachdem sich herausstellte, dass viele zuckerartige Substanzen bei Einwirkung von Säuren Derivate geben, die den zusammengesetzten Aethern vollkommen analog sind (Berthelot). Das Maximum der hierbei mit *einem* Molecul eines Zuckers in Reaction tretenden Quantität einer einatomigen Säure (sechs Molecüle) wies auf ihre Atomigkeit hin. Später wurden auch einige andere Verhältnisse bekannt (s. unten), die die Charakteristik dieser höheren Hydrate als Alkohole vervollständigten, und auf das Ungesättigtsein einiger von ihnen hinwiesen. Zugleich gelangte man bei genauerem Durchführen der Analogie zwischen den zuckerartigen Substanzen und den niederen vielatomigen Alkoholen dahin, dass nicht alle Zuckerarten als wirkliche Alkohole betrachtet werden können: unter ihnen fanden sich auch solche, die durch Wasseraufnahme in einfachere Körper zerfallen können; diese Umwandlung aber ist ein Kennzeichen solcher Anhydride, in denen die Kohlenstoffradicale mittelbar — durch Sauerstoff — mit einander vereinigt sind. Die jetzt bekannten Repräsentanten der sechsatomigen gesättigten Alkohole sind *Mannit* und dessen Isomer *Dulcit* oder *Melampyrit*. Als ungesättigte Alkohole von derselben Atomigkeit erscheinen die sogenannten *Glukosen*.

Alle bis jetzt genügend bekannten sechsatomigen Alkohole enthalten sechs Atome Kohlenstoff im Molecul, ein Umstand, der Aufmerksamkeit verdient und der zu der Idee geführt hat, dass in den einfachsten homologen Gliedern vielleicht aller Alkohole die Zahl der Kohlenstoffatome gleich ist der Zahl der Wasserreste (der Atomigkeit). Abgesehen von den zweifelhaften Angaben über die Existenz des Aethylglycerins und der in neuerer Zeit gemachten Entdeckung von Propylphycit stellt es sich in der That heraus, dass der einfachste einatomige (Methyl-)Alkohol ein, der einfachste zweiatomige Alkohol (Aethylglycol) zwei, der einfachste dreiatomige Alkohol (Propylglycerin) drei, der vieratomige (der einzige früher bekannte) Alkohol (Erythrit) vier, und die einfachsten sechsatomigen

Alkohole (Mannit u. a.) sechs Atome Kohlenstoff enthalten. Einstweilen besteht kein Grund zu der Annahme, dass die höheren Homologe der sechsatomigen Alkohole nicht beständen, doch sind sie bis jetzt wenigstens unbekannt geblieben.

Vorkommen und Entstehungsweise der höheren Alkohole.

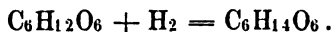
152. Die höheren Alkohole sind hauptsächlich in Pflanzenorganismen verbreitet, finden sich aber auch im Thierreich. Besonders kommen im Pflanzenreich solche Derivate dieser Alkohole vor, in denen der Wasserstoff der Wasserreste durch verschiedene Gruppen substituirt ist. Diese Körper, die grösstentheils zur Classe der Anhydrido-Hydrate gehören und bei doppelten Zersetzungen leicht zuckerartige Alkohole geben, sind unter dem allgemeinen Namen *Glukoside* bekannt. In naher Beziehung zu den höheren Alkoholen stehen ferner diejenigen der sogenannten *indifferenten stickstofffreien Pflanzenstoffe*, die, wie z. B. Zellstoff, Stärke u. a., wenn sie sich unter gewissen Bedingungen mit Wasser vereinigen, in Glukose übergehen können. Auf ähnliche Weise entstehen diese letzteren auch aus einigen zuckerartigen Stoffen, die unvollständige Anhydride höherer Alkohole vorstellen, bei Einwirkung von Wasser: der gewöhnliche Rohrzucker oder *Saccharose* verwandelt sich auf diese Weise in Glukose.

Die künstliche Gewinnung eines sechsatomigen Alkohols durch reine Reactionen scheint bis jetzt nur in einem Falle gelungen zu sein, nämlich bei der Darstellung von sogenannter *Phenose* aus dem Benzol (s. unten § 154). Fälle synthetischer Bildung derselben bei verschiedenen nicht näher aufgeklärten Verwandlungen sind aber auch schon früher bekannt gewesen: bei Einwirkung von Natriumamalgam auf den zusammengesetzten Oxalsäure-Aethyläther entsteht ein zuckerartiger Körper, welcher gähren kann und wahrscheinlich zu den Glukosen gehört (Löwig); bei Einwirkung von Alkalien auf *Dioxy-methylen* $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}_2$ (ein Körper, welcher das zusammengesetzte Anhydrid des als selbständiges Molekül unbekanntes Methylen (CH₂)" vorstellt) entsteht ein zuckerartiger Körper *Methylenitan* (Butlerow), welcher vielleicht einem der Anhydride des Mannits, dem sogenannten *Mannitan*, gewissermassen analog ist. — Wenn die Beob-

achtung Berthelot's, dass aus Glycerin unter gewissen Umständen ein glukoseartiger Körper entstehen kann, richtig ist, so stellt dieser Fall auch eine Art synthetischer Bildung eines zuckerartigen Alkohols dar.

Gesättigte sechsatomige Alkohole.

153. Die gesättigten sechsatomigen Alkohole werden durch Mannit und den mit ihm isomeren Dulcit (*Melampyrit*) $\left. \begin{matrix} C_6H_{12} \\ H_6 \end{matrix} \right\} O_6$ repräsentirt. Beide werden fertig in Pflanzen angetroffen; der erstere in verschiedenen Eschenarten (*Fraxinus*), und namentlich in deren Saft, welcher, eintrocknend, die sogenannte *Manna* giebt; der zweite in der aus einer unbekanntnen Madagascari-schen Pflanze gewonnenen Manna, im Saft von *Melampyrum nemorosum* sowie auch einiger anderer Pflanzen. Ausserdem kann Mannit neben einem gummiartigen Körper bei sogenannter schleimiger Gährung aus Rohrzucker und einigen anderen zuckerartigen Stoffen entstehen. Aus der linksdrehenden Glukose (Levulose) wird Mannit durch Addition von Wasserstoff bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser (Linne-mann) erhalten:



Mannit und Dulcit krystallisiren beide in durchsichtigen prismatischen Krystallen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind und einen süssen Geschmack besitzen. Beide sind nicht flüchtig und üben auf den polarisirten Lichtstrahl keine Wirkung aus. Bei schwacher Oxydation gehen sie unter Verlust von Wasserstoff in besondere Glukosen $C_6H_{12}O_6$ über, welche daher als Aldehyde dieser gesättigten Alkohole betrachtet werden können (Gorup-Besanez, Carlet). Eine stärkere Oxydation verwandelt den Mannit, unter Substitution von zwei Atomen Wasserstoff durch Sauerstoff, in *Mannitsäure* (Gorup-Besanez). Eine noch stärkere Oxydation zerstört die Mannit- und Dulcitmoleküle. Bei Einwirkung von Salpetersäure kann aus ihnen Schleimsäure (§ 198), Traubensäure (oder deren Isomer) (§ 193), sowie auch Oxal- und Ameisensäure entstehen.

Anhaltendes Erwärmen, und besonders bei Mitwirkung von Säuren, scheidet aus diesen Alkoholen Wasser aus; durch

Verlust von einem Molekül Wasser entsteht aus Mannit *Mannitan*, und aus Dulcitol *Dulcitan*. — Unter Verlust von zwei Molekülen Wasser entsteht aus Mannit sogenanntes *Mannid* (Berthelot).

Mit vielen Säuren, entweder direct oder erst beim Erwärmen, geben Mannit und Dulcitol zusammengesetzte Aether, zuweilen verlieren sie aber zu gleicher Zeit auch Wasser, so dass die erhaltenen Körper als zusammengesetzte Aether des Mannitans und Dulcitolans erscheinen. Wie die Alkohole von höherer Atomigkeit überhaupt, besitzen Mannit und Dulcitol die Fähigkeit, bei Einwirkung von Metalloxyden den Wasserstoff der Wasserreste gegen Metall zu vertauschen; somit bestehen denn z. B. Calcium- und Bleiderivate des Mannits.

Bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure giebt sowohl Mannit als auch Dulcitol (s. § 119) Jod-(Pseudo)-Hexyl $C_6H_{13}J$ (Erlenmeyer und Wanklyn). In beiden Fällen wird, wie es scheint, dieselbe Jodverbindung erhalten, doch bildet sie sich aus Dulcitol dem Anschein nach schwieriger und in geringerer Quantität.

154. Von den ungesättigten sechsatomigen Alkoholen sind besonders drei isomere Varietäten der Glukose $\left. \begin{matrix} C_6H_6 \\ H_6 \end{matrix} \right\} O_6 = C_6H_{12}O_6$ bekannt, die sich entweder durch ihr Aeußeres oder durch ihre Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl von einander unterscheiden. *Dextrose* (Traubenzucker, Stärkezucker, gewöhnliche oder rechte Glukose) kann (aus wässriger Lösung mit einem Molekül Krystallwasser, aus alkoholischer Lösung wasserfrei) in kleinen undeutlichen Krystallen krystallisiren und dreht die Polarisations ebene nach rechts; *Levulose* (Frucht- oder nichtkrystallinischer Zucker, linke Glukose) bildet eine syrupartige Masse und dreht die Polarisations ebene nach links; *Galactose* (Milchzucker) krystallisirt leichter als Dextrose und dreht wie diese die Polarisations ebene nach rechts. An diese schliessen sich noch viele andere, noch wenig erforschte Körper an, die unter verschiedenen Umständen, z. B. beim Oxydiren von Mannit (die optisch unwirksame *Mannitose*), beim Zersetzen verschiedener Glukoside u. a. entstehen. Einige von ihnen sind vielleicht Aldehyde (vgl. § 153) und wiederholen somit diejenige Erscheinung der Metamerie zwischen Aldo-

hyden und ungesättigten Alkoholen, welche einatomige Körper zeigen. Z. B.

Vinylalkohol und
Essigsäurealdehyd
 C_2H_4O

Allylalkohol und
Propionsäurealdehyd
 C_3H_6O

Dextrose und Levulose sind beide im Pflanzenreich in allen süßen Früchten zu finden, und erscheinen hier ohne Zweifel als Umwandelungsproducte des gewöhnlichen Rohrzuckers, welcher als gemischtes Anhydrid beider Glukosen erscheint und bei Vereinigung mit Wasser ein Gemenge derselben zu gleichen Quantitäten (sogenannten Invert - Zucker, *sucre inverti*) giebt

Sacharose



Eine solche Umwandlung des Rohrzuckers geschieht beim Erwärmen mit Säuren und unter verschiedenen anderen Umständen. Die rechte Glukose bildet sich auch durch Addition von Wasser aus Stärke und *Glykogen* (thierischer Stärke) bei Einwirkung verdünnter Säuren; die linke Glukose entsteht auf dieselbe Weise aus der stärkeartigen Substanz *Inulin*, das in einigen Pflanzen vorkommt, und Galactose aus Milchzucker. Diese oder jene dieser Glukosen wird auch aus einigen anderen zuckerartigen Anhydridhydraten erhalten: *Melesitose* (aus der Lärchentanne) giebt nur rechte Glukose, und *Melitose* (aus der Eucalyptus-Manna) ein Gemenge von rechter Glukose und einem besonderen Körper (Eucalin).

Dextrose findet sich, zwar in geringerer Menge, auch in vielen Theilen thierischer Organismen. Sie ist als normaler Bestandtheil im Blute, Chylus, in der Lymphe, in der Leber u. a. gefunden worden. Normaler Urin enthält ebenfalls eine geringe Quantität Dextrose, eine grössere Quantität derselben ist jedoch in diabetischem Urin anzutreffen (während der Diabetes mellitus genannten Krankheit).

Dextrose, Levulose und Galactose sind nicht flüchtig, lösen sich in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger. Sie alle unterliegen leicht der Oxydation und können daher in gewissen Fällen andere Körper reduciren. Die Reduction von Kupferoxyd aus Lösungen von Oxydsalzen bei Gegenwart von Alkalien zu Oxydul (auch Reduction von Wismuthsalzen) ist für sie besonders charakteristisch, und hierauf beruhen die Methoden zur

Auffindung der Glukosen und sogar zu deren quantitativer Bestimmung (die Proben von Trommer, Fehling, Barreswil, Böttger). — Fälle einer regelmässigen Substitution von Wasserstoff gegen Sauerstoff sind für die Glukosen unbekannt, denn ihr Molecül unterliegt gewöhnlich bei der Oxydation einer tiefer greifenden Umwandlung, oder sogar einer Zerstörung. Als Producte einer mehr oder weniger energischen Oxydation von Dextrose und Levulose treten Zucker-, Oxal- oder Ameisensäure, von Galactose auch die mit der Zuckersäure isomere Schleimsäure auf.

Die rechte und die linke Glukose können, ähnlich dem Mannit und Dulcit, beim Erwärmen Wasser verlieren und in *Glukosan* und *Levulosan* übergehen. Bei stärkerem Erwärmen verlieren diese Körper noch mehr Wasser, und es entstehen braune, nicht krystallinische, in Wasser lösliche, bitterschmeckende Producte, die unter dem allgemeinen Namen *Caramel* bekannt sind.

Durch Einwirkung von Säuren sind aus Dextrose (da diese Reaction von einem Wasserverlust aus dem Molecül begleitet ist) die zusammengesetzten Aether des Glukosans erhalten worden.

Bei Einwirkung von Alkalien kann in den Glukosen der Wasserstoff der Wasserreste durch Metalle substituiert werden, während bei anhaltender Einwirkung einer grösseren Menge Alkali tiefere Umwandlungen vor sich gehen; aus Dextrose wird auf diese Weise eine besondere wenig bekannte Säure, die *Glucinsäure*, erhalten. Mit einigen Salzen können sich die Glukosen vereinigen; es ist z. B. eine Verbindung von Dextrose mit Chlornatrium bekannt. Diese Verbindungen können jenen verschiedenen Körper mit Krystallisationswasser gleichgestellt werden.

Eine reine Reaction von Jodwasserstoffsäure mit Glukosen hervorzubringen, ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Neben die beschriebenen Glukosen muss der ihnen isomere, aus Benzol künstlich dargestellte (Carius) zuckerartige Alkohol, *Phenose* $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_6 \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{O}_6$, gestellt werden. Benzol kann sich mit Unterchlorigsäure vereinigen, das unvollständige Chloranhydrid $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$ (welches unter $+10^\circ$ krystallisirt und an der

Luft zerfliesst) bildend, welches bei vorsichtigem Einwirken von kohlenurem Natron Phenose giebt (bei stärkerem Einwirken von Alkalien nimmt die Reaction eine andere Richtung; s. § 175). Phenose ist amorph, zerfliesst an der Luft, hat einen süßen und zugleich stechenden Geschmack. Sie reducirt Kupferoxyd in alkalischen Lösungen mit Leichtigkeit, kann aber, wie es scheint, nicht zum Gähren gebracht werden. — Mit Jodwasserstoffsäure kann man aus Phenose und deren unvollständigem Chloranhydrid den Körper $C_6H_{13}J$ gewinnen, der scheinbar mit dem aus Mannit erhaltenen Jodpseudohexyl identisch ist. Da der Körper $C_6H_{13}J$ mit Alkalien den Kohlenwasserstoff C_6H_{12} liefern kann, so tritt hier folglich die Möglichkeit auf, von den aromatischen Kohlenwasserstoffen indirect zu den Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n} überzugehen. *)

Gährung.

155. Besonders characteristisch für die Glukosen ist die Fähigkeit ihrer Lösung, in Gährung überzugehen d. h. unter dem Einfluss des Lebensprocesses niederer Organismen (Fermente) mehr oder weniger complicirten Zersetzungen zu unterliegen, die je nach der Natur des Ferments verschieden sind. Die Natur der Fermente hängt ihrerseits von den die Gährung begleitenden Umständen ab. Zwar gähren auch einige andere zuckerartige Stoffe (Anhydrido-Hydrate), z. B. Rohrzucker, doch entfaltet sich hier die Gährung schwieriger und der Bildung der Gährungsproducte geht hier wahrscheinlich eine Umwandlung in Glukose voraus. — Es ist verständlich, dass zum Gähren solche Bedingungen erforderlich sind, unter denen die Existenz von niederen Organismen möglich ist, d. h. eine geeignete mittlere Temperatur und das Vorhandensein von zur Ernährung nothwendigen Stoffen, phosphorsauren und stickstoffhaltigen Verbindungen. Der Zutritt von Sauerstoff hingegen ist hier nicht nur entbehrlich, sondern kann sogar schädlich

*) Zu den sechsatomigen ungesättigten aromatischen Alkoholen könnte vielleicht, nach der Vermuthung einiger Chemiker (Kekulé), die sogenannte Phenacensäure gehören (s. dreiatomige Säuren). Unter dieser Voraussetzung wäre die Formel der Phenacensäure $\left. \begin{array}{l} C_6 \\ H_6 \end{array} \right\} O_6$.

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

sein: einige Fermente gehen unter seinem Einfluss zu Grunde, andere hingegen entwickeln sich in Berührung mit Sauerstoff zwar kräftiger, aber ihre umwandelnde Wirkung auf den zuckerartigen Körper wird zugleich geschwächt (Pasteur). Bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff absorbiren die Fermente vielleicht den Sauerstoff des zuckerartigen Körpers, wodurch sie das Zerfallen bedingen; in der That ist die Gährung häufig von reducirenden Umwandlungen, d. h. von solchen, bei denen weniger sauerstoffreiche oder wasserstoffreichere Körper auftreten, als die der Gährung unterworfenen Substanzen waren, begleitet. Sind die Bedingungen zur Entwicklung des Ferments vollkommen günstig, so geht die Gährung rasch vor sich, und wenn alle zuckerartige Substanz zersetzt ist, so hört der Process auf, und in der Flüssigkeit befindet sich neuentstandenes Ferment. So gestaltet sich die Erscheinung in zuckerhaltigen Pflanzensäften oder in Lösungen von zuckerartigen Substanzen, zu denen absichtlich phosphorsaure und stickstoffhaltige Verbindungen zugesetzt sind. Wenn hingegen die Quantität der nährenden Substanzen nicht ausreichend und zu der Flüssigkeit Ferment hinzugesetzt war, so entsteht kein frisches Ferment, und die Gährung dauert nur so lange, wie der organische Process in dem hinzugesetzten Ferment währt. In den Fällen, wo die Bedingungen der Gährung günstig sind, wo aber der Flüssigkeit kein Ferment künstlich zugeführt worden, entsteht dennoch Ferment aus den in der Luft suspendirten Keimen (Pasteur), und daher bedarf es in den meisten Fällen nur einer Berührung der gährungsfähigen Flüssigkeit mit der Luft, damit die Gährung beginne. Darum tritt auch keine Gährung ein, wenn eine gährungsfähige Flüssigkeit bis auf 100° — eine zum Töden der Keime ausreichende Temperatur — erwärmt und gleich darauf vor Luftzutritt geschützt worden war.

Die Hauptarten der Gährung, die nach Ferment und Product verschieden sind, sind folgende: die *geistige Gährung*, die *Milchsäuregährung*, die *Buttersäuregährung* und die *schleimige Gährung*. An diese schliesst sich auch die *Essiggährung*.

Das Ferment der *geistigen Gährung* heisst gewöhnlich *Hefe* und besteht aus niederen Pflanzen (Bierhefe führt den Namen *Cryptococcus cerevisiae* oder *Torula cerevisiae*). Einige halten diese, wie auch andere pflanzliche Fermente, nicht für selbständige Pflanzen, sondern für Sporen höherer Formen, die

zur Zeit ihrer höchsten Entwicklung, der Fructification, verschiedene Arten niederer Pilze oder Schimmel vorstellen, wie z. B. *Oidium*, *Penicillium glaucum* u. a. (Joly und Musset, H. Hoffmann). Diese höchste Entwicklung erlangen die Fermentzellen, nach angestellten Beobachtungen, wenn es ihnen gelingt, auf der Oberfläche der Flüssigkeit in unmittelbarer Berührung mit der atmosphärischen Luft zu verharren. — Die Entwicklung des geistigen Ferments geht leicht in schwach sauren Medien vor sich. Als Hauptproducte treten hier Aethylalkohol und Kohlensäure auf, gleichzeitig mit diesen bilden sich aber stets noch ein wenig Glycerin und Bernsteinsäure (Pasteur). Beim Gähren einiger zuckerhaltiger Flüssigkeiten, die nicht reine Glukoselösungen sind, bilden sich noch höhere einatomige (hauptsächlich primäre) Alkohole, als Propyl-, Butyl- (beim Gähren von Runkelrübensaft), Amyl- (bei der Branntweinbereitung aus Kartoffeln) und Hexylalkohol. Dass übrigens die Pseudoalkohole zuweilen auch bei der Gährung auftreten können, beweist die Anwesenheit von tertiärem Pseudobutylalkohol in dem Gährungsbutylalkohol (Butlerow).

Die *Milchsäuregährung* wird durch ein besonderes, ebenfalls pflanzliches Ferment bedingt, das sich kräftig nur in neutralen Flüssigkeiten entwickelt. In der That, sobald die Flüssigkeit sauer geworden, hört die Milchsäuregährung auf, und beginnt von Neuem, wenn man die Säure sättigt; hieraus folgt die Nothwendigkeit, zu Flüssigkeiten, die der Milchsäuregährung unterworfen werden sollen, Kreide oder kohlen-saures Zink hinzuzusetzen. Das Hauptproduct der Milch-säuregährung ist Milchsäure.

Die *Buttersäuregährung* kann als zweite Umwandlungsphase der Glukose, welche der Milchsäuregährung folgt, gelten. Sie beginnt gewöhnlich in Flüssigkeiten, in welchen die Milchsäuregährung beendigt ist. Als Ferment treten hier die sogenannten *Vibrionen* (niedere mit Bewegung begabte Organismen) auf, die von Einigen für Thiere, von Anderen für Pflanzen gehalten werden. Die Producte der Buttersäuregährung sind, ausser Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff. Das Auftreten des letzteren ist hierfür besonders characteristisch.

Die *Schleimgährung* entsteht durch Einwirkung eines besonderen pflanzlichen Ferments und besonders in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, die Eiweissstoffe enthalten. Die Hauptproducte dieser Gährung sind: Kohlensäure, Mannit (s. §. 153) und ein

gummiartiger Körper, der die Flüssigkeit schleimig und fadenziehend macht.

Die *Essiggährung* ist eigentlich ein Oxydationsprocess des Aethylalkohols zu Essigsäure; jedoch geht hier die Oxydation durch Vermittelung niederer Pflanzenorganismen. (*Mycoderma aceti*) vor sich, die ihre Wirkung ausüben, indem sie sich nicht in der Flüssigkeit selbst, sondern auf deren Oberfläche befinden. Auf diese Weise vermitteln sie die Vereinigung des Alkohols mit dem Sauerstoff der Luft. Durch diese Rolle, welche die niederen Pflanzen bei der Acetification spielen, erklärt sich, warum die Oxydation einer alkoholischen Flüssigkeit leichter geschieht, wenn diese letztere stickstoffhaltige Stoffe und phosphorsaure Verbindungen enthält: beide sind zur Ernährung der Pflanzen, durch welche eben die Oxydation bedingt wird, erforderlichlich.

Es muss bemerkt werden, dass eine vollkommene Identität sogar solcher Fermente, die gleiche Producte liefern, sich aber in zuckerhaltigen Flüssigkeiten verschiedenen Ursprungs entwickeln, einem Zweifel unterliegt. In der That scheint das Ferment der im Weintraubensaft entstehenden geistigen Gährung nicht mit der Bierhefe identisch zu sein (Pasteur). Nicht alle Glukosen können gleich leicht der Gährung unterworfen werden: Dextrose z. B. gährt leichter, als Levulose, und unterwirft man der Gährung ein Gemenge beider (Rohrzucker), so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit nur Levulose enthält, weil Dextrose durch die Gährung zerstört worden ist. Die Möglichkeit einer Gährung in Flüssigkeiten, die anfangs keine zuckerartige Substanz, sondern Stärke enthielten, ist auf den Uebergang dieser letzteren in Glukose basirt. So giebt z. B. die Stärke in der Maische bei der Branntweimbrennerei, durch Einwirkung eines besonderen Stoffes (der sogenannten, in dem hinzugefügten Malz enthaltenen Diastase) Glukose, die nachher durch Hefe in Gährung gebracht wird.

Zweite Gruppe.

Mercaptane oder Sulphydrate*) der Kohlenwasserstoffradicale.

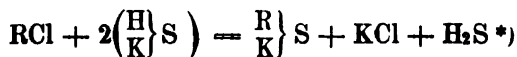
Allgemeine Charakteristik der Mercaptane, deren Gewinnungsarten und äussere Eigenschaften.

156. Mercaptane oder Thioalkohole sind Analoge der Alkohole, in denen mehr oder weniger Sauerstoff durch Schwefel substituirt ist. So gut wie das Vorhandensein eines Wasserrestes die Alkohole, ihrem chemischen Verhalten nach, bis zu einem gewissen Grade zu Analogon des Wassers macht, so verleiht der Rest (HS)', welcher in den Mercaptanen enthalten ist, ihnen einige Aehnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff. In den Alkoholen, mit Ausnahme der Alkohole höherer Atomigkeit, so gut wie in dem Wasser, geht die Substitution des Wasserstoffs durch Metalle (die Bildung von Metall-Alkoholaten) nur bei Einwirkung einiger (alkalischer), in freiem Zustande angewandter Metalle vor sich, während Schwefelwasserstoff gewissermassen einen Säurecharacter besitzt: sein Wasserstoff wird leicht bei Einwirkung von Metalloxyden und Salzen durch Metalle substituirt. Ebenso und unter denselben Umständen substituiren Metalle auch den Wasserstoff des Restes (HS)' in den Mercaptanen. Die auf diese Weise entstehenden Verbindungen, Mercaptide, welche den Sulphydraten der Metalle $\begin{matrix} H \\ | \\ M \end{matrix} S$ und den Metallderivaten der Alkohole entsprechen, zeichnen sich häufig durch ein characteristisches krystallinisches Aeussere aus. Nach ihrer Analogie mit den Alkoholen lassen sich für die Mercaptane auch andere für Alkohole characteristische doppelte Zersetzungen erwarten, als: die Bildung von Aethern d. h. die Substitution des Wasser-

*) Sulphydrate sind Körper, die den dem Wasserrest entsprechenden Schwefelwasserstoffrest (HS)' enthalten. Körper, die den Sauerstoffverbindungen analog sind, an Stelle des Sauerstoffs aber Schwefel enthalten, heissen auch *Thioverbindungen*.

stoffs im Reste (HS)' durch Kohlenwasserstoff- oder Oxykohlenwasserstoffradicale, und des ganzen Restes (HS)' durch Haloïde. Hierauf sind jedoch die Mercaptane noch nicht erforscht. — Der in den Mercaptanen enthaltene Schwefel verleiht diesen auch seine andere characteristische Eigenthümlichkeit. Sich in den meisten Fällen als bivalentes Element verhaltend, äussert dieses Element in einigen Verbindungen eine höhere Valenz: in dem Schwefligsäureanhydrid erscheint der Schwefel tetra-, und in dem Schwefelsäureanhydrid hexavalent. — Diese höhere Valenz behält er auch in den Mercaptanen bei; diese letzteren besitzen namentlich die Fähigkeit, bei Einwirkung oxydirender Reagentien Sauerstoff zu binden, wobei sich auf jedes Atom Schwefel drei Atome Sauerstoff hinzuaddiren, und saure Körper entstehen, die zu den sogenannten Sulfoderivaten gehören (s. § 78).

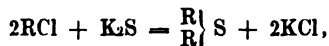
Alle gesättigten Mercaptane überhaupt werden leicht durch doppelte Zersetzungen erhalten, wenn Haloïdderivate auf Kaliumsulfhydrat $\left. \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right\} S$ einwirken. Hierbei tritt an die Stelle eines jeden Haloïdatoms der Rest (HS)', da jedoch das entstandene Mercaptan gewöhnlich weiter auf das Metallsulfhydrat wirkt, sein metallisches Derivat bildend, so muss Kaliumsulfhydrat im Ueberschuss angewandt werden. Bezeichnet man durch R eine Gruppe von beliebiger Zusammensetzung, die mit einem Haloïd, z. B. mit Chlor vereinigt ist, so kann die Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



*) Wendet man statt Sulfhydrat eine solche Menge Schwefelkalium K_2S an, dass auf jedes Atom des im Molecul des Haloïdderivats enthaltenen Haloïds nicht weniger als ein Molecul davon kommt, so wird man vielleicht die Reaction erhalten können:

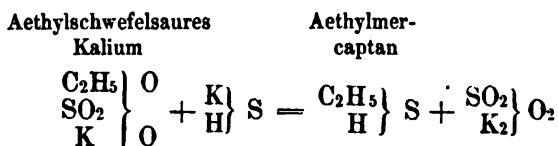


Bei Ueberschuss des Haloïdderivats bildet sich Thioanhydrid (Thioäther):



und hieraus kann man schliessen, dass durch Einwirkung eines Haloïdderivats auf das Metallderivat eines Mercaptans ebensogut Thioäther erhalten werden können, wie die Aether der Alkohole durch doppelte Zersetzung der Metallderivate mit den Haloïdderivaten derselben.

Einatomige Mercaptane sind auch bei Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf saure Schwefelsäureäther erhalten worden. Z. B.



Die Mercaptane, sowie auch andere, bivalenten Schwefel enthaltende Kohlenstoffverbindungen, zeichnen sich durch einen charakteristischen, unangenehmen, stinkenden Geruch aus, der an Zwiebeln erinnert und die Fähigkeit besitzt stark zu haften. Sie sind gewöhnlich flüssig und in Wasser unlöslich.

Einatomige Mercaptane.

157. Von den einatomigen gesättigten Mercaptanen sind mehr oder weniger bekannt: Methyl- $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$, Aethyl- $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$, Amyl- $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$, Caproyl- $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$ und Cetyl- $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{16}\text{H}_{33} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$ Mercaptan. Die vier ersten sind flüssig, und Cetylmercaptan bildet bei gewöhnlicher Temperatur einen starren krystallinischen Körper. Die Mercaptane sind im Allgemeinen flüchtiger, als die entsprechenden Alkohole, obgleich lange nicht in demselben Masse, wie Schwefelwasserstoff flüchtiger ist als Wasser: Methylmercaptan siedet bei 21°, Aethylmercaptan bei 36°, Amylmercaptan bei 120°.*) — Cetylmercaptan schmilzt bei 50,5°. — Von den Metallderivaten der Mercaptane, den *Mercaptiden*, sind am meisten die des Aethyls erforscht und von diesen ist besonders charakteristisch das Quecksilber(oxyd)mercaptid $\left. \begin{array}{l} 2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Hg}'' \end{array} \right\} \text{S}_2$, ein weisser krystallinischer Körper, der in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol

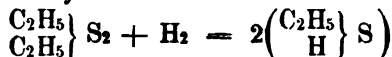
*) Interessant ist der Umstand, dass die einfacheren Mercaptane weniger flüchtig als der Schwefelwasserstoff, während die entsprechenden Alkohole flüchtiger als das Wasser sind, und doch besteht zwischen den Mercaptanen und dem Schwefelwasserstoffe dieselbe Beziehung, wie zwischen Alkoholen und dem Wasser (Cahours). (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

löslich ist und bei circa 87° schmilzt. Es entsteht leicht und mit bedeutender Wärmeentwicklung, wenn Quecksilberoxyd Hg° auf Mercaptan einwirkt. — Bei der Oxydation vereinigen sich die Mercaptane mit $3O$; daher hat die aus Aethylmercaptan erhaltene Säure die empirische Formel $C_2H_6SO_3$. Interessant ist es, dass bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Chloranhydrid dieser Säure $C_2H_5SO_2Cl$ wiederum Aethylmercaptan erhalten werden kann:



Bei Einwirkung desselben Reagens kann es noch, ähnlich einigen ungesättigten Mercaptanen, aus Zweifachschwefeläthyl entstehen:

Zweifachschwefeläthyl



Die Mercaptane der secundären und tertiären gesättigten Alkohole sind bis jetzt noch nicht erhalten worden, von den ungesättigten Mercaptanen sind jedoch bekannt: *Allyl-* $\begin{array}{c} C_3H_5 \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_3H_5 \\ H \end{array}} \right\} S$,

Phenyl- $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_6H_5 \\ H \end{array}} \right\} S$, *Benzyl-* $\begin{array}{c} C_7H_7 \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_7H_7 \\ H \end{array}} \right\} S$ (Jaworsky), *Xylyl-*

$\begin{array}{c} C_8H_8 \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_8H_8 \\ H \end{array}} \right\} S$ (Yssel de Schepper) und *Naphtyl-Mercaptan*

$\begin{array}{c} C_{10}H_7 \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_{10}H_7 \\ H \end{array}} \right\} S$ (Schertel). Allylmercaptan gleicht im Aussehen,

Geruch und anderen Eigenschaften den gesättigten; es wird, ähnlich wie diese, durch Einwirkung von Jodallyl auf Kaliumsulfhydrat erhalten, giebt wie sie leicht Quecksilbermercaptid, kann leicht durch Salpetersäure zu einer besonderen Säure oxydirt werden, kocht bei 90° . Was das Phenylmercaptan anbelangt, so kann es sich, aller Wahrscheinlichkeit nach, ebenfalls durch doppelte Zersetzung bilden, ist jedoch bis jetzt nur durch Reduction aus dem Sulfochlorderivat (Chloranhydrid) $C_6H_5SO_2Cl$ bereitet worden (Vogt). Diese Umwandlung entspricht derjenigen, durch welche, wie soeben bemerkt, auch Aethylmercaptan erhalten werden kann.

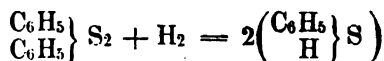
Die Reaction



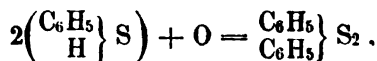
geht bei Einwirkung von Zink und schwacher Schwefelsäure

leicht von **Statten**. Auf ähnliche Weise kann Phenylmercaptan auch aus Zweifachschwefelphenyl $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S}_2$ erhalten werden.

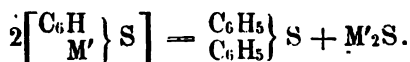
In dieses letztere geht es wieder über, wenn es schwach oxydirt wird. Dazu genügt schon die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf seine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung:



und



Phenylmercaptan ist eine farblose Flüssigkeit, die bei circa 165° siedet, einen sehr starken unangenehmen Geruch und etwas ätzende Eigenschaften besitzt. Die Metallderivate des Phenylmercaptans entstehen leicht, und besonders energisch, fast mit einer Explosion wirkt es auf trockenes Quecksilberoxyd ein. Unterwirft man die Phenylmercaptide und namentlich die Bleiverbindung der trockenen Destillation, so wird Schwefelphenyl (Phenyl-Thioäther) gebildet (Kekulé und Struch):



Auf eine dem Phenylmercaptan vollkommen entsprechende Weise können auch verschiedene andere aromatische Mercaptane erhalten werden, von denen das *Benzyl-* (Metabenzyl)*mercaptan* durch die Fähigkeit leicht zu krystallisiren ausgezeichnet ist. Ein mit diesem Metabenzylmercaptan isomeres, flüssiges, bei 194° — 195° siedendes Benzylmercaptan erhält man durch doppelte Zersetzung von Chlor- oder Bromtoluol mit Kaliumsulfhydrat (Märcker). *) Auch das *Naphtylmercaptan* wird aus dem Derivat $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$ erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 285° siedet; mit Metalloxyden giebt es

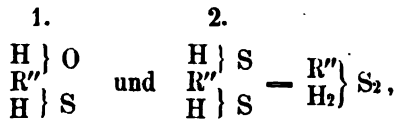
*) Behält man die Isomerie der monogechlorten Producte vom Toluol und der Alkohole $\left. \begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ im Auge, so ist die Isomerie der Benzylmercaptane leicht zu verstehen und einzusehen, dass auch Metabenzylmercaptan durch doppelte Zersetzung (wenn solche gelingt) einer bestimmten Varietät von monogechlortem Toluol mit Kaliumsulfhydrat erhalten werden wird.

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

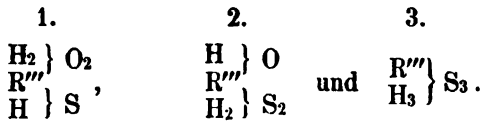
Mercaptide, und durch Oxydation verwandelt es sich in kry-
 stallinisches Zweifachschwefelnaphtyl $\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \} S_2$ (Schertel).

Vielatomige Mercaptane.

158. Von den beschriebenen Mercaptanen, den Sulphy-
 draten einatomiger Kohlenwasserstoffradicale, lässt sich mit
 Gewissheit behaupten, dass sie sich zu den Alkoholen ebenso
 verhalten, wie Schwefelwasserstoff zu Wasser, ist aber das
 Kohlenwasserstoffradical vielatomig, so tritt ausser dem Fall
 einer Vereinigung mit Schwefelwasserstoffresten bis zur voll-
 ständigen Sättigung noch die Möglichkeit einer Vereinigung
 theilweise mit Wasserresten, theilweise mit Schwefelwasserstoff-
 resten auf. So können für das zweiatomige Radical R'' zwei
 Fälle:



für das und dreiatomige Radical R''' drei Fälle eintreten:



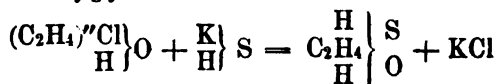
Thioalkohole, die ausser Schwefelwasserstoffresten auch
 noch Wasserreste enthalten, stehen zwischen den Alkoholen
 und denjenigen Thioalkoholen, in denen kein Sauerstoff mehr
 enthalten ist: sie sind einerseits dem Wasser, andererseits dem
 Schwefelwasserstoff analog. Offenbar ist die Gradation des
 Ueberganges vom Alkohol zum vollkommenen Mercaptan eine
 durch die vielatomige Natur des Radicals selbst bedingte Er-
 scheinung, welche ganz dem allmäligen Uebergange der viel-
 atomigen Alkohole in die erst unvollständige und dann
 vollständige Haloidverbindungen der Kohlenwasserstoffradicale
 vorstellenden Chloranhydride entspricht u. s. w. (s. §§ 142
 und 148).

Da die grosse Substitutionsfähigkeit durch Metalle in den
 Mercaptanen dem mit Schwefel vereinigten Wasserstoff (dem
 Wasserstoff des Restes HS) zukommt, so ist verständlich, dass

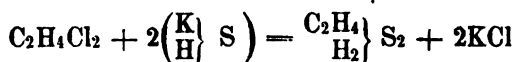
in vielatomigen, mehr oder weniger vollständigen Mercaptanen die Zahl der leicht durch Metalle substituierbaren Wasserstoffatome der Anzahl der Schwefelatome entspricht. Andererseits ist es klar, dass durch die Zahl der Schwefelatome auch die Anzahl der Atome Sauerstoff (drei Atome Sauerstoff auf ein Atom Schwefel), die sich bei der Oxydation zum Mercaptan hinzuaddiren können, bedingt wird. In der That wird sich in dem Mercaptan $\left. \begin{matrix} R'' \\ H_2 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O \\ S \end{matrix}$ ein Atom Wasserstoff leicht durch Metall substituiren lassen, und ein solches Mercaptan bei der Oxydation den Körper $R''H_2SO_4 = \left. \begin{matrix} R'' \\ H_2 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O \\ S \end{matrix} + O_3$ geben. — In dem Mercaptan $\left. \begin{matrix} R'' \\ H_2 \end{matrix} \right\} S_2$ werden beide Wasserstoffatome eine Neigung zur metallischen Substitution äussern und bei seiner Oxydation wird der Körper $R''H_2S_2O_6 = \left. \begin{matrix} R'' \\ H_2 \end{matrix} \right\} S_2 + 2O_3$ entstehen.

Von den vielatomigen sind nur die Aethylenmercaptane, die dem Aethylglycol, und die Glycerylmercaptane, die dem Propylglycerin entsprechen, erforscht. Sie alle werden durch doppelte Zersetzung der entsprechenden Chloranhydride mit einem Ueberschuss von Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung erhalten:

1. Chloranhydrid
des Aethylglycols



Chloräthylen
2. Anhydrid
des Aethylglycols

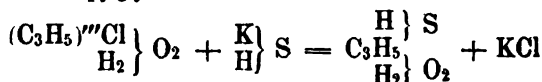


1. Thioglycol

2. Thioglycol

Ebenso giebt:

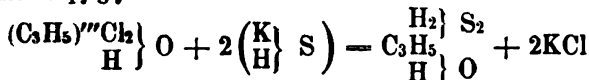
1. Chloranhydrid
des Propylglycerins



1. Thioglycerin

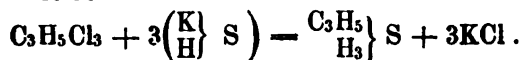
2. Chloranhydrid
des Propylglycerins

2. Thioglycerin



3. Chloranhydrid
des Propylglycerins

3. (vollkommenes)
Thioglycerin



Alle diese vielatomigen, vollkommenen und unvollkommenen Thioalkohole sind Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch. Sie geben, der oben ausgesprochenen Regel gemäss, Metallderivate. Was ihre Oxydation anbelangt, so vereinigt sich das erste Thioglycol, wie gesagt, mit drei, und das zweite mit sechs Atomen Sauerstoff; das erste Thioglycerin verbindet sich ebenfalls mit drei Atomen Sauerstoff, das zweite und dritte Thioglycerin jedoch erleiden bei der Oxydation Verlust von Wasser und Schwefelwasserstoff, so dass nicht die eigentlichen von der Theorie vorausbestimmten Sulfosäuren, sondern deren unvollkommene, mehr oder weniger complicirten Anhydride entstehen, in deren Molecul mehrere Gruppen C_3H_6 durch Sauerstoff gebunden sind.

Dritte Gruppe.

Haloïd- und Nitroderivate der Alkohole.

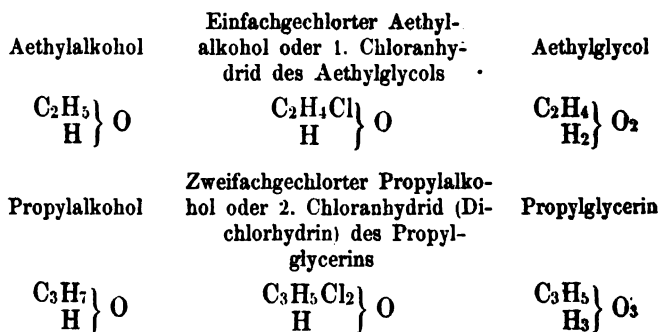
Haloïdderivate der Alkohole im Allgemeinen.

159. Die Wirkung von Chlor oder Brom ist ziemlich wenig und nur auf einatomige Alkohole erforscht (vgl. § 119a). Im Allgemeinen ist bemerkt worden, dass die primären Alkohole hierbei keine directen Substitutionsproducte geben. Da sie die Fähigkeit besitzen, leicht Wasserstoff zu verlieren und sich in Aldehyde zu verwandeln, so erleiden sie vor Allem diese Umwandlung, so dass bei weiterer Einwirkung z. B. von

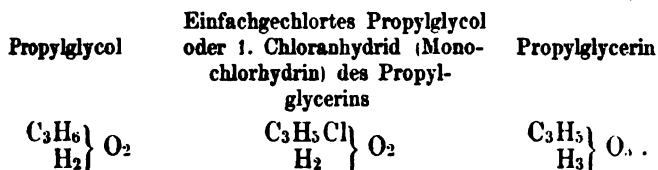
Chlor das gechlorte Aldehyd entsteht. Zugleich wird hier die Reaction einerseits dadurch complicirter, dass die Chlorwasserstoffsäure, indem sie auf den Alkohol einwirkt, das Chloranhydrid des Alkohols bildet, und andererseits dadurch, dass das bei dieser letzteren Reaction entstehende Wasser seinen Wasserstoff an das Chlor abgibt, und der Sauerstoff die Oxydation des Alkohols fördert.

Die secundären Alkohole, da sie ebenfalls Wasserstoff verlieren und Ketone geben können, werden wahrscheinlich beim Chloriren Chlorderivate der Ketone geben. Was die tertiären Alkohole anbelangt, so kann man voraussetzen, dass sie gechlort und gebromt werden können. In der That, hier sind alle Wasserstoffatome des Radicals mit Kohlenstoff, der mit dem Wasserrest in keiner directen Verbindung steht, vereinigt, und müssen sich ihrem chemischen Character nach dem Wasserstoff der Hydrocarbitre anschliessen, in diesen letzteren aber gelingt eine Substitution des Wasserstoffs durch Haloide leicht. Wenn sich die Phenole wirklich als tertiäre Alkohole herausstellen sollten (vgl. § 140), so würde sich diese Speculation auch durch Thatsachen bestätigen lassen: der Wasserstoff der Phenole kann leicht durch Chlor oder Brom substituirt werden.

Wenn eine directe Substitution des Wasserstoffs durch Haloide in diesen oder jenen Alkoholen auch nicht gelingt, so können dessenungeachtet doch Körper erhalten werden, die sich zu diesen Alkoholen — und dabei nicht nur zu den ein-, sondern auch zu den vielatomigen Alkoholen — wie Haloidderivate verhalten: dies sind die unvollständigen Haloidanhydride der Alkohole von höherer Atomigkeit. Ein Blick auf die Formeln klärt alsbald dieses Verhältniss auf:



Auf dieselbe Weise besteht auch folgendes Verhältniss:

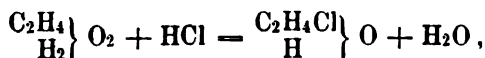


Dass solche Beziehungen nicht nur in den Formeln, sondern auch in der Wirklichkeit bestehen, wird dadurch bewiesen, dass aus diesen unvollständigen Haloïdanhydriden sowohl diejenigen Alkohole, als deren Haloïdanhydride sie erscheinen, als auch diejenigen, zu denen sie sich als gechlorte Producte verhalten, bereitet werden können: durch Einwirkung von nascerendem Wasserstoff erhält man z. B. aus Chlorhydrin des Aethylglycols: Aethylalkohol und aus Monochlorhydrin des Glycerins: Propylglycol.

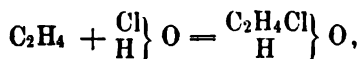
Haloïdderivate gesättigter Alkohole.

160. Von den Chlorderivaten der gesättigten Alkohole sind nur wenige erforscht, und von den erforschten sind nur diejenigen näher bekannt, deren Formeln oben angeführt worden. Alle sind durch Substitution von Wasserresten in Alkoholen höherer Atomigkeit durch ein Haloïd erhalten worden. Eine kurze Beschreibung der wichtigsten Derivate weist hinreichend auf deren Entstehungsweise, Eigenschaften und Beziehungen hin.

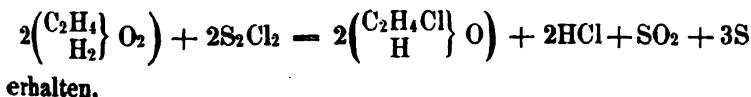
Aethylglycolchlorhydrin oder *einfachgechlorter Aethylalkohol* wird durch Erwärmung von Glycol mit Salzsäure (W ü r t z):



oder durch Vereinigung von Aethylen (vgl. § 109) mit Unterchlorigsäure (Carius):



oder endlich durch Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Glycol (Carius):

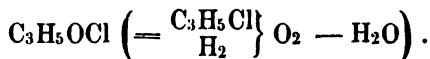


Dieser Körper ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 128° siedet und mit Wasser gemischt werden kann. Bei Einwirkung von Aetzkali giebt er Aethylenoxyd C_2H_4O (s. § 145), und mit verschiedenen anderen Körpern kann er in doppelte Zersetzung treten, wobei er sein Chlor gegen verschiedene einatomige

Gruppen austauscht. Das entsprechende Jodhydrin $\left. \begin{matrix} C_2H_4J \\ H \end{matrix} \right\} O$

kann in wenig reinem Zustande durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethylglycol entstehen (Simpson). Bequemer und reiner erhält man diese Substanz durch doppelte Zersetzung beim Erwärmen von Chlorhydrin mit Jodkalium (Butlerow und Ossokin). Aethylglycoljodhydrin stellt ein schweres, farbloses oder gelbliches Liquidum dar, welches einen eigenthümlichen ätzenden Geruch besitzt und sich unter gewöhnlichem Luftdrucke nicht unzersetzt destilliren lässt. Mit Aetzkali liefert es auch Aethylenoxyd. — Nach Entstehungsweise und Eigenschaften schliessen sich an das Glycolchlorhydrin auch seine höheren Homologe.

Die Chlorhydrine (unvollständigen Chloranhydride) des Propylglycerins bieten ein zweites, ziemlich gut bekanntes, hierher gehöriges Beispiel. *Glycerinmonochlorhydrin* oder *einfachgechlortes Propylglycol* wird bei Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin unter Erwärmen erhalten. Es ist eine in Wasser, Weingeist und (Aethyl-)Aether lösliche Flüssigkeit, die bei 228° siedet. — *Glycerindichlorhydrin* oder *zweifachgechlorter Propylalkohol* kann, ausser durch Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin, auch durch Behandeln von Glycerin mit Fünffachchlorphosphor oder Chlorschwefel bereitet werden. Es entsteht auch noch durch Addition von Salzsäure zum Anhydrid des Monochlorhydrins, zum sogenannten *Epichlorhydrin*



Auf ähnliche Weise können gechlorte Derivate entstehen, wenn Salzsäure auf Alkohole höherer Atomigkeit, auf Mannit u. a., einwirkt (Berthelot). Hierbei tritt jedoch gewöhnlich ein Wasserverlust ein (vgl. § 153), so dass Chlorhydrine der unvollständigen Alkoholanhydride entstehen, die dem oben genannten Glycerinepichlorhydrin entsprechen.

Haloïdderivate ungesättigter Alkohole.

Von den Haloïdderivaten der ungesättigten Alkohole sind besonders die der Phenole, aus denen sie durch Substitution von Wasserstoff bei Einwirkung eines Haloïds erhalten werden, bekannt. — Die Anzahl der substituirten Wasserstoffatome kann hier sehr bedeutend sein. So sind z. B. für das Phenylphenol *zwei-, drei- und fünffachgechlorte, ein-, zwei- und dreifachgebromte* Derivate bekannt. Einige von ihnen, mit geringerem Haloïdgehalt, sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die übrigen sind starr und krystallisationsfähig. Das Vorhandensein einer bedeutenden Quantität Haloïd bedingt einen ziemlich ausgesprochenen Säurecharacter des Wasserstoffs des Wasserrestes, es verleiht ihm die Fähigkeit, bei Einwirkung von Alkalien seinen Platz dem Metall abzutreten. So ist in den ein- und zweifachgechlorten Derivaten dieser Character noch unklar ausgesprochen, während dreifachgechlortes und -gebromtes Phenol schon wirkliche Säuren sind (vgl. § 140). Aehnlich verhalten sich zu den Haloïden auch die anderen Phenole; für Thymol sind z. B. die krystallinischen *drei- und fünffachgechlorten* Derivate bekannt.

Unter den weit vom Sättigungspunct entfernten Haloïdderivaten verdient noch das *siebenfachgechlorte Cholestearin* — ein fester Körper, der durch anhaltendes Einwirken von Chlor auf Cholestearin erhalten wird — Erwähnung.

160a. Was die substituirten Jodderivate der Phenole anbetrifft, so können dieselben direct, wie die Jodderivate von Benzol, durch Einwirkung von Jodsäure allein oder von Jodsäure und Jod gebildet werden (Körner). Für dieselben sind Fälle von Isomerie bekannt (vgl. § 147), deren Vorkommen durch die Verschiedenheit der chemischen Bedeutung der Wasserstoffatome im Benzol erklärt werden kann. Für das Monojodphenol $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{J} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ sind gegenwärtig drei Isomere bekannt. Die Fähigkeit des Jods, in den Jodphenolen sich gegen Wasserrest austauschen zu lassen, giebt das Mittel an die Hand, zu verschiedenen isomeren vielatomigen Phenolen (Oxyphenolen) überzugehen.

Nitroderivate der Alkohole.

161. Die oxydirende Wirkung der Gruppe (NO₂)' und die leichte Oxydirbarkeit der gesättigten Alkohole verhindern in

den meisten Fällen die Bildung wahrer Nitroderivate, solcher, wo die Gruppe NO_2 unmittelbar durch ihre Stickstoffaffinität mit dem Kohlenstoff des Radicals verbunden ist. Nur aus den Phenolen, die leicht gechlort und gebromt werden können, können auch leicht wahre Nitroderivate erhalten werden. Die sogenannten Nitrokörper, welche durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure in der Kälte aus einigen gesättigten Alkoholen erhalten worden sind, stellen im Allgemeinen zusammengesetzte salpetersaure Aether dieser Alkohole vor, d. h. Körper, in denen die Gruppe NO_2 nicht den Wasserstoff des Radicals (den unmittelbar mit Kohlenstoff vereinigten Wasserstoff), sondern den Wasserstoff des Wasserrestes substituirt, oder, was dasselbe ist, in denen diese Gruppe mit dem Kohlenstoff des Alkoholradicals indirect, vermittelst Sauerstoffatome, vereinigt ist.

Solche salpetersaure Derivate (zusammengesetzte Aether der Salpetersäure), sowie auch die salpetrigsauren Derivate (s. § 124), sind im Allgemeinen ziemlich scharf durch ihr Verhalten zu nascirendem Wasserstoff characterisirt. Während in den wahren Nitroderivaten die Gruppe NO_2 durch dieses Agens zuletzt in die Gruppe NH_2 , deren Stickstoff nach wie vor mit Kohlenstoff vereinigt bleibt, verwandelt wird, wird die Gruppe (NO_2 ' in den salpetersauren Derivaten (so wie die Gruppe (NO ' in den salpetrigsauren Derivaten) durch Wasserstoff substituirt. Somit wird der Wasserrest, dessen Wasserstoff durch diese Gruppe substituirt war, wiederhergestellt, und es entsteht von Neuem der Alkohol, aus welchem das Salpetersäurederivat entstand (vgl. § 126).

Zu diesen letzteren, d. h. zu den zusammengesetzten Aethern (zur Gruppe der Anhydride) müssen die Derivate gesättigter Alkohole von verschiedener Atomigkeit, z. B. die unter den Namen Nitroglycerin, Nitromannit u. a. bekannten gerechnet werden.

Was die Nitroderivate der Phenole anbelangt, so kann die Anzahl der substituirtten Wasserstoffatome ziemlich verschieden sein, sie variirt gewöhnlich zwischen eins und drei. — Beim Nitriren von Phenylphenol erscheinen als erste Producte zwei isomere Körper (vgl. § 140), *Nitrophenol* und *Isonitrophenol* (Fritzsche),*) ferner ist *Dinitrophenol* bekannt; mehr jedoch

*) Die Isomerie der Mononitrobenzylalkohole $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2) \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\}$, welche

als die übrigen ist *Trinitrophenol* $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ (Trinitrocarbonsäure, Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure, Kohlenstickstoffsäure, Welter'sches Bitter) erforscht. Alle diese Producte können durch mehr oder weniger energische Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol erhalten werden, alle besitzen saure Eigenschaften und krystallisiren leicht. Trinitrophenol, welches sich durch stark bitteren Geschmack, intensiv gelbe Farbe und die Fähigkeit, andere Körper zu färben, auszeichnet, wird häufig als Product beim Behandeln verschiedener Stickstoffverbindungen, als: Indigo, Seide, einiger Harze z. B. der Myrrhe, der Aloë, des Harzes aus *Xanthorrhoea hastilis* etc., mit Salpetersäure gewonnen. — Mit Alkalien bildet Trinitrophenol, indem es sich gelbbraun färbt, Salze, die sich beim Erwärmen mit Explosion zersetzen. Reducirende Substanzen verwandeln entweder einige oder alle drei im Trinitrophenol enthaltenen Gruppen NO_2 in Ammoniakreste NH_2 . — Der erste Fall, die Bildung der sogenannten *Pikrinsäure* $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2) \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, findet bei Einwirkung von

Schwefelammonium, der zweite, welcher von einer Substitution eines Wasserrestes durch Wasserstoff begleitet ist, bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (Jodphosphor und Wasser) statt. In diesem letzteren Falle tritt als Resultat der Reaction *jodwasserstoffsaures Pikrotriumin* (*Dreifachjodpikrotriammonium*) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{N})_3, 3\text{HJ}$ auf.

Dreifachnitrite, dem Trinitrophenol entsprechende Derivate sind auch für Cressyl-, Phloryl- und Thymylphenol bekannt. Chlorirt oder bromirt man die Phenole beim Nitriren derselben, so kann man auch gechlornitrite und gebromtnitrite Derivate erhalten.

theoretisch vorauszusehen war (vgl. § 123), ist nun auch thatsächlich bewiesen (Beilstein und Kuhlberg).

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Vierte Gruppe.

Säuren oder Hydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale.

Allgemeine Charakteristik der Säuren; ihre Atomigkeit und Basicität.

162. Viele Hydrate besitzen die Fähigkeit, bei Einwirkung von Alkalien den Wasserstoff ihrer Wasserreste gegen Metalle zu vertauschen. Diese Befähigung ist auch an einigen Hydraten der Kohlenwasserstoffradicale (zuckerartigen Körpern, Phenolen) bemerkbar, sie kommt jedoch besonders den meisten Hydraten zu, in deren Radical Sauerstoff enthalten ist, und daher werden hauptsächlich diese, da sie gewöhnlich auch einen sauren Geschmack besitzen, *Säuren* genannt.

Da Säuren einerseits synthetisch durch Addition der Gruppe $[(CO)''HO]$ zu Kohlenwasserstoffradicalen erhalten werden können, und andererseits bei gewissen Zersetzungen (z. B. bei der Electrolyse, vgl. §§ 106, 108 und 110) Kohlenwasserstoffgruppen geben, die ihrer Zusammensetzung nach Säure vorstellen, welche die Gruppe $[(CO)''HO]$ verloren hat, so gelangt man zum Schluss, dass der Säurecharacter — die Fähigkeit, ihren Wasserstoff leicht gegen Metall auszutauschen — den Wasserresten zukommt, die unmittelbar mit oxydirtem Kohlenstoff CO vereinigt sind. Dieser Schluss stimmt auch mit dem Umstande überein, dass, wenn die Zahl der in der Säure enthaltenen Wasserreste die Anzahl der in ihrem einfachen Radical befindlichen Sauerstoffatome übersteigt, nicht alle Wasserreste mit einem Säurecharacter begabt erscheinen, sondern nur einige von ihnen, und zwar gewöhnlich so viele, als Sauerstoffatome im Radical enthalten sind (vgl. § 142). Die übrigen Wasserreste behalten dann den alkoholischen Character bei, denjenigen Character, welcher ihnen eigen ist, wenn sie mit Kohlenwasserstoffgruppen (mit *hydrogenisirtem* Kohlenstoff) vereinigt sind, wie dies in den Alkoholen der Fall ist.

Es versteht sich von selbst, dass auch solche Fälle auftreten können, wo die Anzahl der im Radical enthaltenen

Sauerstoffatome die Zahl der Wasserreste übersteigt, oder solche, wo der Wasserrest, ungeachtet des Vorhandenseins von Sauerstoff im Radical, einen alkoholischen Character besitzt, weil er nicht direct mit dem oxydirten Kohlenstoffatom vereinigt ist. Körper von solcher chemischer Structur, in denen nicht aller Sauerstoff den chemischen Character der Wasserreste nahe beeinflusst, oder gar keine Wirkung auf sie anstößt, nähern sich den Anhydriden — Körpern, die zwar Sauerstoff, aber keine Wasserreste enthalten — und müssen zu der Gruppe der *Anhydridohydrate* gerechnet werden.

So müssen denn zur Gruppe der Hydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale oder zu den Säuren nur Körper gerechnet werden, in denen die Zahl der oxydirten Kohlenstoffatome im Radical die Zahl der Wasserreste nicht übersteigt, sondern ihr gleicht oder kleiner als sie ist, und in denen mit oxydирtem Kohlenstoff vereinigte Wasserreste enthalten sind.

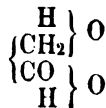
163. Um überhaupt die Anzahl der in einer Säure enthaltenen Wasserreste zu bezeichnen, gebraucht man denselben Ausdruck, wie für die Alkohole: *Atomigkeit*, während die Anzahl der mit Säurecharacter begabten Wasserreste die *Basicität* einer Säure genannt wird; da aber die Gesamtzahl der Wasserreste die Zahl der Säurewasserreste übersteigen kann, so muss man die Säuren sowohl nach ihrer Atomigkeit, als nach ihrer Basicität unterscheiden. Beide Ausdrücke sind für Säuren mit *einem* Wasserrest (Monohydrate) offenbar gleichbedeutend: sie sind stets *einatomig* und *einbasisch*, während zweiatomige Säuren *einbasisch* oder *zweibasisch*, dreiatomige *ein-, zwei- und dreibasisch* u. s. w. sein können.

Was über die Alkohole (s. § 127) bezüglich der Analogie ihrer Reactionen mit den Reactionen des Wassers gesagt worden, bezieht sich auch auf die Säuren, sowie überhaupt auf alle Hydrate. In den Säuren verleiht aber der mit Kohlenstoff verbundene Sauerstoff dem Wasserstoff der Wasserreste, sowie auch den Haloidatomen, wenn alle diese direct mit oxydирtem Kohlenstoff vereinigt sind (in den Haloidanhydriden der Säuren), eine besondere Substitutionsfähigkeit. Diese Fähigkeit giebt sich bei den Säuren in der Bildung von Salzen und zusammengesetzten Aethern, in der Substitution des Hydratwasserstoffes durch Metalle und Alkoholradicale zu erkennen, und bei den Haloidanhydriden der Säuren (s. Haloidderivate

der Aldehyde) in ihrer ungemein leichten Zersetzbarkeit durch Wasser, wobei das Haloïd durch Wasserreste substituirt und die Säure regenerirt wird, welcher das mit dem Haloïd verbunden gewesene Radical angehörte. Es ist einleuchtend, dass die Anzahl der Wasserstoffatome, die sich an diesen für Säuren charakteristischen Substitutionsreactionen betheiligen, auf die Basicität der Säure hinweist, während die Anzahl der Wasserstoffatome, welche zu den nicht nur bei Säuren, sondern auch bei Alkoholen stattfindenden Reactionen fähig sind, die Atomigkeit der Säure bestimmt.

So wird z. B. in der Glycolsäure $C_2H_4O_3$ bei Einwirkung von Alkalien nur *ein* Atom Wasserstoff durch Metall substituirt, während bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor, unter dessen Einfluss in Säuren wie in Alkoholen die Wasserreste durch Chlor substituirt werden, aus ihr das Chloranhydrid $C_2H_2OCl_2$ entsteht. Dieses letztere vertauscht bei Einwirkung von Wasser nicht beide, sondern nur *ein* Chloratom gegen einen Wasserrest, und geht in die Säure $C_2H_2ClO \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O$ über.—

Diese Thatfachen in's Auge fassend, ist es leicht, die Glycolsäure als zweiatomige einbasische zu erkennen und ihr, das über den Zusammenhang des sauren Wasserrestes mit dem oxydirten Kohlenstoff Gesagte in Betracht ziehend, die rationelle Formel:



zu geben. Diese Formel wird auch durch Entstehungsweise der Glycolsäure und ihr Verhalten bestätigt.

Isomerie der Säuren überhaupt.

164. Jede Säure enthält, je nach ihrer Basicität, *eine* oder mehrere Gruppen $(CO.HO)'$, und wenn die Atomigkeit der Säure deren Basicität übersteigt, so sind in ihr noch, direct mit hydrogenisirten Kohlenstoffatomen vereinigte Wasserreste vorhanden. Die chemische Structur der Gruppe $(CO.HO)$ muss jedoch, gerade wie die eines Wasserrestes, wenn man keine Verschiedenheit der Affinitätseinheiten annimmt (s. § 47), offenbar stets dieselbe sein. Daher ist es klar, dass der einzige Grund

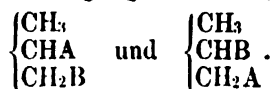
zur Isomerie *aller* Säuren in der Verschiedenheit der chemischen Structur derjenigen Kohlenwasserstoffgruppen zu suchen ist, die in Verbindung mit den Gruppen (CO,HO)', Wasserresten u. a. das Säuremolecul bilden. Jedoch auch bei Identität der besagten Kohlenwasserstoffgruppen ist eine Isomerie möglich, wenn die Kohlenwasserstoffgruppe vielatomig ist, wenn ihre freie Affinität nicht *einem* und demselben, sondern verschiedenen Kohlenstoffatomen gehört, wenn die Wasserstoffatome in ihr bezüglich der Kohlenstoffatome ungleichartig (unsymmetrisch) vertheilt sind, und wenn überdies die Atome oder Gruppen, welche mit ihr im Säuremolecul vereinigt sind, ungleichartig unter einander sind. Wenn z. B. der Gruppe C₃H₆

die (symmetrische) Structur $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$ zukommt, so ist es gleich-

gültig, ob die beiden verschiedenen Gruppen A' und B' mit diesen oder jenen der Kohlenstoffatome vereinigt sind, besitzt

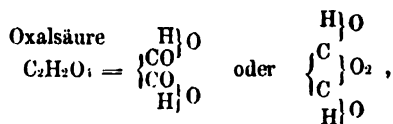
aber C₃H₆ die (unsymmetrische) Structur $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$, so sind für

sie zwei Fälle der Vereinigung denkbar (vgl. §§ 178 u. 120):



Es muss übrigens bemerkt werden, dass die Möglichkeit der Existenz solcher Isomeriefälle durch Thatsachen einstweilen nur hauptsächlich für zweiatomige einbasische (aromatische, s. § 182) Säuren bestätigt wird, und bei Beschreibung der gesättigten Säuren bei Seite gelassen werden kann. *)

*) Für Säuren, die mehr als *ein* Atom Sauerstoff im Radical enthalten, ist noch eine Verschiedenheit in der chemischen Structur denkbar, die in der verschiedenen Vereinigungsweise des Sauerstoffs mit den wiederum unter sich vereinigten Kohlenstoffatomen besteht, z. B.



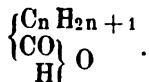
Die weitere Entwicklung einer solchen Voraussetzung wäre jedoch vorläufig, da es noch keine sie rechtfertigenden Thatsachen giebt.

Was die ungesättigten Säuren anbelangt, so ist für sie noch eine Art Isomerie denkbar, die nur dadurch bedingt wird, dass in dem einen Falle Affinitätseinheiten dieser, in dem anderen Falle Affinitätseinheiten anderer Atome einer und derselben Kohlenwasserstoffgruppe freibleiben. Offenbar ist eine solche Isomerie auch dann noch theoretisch möglich, wenn die Vertheilung der Wasserstoffatome in der Kohlenwasserstoffgruppe bezüglich der Kohlenstoffatome symmetrisch ist (vgl. § 114). Noch giebt es übrigens kaum Thatsachen, die zu Gunsten des wirklichen Bestehens solcher Isomeriefälle sprechen.

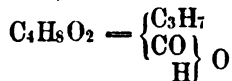
a. Einatomige (und einbasische) Säuren oder Monohydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale.

Isomerie der einbasischen gesättigten Säuren. Ihr Verhältniss zur Isomerie der Alkohole.

165. Die allgemeine rationelle Formel aller dieser Säuren, mit Ausnahme der einfachsten, ein Atom Kohlenstoff enthaltenden, ist folgende:



Diese Formel entspringt aus den Entstehungsweisen dieser Säuren und weist darauf hin, dass in ihnen das Radical $(C_n H_{2n+1})'$ der einatomigen gesättigten Alkohole enthalten ist. Sie führt zu dem Schluss, dass die Zahl der für jede Säure zu erwartenden Isomeriefälle gleich ist der Zahl der Isomere des *primären* einatomigen gesättigten Alkohols von gleichem Kohlenstoffgehalt, und der Gesamtzahl der Isomere des einatomigen gesättigten Alkohols, welcher ein Atom Kohlenstoff weniger enthält, als die Säure (vgl. § 131). Da die Radicale der ersten beiden Alkohole $(CH_3)'$ und (C_2H_5) keine Isomere haben, so kann die Isomerie der Säuren dieser Reihe offenbar erst mit dem vierten (vier Atome Kohlenstoff im Molecül enthaltenden) Gliede, der Buttersäure



beginnen, in welchem die Gruppe C_3H_7 entweder Propyl oder Pseudopropyl (dimethylirtes Methyl) vorstellen kann. Hält man

sich an die gewöhnliche Eintheilung der einatomigen Alkohole in normale und Pseudoalkohole, so kann man *normal* diejenigen Säuren nennen, in denen die Radicale der normalen Alkohole auftreten, und *Pseudo-* oder besser *Isosäuren* diejenigen, welche Pseudoalkoholradicale enthalten. Was die einfachste Säure, die Ameisensäure anbelangt, so steht in ihr an Stelle des Kohlenwasserstoffradicals ein Atom Wasserstoff, und mit einander vereinigte Kohlenstoffatome sind nicht vorhanden — ein Umstand, der beim Bestimmen des Grades der wahren Analogie zwischen der Ameisensäure und den anderen Gliedern der homologen Reihe der einatomigen gesättigten Säuren nicht ausser Acht gelassen werden darf. Alle höheren Homologe können als Ameisensäure betrachtet werden, in der das Wasserstoffatom durch verschiedene Radicale ($C^n H_{2n+1}$) substituiert ist, ähnlich den gesättigten einatomigen Alkoholen, die, wie schon Gerhardt darauf hinwies, als Substitutionsproducte des Wasserstoffs im Methyl durch diesem homologe Radicale betrachtet werden können. Von diesem Gesichtspunct aus kann

die *Essigsäure* $C_2H_4O_2 = \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CO \\ H \end{Bmatrix} O$: *methylirte*, die *Propion-*

säure $C_3H_6O_2 = \begin{Bmatrix} C_2H_5 \\ CO \\ H \end{Bmatrix} O$: *äthylirte*, die *normale Buttersäure*:

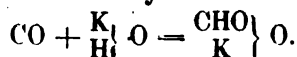
propylirte, die *Isobuttersäure*: *pseudopropylirte* Ameisensäure genannt werden u. s. w.

Allgemeine Darstellungsweisen der einatomigen gesättigten Säuren.

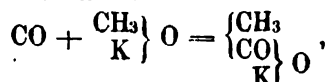
166. Die einatomigen gesättigten Säuren, eine der am besten erforschten Gruppen der Kohlenstoffverbindungen, erlangen ein besonderes Interesse auch noch dadurch, dass für dieselben ziemlich viele Fälle *reiner* synthetischer Bildungsweisen bekannt sind, rein insofern, als man hier die Vereinigung des Kohlenstoffs der einen Gruppe mit dem einer anderen — die *Complication*, als deren Resultat ein Molecul auftritt, in dem alle Kohlenstoffatome der an der Reaction theiligten Molecüle unmittelbar mit einander vereinigt erscheinen — verfolgen kann. Solche Darstellungsweisen der Säuren erlauben mit grosser Wahrscheinlichkeit über ihre chemische Structur Schlüsse zu ziehen, und diese Schlüsse erlangen eine

noch grössere Bedeutung dadurch, dass sie durch einige, diesen Säuren eigenthümliche Zersetzungsweisen unterstützt werden. Die Analogie zwischen den einatomigen gesättigten Säuren und vielen anderen Körpern und der zwischen diesen und jenen bestehende Zusammenhang machen es ferner möglich, nach der Structur der Säuren auch über die chemische Structur anderer Substanzen Schlüsse zu ziehen.

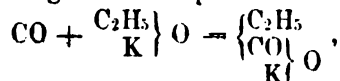
Die einfachste der gesättigten einatomigen Säuren, die Ameisensäure CH_2O_2 , wird als Kaliumsalz bei Vereinigung von Aetzkali mit Kohlenstoffoxyd erhalten:



Eine solche Vereinigung findet statt bei anhaltendem Erwärmen von Kohlenoxyd mit feuchtem Aetzkali (Berthelot). *) Auf ähnliche Weise kann sie auch in einigen Fällen bei Einwirkung vom nascirenden Wasserstoff auf Kohlensäure oder deren Salze entstehen. Ameisensäure bildet sich namentlich bei längerer Berührung von metallischem Kalium mit feuchter Kohlensäure (Kolbe), beim Zusammenbringen von Natriumamalgam mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, beim Kochen von feingranulirtem Zink mit kohlensaurem Zink und Kalilauge (Maly). Sie soll auch bei der Oxydation von reiner Kohle mit schwach alkalischer Lösung von Kaliumhyper-manganat entstehen (Chapman). Entsprechend der ersten der erwähnten Bildungsweisen von Ameisensäure sollen auch einige complicirtere Säuren gebildet werden können (Berthelot): wirkt Kohlenoxyd auf das Analog des Aetzkali, Kalium-Methylalkoholat $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{K} \end{matrix} \text{O}$: so vereinigt es sich mit diesem und bildet essigsäures Kalium:



mit Aethylalkoholat giebt es Propionsäure:

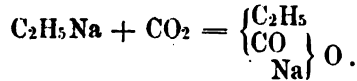
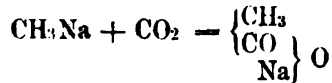


und mit Amylalkoholat Capronsäure.

*) Die Vereinigung geschieht auch bei gewöhnlicher Temperatur, nur bedeutend langsamer. Die Einwirkung des Lichts scheint dieselbe zu verzögern (Berthelot).

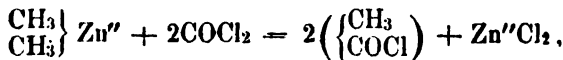
Ferner lassen die complicirteren Säuren sich auf verschiedene andere Weisen synthetisch darstellen.

Natriummethyl CH_3Na und Natriumäthyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$ besitzen die Fähigkeit, sich mit Kohlensäure zu vereinigen und essig- und propionsaure Salze zu geben (Wanklyn):

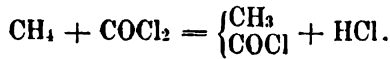


Eine ähnliche Entstehung der Gruppe $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{array} \right]'$, des Radicals *Acetyl*, findet statt bei doppelter Zersetzung von Zinkmethyl mit Chlorkohlenoxyd COCl_2 (Butlerow):

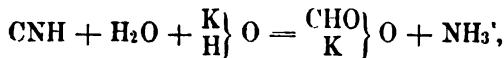
Chloracetyl



oder von Sumpfgas mit Chlorkohlenoxyd (Harnitz-Harnitzky):



Ganz entsprechend dieser letzteren Bildungsweise kann Capronsäure aus dem Homologen von Sumpfgas, dem Amylwasserstoff C_5H_{12} , erhalten werden. Die gesättigten einatomigen Säuren (in Form von Salzen) entstehen auch ganz allgemein bei Einwirkung von Alkalien auf Cyanverbindungen: Ameisensäure entsteht auf diese Weise aus Cyanwasserstoff (Blausäure) CNH :

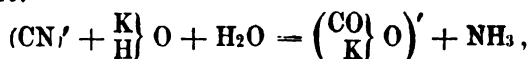


und ihre höheren Homologe aus Cyanverbindungen von Alkoholradicalen, die ihrerseits wiederum durch doppelte Zersetzungen erhalten werden können; z. B.

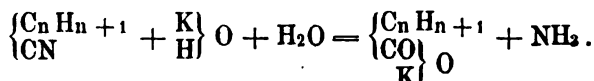


Ueberhaupt wird das Cyan, $(\text{CN})' = \text{Cy}$, einer Cyanver-

bindung durch Alkalien in die Gruppe $\left(\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right) \text{O}'$, deren Wasserstoff eben durch das Metall des Alkali substituirt wird, übergeführt:



so dass diese Entstehungsart der Säuren durch folgende allgemeine Gleichung versinnlicht werden kann:



Die Cyanverbindungen der normalen Alkoholradicale geben auf diese Weise normale Säuren, während man Isosäuren erhält, wenn man Cyanverbindungen von Pseudoalkoholradicalen nimmt. Auf diese Weise sind namentlich die Isobuttersäure aus Cyanpseudopropyl (Markownikoff, Erlenmeyer) und eine der Isocapronsäuren (s. unten) aus dem Cyananhydrid des Amylenhydrats (Markownikoff) erhalten worden.

Von den einfacheren Säuren und namentlich von der Essigsäure kann man zu mehr oder weniger complicirten Säuren übergehen, indem man zuerst Natrium und dann Jodüre der Alkoholradicale auf das essigsäure Aethyl (Essigäther) einwirken lässt (Frankland und Duppa). Hierbei werden ein oder zwei Atome Wasserstoff im Acetylradical erst durch Natrium und dann durch die Alkoholradicale substituirt, und es bilden sich zusammengesetzte Aethyläther bestimmter Säuren.*)

Essigsäures Aethyl $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ liefert mit Natrium entweder

$\left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Na} \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ oder $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{CHNa}_2 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ und diese Verbindungen, mit R'J be-

handelt, geben $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{R} \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ oder $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{CHR}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$. Die Structur der auf

diese Weise entstehenden Säuren kann selbstverständlich vor-

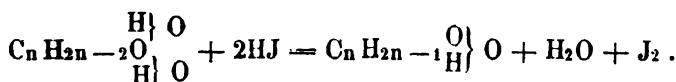
*) Neben diesen Reactionen verlaufen jedes Mal noch andere, complicirtere, von denen weiter unten die Rede sein wird (s. Aldehyde und Ketone).

ausgesehen werden, sobald die Structur des Alkoholradicals bekannt ist. Monoäthylirte Essigsäure ist nichts anderes als *Buttersäure*; die mit dieser isomere *dimethylirte* Essigsäure nichts anderes als *Isobuttersäure*. Die diäthylirte Essigsäure stellt eine Varietät von Capronsäure vor und ohne Zweifel dieselbe, welche durch Oxydation des primären, die Structur

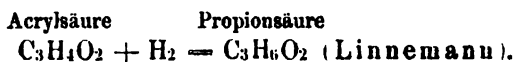
$$\left. \begin{array}{l} \text{C} \{ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{H} \\ \text{CH}_2 \\ \text{H} \} \text{O} \end{array} \right\} \text{O}$$
 besitzenden Capronalkohols erhalten werden wird.

Die *pseudopropylirte* Essigsäure ist nichts anderes, als die bis jetzt bekannt gewesene, durch Oxydation von gewöhnlichem optisch-unwirksamen Amylalkohol entstehende Valeriansäure, und die *amylirte* Essigsäure stellt eine Varietät von Oenanthsäure vor. — Gelingt es auch, das dritte Wasserstoffatom im Acetyl zu substituieren, so wird z. B. die *trimethylirte* Essigsäure eine Varietät von Valeriansäure sein, diejenige namentlich, welche auch aus dem Cyananhydrid von Trimethylcarbinol $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cy}$ dargestellt werden kann.

Alle beschriebenen Darstellungsweisen der einatomigen gesättigten Säuren sind Synthesen, bei denen (mit Ausnahme der Ameisensäure) im Resultat ein Körper erhalten wird, der mehr Kohlenstoff enthält, als in jedem einzelnen an der Reaction beteiligten Molecüle enthalten war; ausserdem besteht aber noch eine allgemeine Darstellungsweise dieser Säuren: sie werden durch Oxydation der einatomigen gesättigten primären Alkohole erhalten, wobei aus dem Alkoholmolecül mit bestimmtem Kohlenstoffgehalt ein Säuremolecül entsteht, welches dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome enthält (s. § 131). Ferner werden die einatomigen gesättigten Säuren auch, bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, aus zweiatomigen einbasischen Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt im Molecül erhalten; hierbei wird ein Wasserrest der zweiatomigen Säure durch Wasserstoff substituirt (vgl. § 119):



Für einige der vorliegenden Säuren besteht auch ein Fall der Entstehung aus den entsprechenden ungesättigten Säuren durch Addition von Wasserstoff:



Physikalische Eigenschaften der Säuren C_nH_{2n}O₂.

167. Was die physikalischen Eigenschaften d. h. Consistenz, Flüchtigkeit, Löslichkeit und deren allmälige Veränderung mit Zunahme des Moleculargewichts anbelangt, so besteht zwischen den einatomigen gesättigten Säuren und den einatomigen gesättigten Alkoholen ein offener Parallelismus. Indem man sich auf die physikalischen Eigenschaften dieser Säuren, die gewöhnlich *fette* Säuren genannt werden, stützt, theilt man sie gewöhnlich in *flüchtige* und *starre* fette Säuren, und versteht unter den ersteren die niederen, weniger als zehn Atome Kohlenstoff im Molecul enthaltenden Homologe. — Bezüglich der Fähigkeit der Säuren von einfacherer Zusammensetzung, in den starren Zustand überzugehen, muss bemerkt werden, dass den niedrigsten Gliedern der Reihe eine Regelmässigkeit im Uebergange gewissermassen fehlt: Ameisensäure schmilzt bei circa +1°, und Essigsäure, wenn sie kein Wasser enthält (Eisessig) bei +17°, die Buttersäure hingegen erstarrt erst unter -20°. Bei den complicirteren Säuren steigt im Allgemeinen die Temperatur des Schmelzens und Erstarrens allmähig mit Zunahme der Complication, so dass die Capronsäure C₁₀H₂₀O₂ schon bei +30°, und deren höhere Homologe (die starren fetten Säuren) bei einer noch höheren Temperatur schmelzen. — Bezüglich der Flüchtigkeit ist die Eigenschaft der Essigsäure bemerkenswerth, erst bei einer bedeutend über dem Siedepunct gelegenen Temperatur in vollkommene Gasgestalt überzugehen und einen Dampf mit einer dem Volumgesetz entsprechenden Dichtigkeit zu geben. — Was den Geruch der gewöhnlichsten gesättigten, einatomigen Säuren anbelangt, so ist er bei gewöhnlicher Temperatur, selbstverständlich, nur bei den flüchtigen fetten Säuren deutlich bemerkbar. Man kann ihn gewissermassen characterisiren, indem man auf den bekannten stechenden Geruch der *Essigsäure*, an die sich in dieser Beziehung die *Ameisensäure* anschliesst, hinweist. Ferner riecht die *Buttersäure* nach ranziger Butter, die *Valeriansäure* nach gekochten Beeren des gemeinen Schneeballs (*Viburnum opulus*), die *Capronsäure* C₆H₁₂O₂ nach Schweiss, und die *Caprin-* (*Rutin-*) Säure hat einen Bocksgeruch. Säuren, die ihrer Zusam-

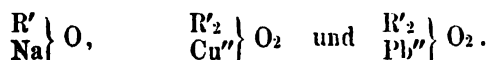
mensetzung nach Zwischenglieder der erwähnten vorstellen, haben auch mehr oder weniger einen gemischten Geruch. — Der Geschmack der einatomigen gesättigten Säuren ist bei den weniger complicirten, in Wasser löslichen Gliedern der Reihe im Allgemeinen stark sauer, und die einfachsten Glieder sind fast ebenso ätzend wie die mineralischen Säuren.

Sowohl die niederen, als auch die höheren starren fetten Säuren (die letzteren in alkoholischen Lösungen u. s. w.) äussern eine deutlich saure Reaction auf pflanzliche Farbstoffe.

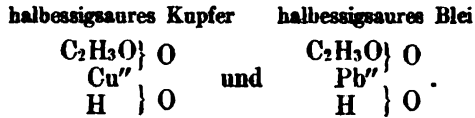
Allgemeine chemische Beziehungen und Umwandlungen der Säuren



168. Für die vorliegenden sowohl, wie für die Säuren überhaupt, ist am meisten charakteristisch ihre Fähigkeit, Salze und zusammengesetzte Aether zu bilden. Selbstverständlich sind zur Bildung neutraler, zusammengesetzter Aether mit vielatomigen Alkoholradicalen mehrere Molecüle der einatomigen Säuren auf ein Molecül Alkohol erforderlich (s. § 148), und ebenso muss in einem Molecül eines neutralen Salzes, welches ein vielatomiges Metall enthält, das Radical dieser Säuren mehrere Male enthalten sein. Somit sind, wenn man mit R' das Radical der Säure bezeichnet, die Formeln der neutralen Natrium-, Kupfer- (im Oxydzustande) und Blei- (ebenfalls im Oxydzustande, in welchem es mit zwei Affinitätseinheiten thätig ist) Salze (Na = 23, Cu = 63,5, Pb = 207):



Ausserdem können aus einem vielatomigen Metall und einer Säure von geringerer Atomigkeit, als die diesem Metall zukommende, auch noch solche salzartige Verbindungen gebildet werden, in denen nur ein Theil der Affinität des Metallatoms mittelst Sauerstoff das Radical der Säure bindet, während der übrige Theil durch irgend welche andere Gruppen oder Atome, z. B. durch Wasserreste (in den sogenannten basischen Salzen), Halofide und andere gesättigt wird. So giebt es denn z. B. basische, dem monoessigsäuren Glycol entsprechende Salze:



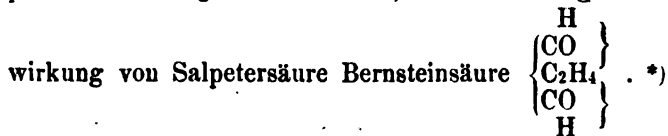
Ferner kennt man auch für Blei folgende Salze (Carius):



Ausser diesen Fällen, in denen der Wasserstoff des Wasserrestes der Säure substituirt wird, giebt es für sie alle, so gut wie für die Alkohole, Fälle, in denen die Wasserreste selbst substituirt werden, z. B. bei Bildung der entsprechenden Haloïdanhydride u. a.

Ueberdies giebt es noch tiefergreifende Umwandlungen, solche, die, wie es scheint, mehr oder weniger allen der Betrachtung unterzogenen Säuren zukommen, ähnlich wie eine gleiche Umwandlung durch Oxydation allen normalen Alkoholen eigen ist. Solche sind: die Substitution des Wasserstoffs im Radical durch Haloïde und durch Alkalimetalle, die Umwandlung gewisser Salze durch Oxydation oder trockene Destillation u. s. w.

Was die Oxydation anbelangt, so ist für einige einatomige gesättigte Säuren die Fähigkeit bewiesen, bei Einwirkung oxydirender Reagentien entweder in niedere Homologe oder in zweiatomige Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt überzugehen: durch Oxydation der Essigsäure kann man Ameisensäure, und durch Oxydation der Valeriansäure Butter-, Propion- und Essigsäure erhalten; Buttersäure giebt bei Ein-

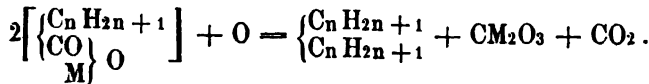


Einen regelmässigen Oxydationsfall stellt die Einwirkung von electrolytischem Sauerstoff vor, wenn die Säuren als Salze der

*) Die Entstehung dieser oder anderer Producte bei der Oxydation steht ohne Zweifel im nahen Zusammenhange mit der Structur der Säuren die Zahl der hierher gehörenden Thatsachen ist jedoch noch zu gering, um daraus eine Gesetzmässigkeit ableiten zu können.

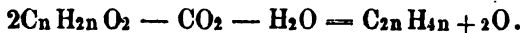
(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Electrolyse unterworfen werden. Hierbei scheidet sich Kohlensäure aus, und die Kohlenwasserstoffgruppe, welche in dem Säuremolecül mit (CO,HO)' verbunden war, bildet, indem sie sich verdoppelt, einen gesättigten Kohlenwasserstoff (vgl. § 106).

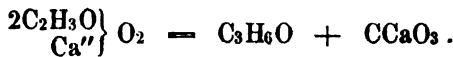


Die Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit demselben Kohlenstoffgehalt, wie der der Säure selbst, findet dann statt, wenn diese Säuren mit einem Ueberschuss von Alkali destillirt werden (vgl. denselben §).

Bei trockener Destillation von Salzen, die ein zur Bildung des kohlensauren Salzes geneigtes Metall (Barium, Calcium) enthalten, wird aus der Zusammensetzung der in Rede stehenden Säuren ebenfalls Kohlensäure ausgeschieden. Hier treten zwei Molecüle in Reaction, und es entsteht aus ihnen ein Molecül des sogenannten Keton's:



Essigsaurer Aceton
Kalk (Essigsäureketon)



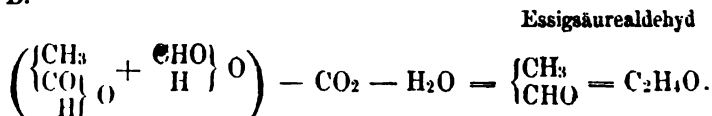
Die Ketone der gesättigten einatomigen Säuren überhaupt stellen eine Gruppe CO vor, die durch ihre Kohlenstoffaffinität mit dem Kohlenstoff zweier Alkoholradicale $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$ verbun-

den ist; so z. B. Aceton $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{array}$. — Die Bildung

der Ketone, solcher Molecüle, die mehr unmittelbar mit einander vereinigte Kohlenstoffatome enthalten, als deren in der Säure waren, ist offenbar eine synthetische Reaction.

Wenn das Molecül eines Salzes, das ein Keton geben kann, mit dem Molecül des ameisensauren Salzes desselben Metalles (gewöhnlich des Calciumsalzes) der trockenen Destillation unterworfen wird, so entsteht durch eine, der Bildung der Ketone vollkommen entsprechende Reaction ein Aldehyd, in welchem die Gruppe $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$, die sich in der Säure befand, durch ihre Kohlenstoffaffinität mit dem Kohlenstoff der Gruppe (CHO),

die aus dem Ameisensäuren Salze entsteht, verbunden erscheint, z. B.



Betrachtung der wichtigsten einatomigen Säuren.

169. Die einatomigen gesättigten Säuren sind ebensogut, wo nicht noch besser, erforscht, als die ihnen entsprechenden Alkohole. Gleich den Alkoholen bilden sie eine Classe von Körpern, die eine genauere Betrachtung erheischen.

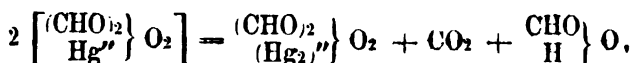
Das einfachste Homolog dieser Reihe, die *Ameisensäure*, findet sich in der Natur fertig gebildet, im Pflanzenreich (z. B. in den Drüsen der Brennnessel) und auch, wie schon durch ihren Namen angedeutet wird, in thierischen Organismen (in Ameisen, in den Raupen einiger Seidenspinner u. a.). Ausser den oben erwähnten Darstellungsweisen, zu denen auch die Bildung aus Methylalkohol durch Oxydation gehört, tritt sie in vielen Fällen als Product der Zersetzung und Oxydation verschiedener complicirter organischer Körper auf. Durch Einwirkung eines Gemenges von Manganhyperoxyd mit Schwefelsäure kann sie aus vielen Zuckerarten und einigen ihnen nahe stehenden Körpern (Stärke, Gummi u. a.) bereitet werden. Durch eine besondere reine Zersetzungsreaction bildet sich die Ameisensäure aus Oxalsäure, wenn diese letztere mit Glycerin erwärmt wird (Berthelot). Hierbei bleibt das Glycerin zu Ende der Reaction unverändert zurück:

Oxalsäure

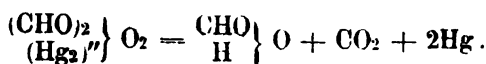


Concentrirte Ameisensäure, die gewöhnlich aus Ameisensäurem Blei durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff gewonnen wird, ist eine farblose, stark saure, ätzende Flüssigkeit, sowohl mit Wasser wie mit Alkoholen in allen Verhältnissen mischbar. Ihr specifisches Gewicht ist = 1.2. Sie siedet bei circa 100°, bei -10° erstarrt sie zu blättrigen Krystallen, die bei +1° schmelzen. Die meisten Salze der Ameisensäure sind leicht löslich und krystallisationsfähig. Die Salze der Metalle, welche eine geringe Verwandtschaft zum

Sauerstoff besitzen, sind wenig beständig. Die Lösung des Quecksilberoxydsalzes verwandelt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Kohlensäure und freier Ameisensäure in das Oxydulsalz:



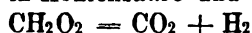
und dieses letztere scheidet beim Kochen von Neuem Kohlensäure und Ameisensäure aus, und metallisches Quecksilber schlägt sich nieder:



Ameisensaures Silber wird durch doppelte Zersetzungen als weisser, krystallinischer, blättriger Niederschlag, der am Licht oder beim Erwärmen mit Wasser leicht schwarz wird, erhalten. — Die Zersetzung besteht hier ebenfalls im Ausschleiden von metallischem Silber von Ameisensäure und Kohlensäure. Das trockene Silbersalz zersetzt sich beim Erwärmen mit Verpuffung. Wasser absorbirende Stoffe, wie z. B. Schwefelsäure, zersetzen beim Erwärmen die Ameisensäure nach der Gleichung:



welche einen, der synthetischen Entstehung dieser Säuren aus Kohlenoxyd und Wasser entgegengesetzten Fall vorstellt. Bei erhöhter Temperatur, in Gegenwart von Platinschwamm, können Ameisensäuredämpfe in Kohlensäure und Wasserstoff zerfallen



und ein solches Zerfallen soll von Wärmeentwicklung begleitet sein (Berthelot). *) Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass die Ameisensäure im Allgemeinen leicht Zersetzungen unterliegt, die durch ihren verhältnissmässig grossen Sauerstoffgehalt und die Einfachheit ihrer Zusammensetzung bedingt

*) Diese Erscheinung entspricht nach Berthelot dem Umstande, dass beim Verbrennen eines Molecüls Ameisensäure mehr Wärme frei wird, als beim Verbrennen von H_2 oder CO . Diese letzteren liefern bekanntlich bei dem Verbrennen gleiche Quantitäten Wärme, und die Ameisensäure kann ihrer empirischen Zusammensetzung nach als $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ oder $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ angesehen werden; CO_2 oder H_2O , als Producte vollständiger Verbrennung, können aber nicht zur Wärmeentwicklung beitragen (vgl. §§ 94a u. 94b).

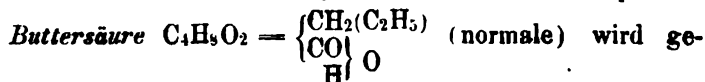
werden. Da sich die Ameisensäure von ihren Homologen dadurch unterscheidet, dass sie nur ein Atom Wasserstoff an der Stelle enthält, an welcher in den anderen Säuren Kohlenwasserstoffgruppen stehen, so erscheint sie von letzteren auch in einigen chemischen Beziehungen verschieden. Für sie ist kein Keton möglich, ferner sind auch das ihr entsprechende Aldehyd, Anhydrid und Chloranhydrid (deren Formeln CH_2O , CHOCI und $\left. \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CHO} \end{array} \right\} \text{O}$ sein müssten) unbekannt und bestehen aller Wahrscheinlichkeit nach gar nicht (vgl. § 49).

Die *Essigsäure* $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ entsteht nicht nur auf synthetischem Wege und bei der Oxydation von Aethylalkohol (Essigsäuregärung, s. § 155), sondern auch bei der Oxydation von Aceton und vielen anderen, die Radicale Methyl oder Aethyl enthaltenden Ketonen; sie tritt auch allein oder neben Propionsäure beim Oxydiren verschiedener tertiärer Alkohole auf (Butlerow, Popoff). Bei der trockenen Destillation des Holzes und der verwandten Körper bildet sich stets Essigsäure (Holzessig, *Ac. pyrolignosum*) zusammen mit Methylalkohol und verschiedenen anderen Substanzen. Durch Einwirkung von nascerendem Wasserstoff kann die Essigsäure aus den ihr entsprechenden geschlorten Säuren erhalten werden, die ihrerseits nicht nur aus Essigsäure, sondern auch auf synthetischem Wege bereitet werden können. Fertig gebildet findet sich die Essigsäure zuweilen im Pflanzen- und Thierreich. In reinem Zustande wird diese Säure bei der Zersetzung trockener essigsaurer (gewöhnlich der Natrium- oder Blei-)Salze durch concentrirte Schwefelsäure dargestellt. Die Essigsäure (in flüssigem Zustande) ist in ihrem Aeusseren der Ameisensäure sehr ähnlich. Ihr specifisches Gewicht ist circa 1,06, sie siedet bei 118° , erstarrt und schmilzt bei $+16^\circ$ bis $+17^\circ$. Sie kann sich mit Wasser vereinigen, ähnlich wie sich Salze mit ihrem Krystallisationswasser verbinden; wasserhaltige Essigsäure, welche der Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entspricht, hat ein specifisches Gewicht von 1,07 und siedet bei circa 104° . — Solche lockere Doppelverbindungen können auch zwischen Säuren selbst stattfinden; als Beispiel können die sogenannte Essigbuttersäure u. a. dienen. Die essigsaurigen Salze sind, wie auch die ameisen-saurigen, in den meisten Fällen leicht löslich und krystallisationsfähig, doch sind die Quecksilber- und Silbersalze, welch' letzteres krystal-

liert in charakteristischer Form von langen flachen glänzenden Nadeln erhalten wird, nicht so leicht zersetzbar, wie die entsprechenden Ameisensäuren. Für essigsäures Kalium ist eine Verbindung mit Essigsäure $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$ bekannt, die zuweilen fälschlich als saures Salz bezeichnet wird, die aber kein Molekül, sondern (gerade wie die oben erwähnte wasserhaltige Essig- oder die Essigbuttersäure) eine lockere Verbindung zweier Moleküle vorstellt. Beim Erwärmen bis auf 200° beginnt diese Verbindung freie Essigsäure auszuschleiden, ein Umstand, der zur Bereitung der letzteren im concentrirten Zustande benutzt werden kann.

Von allen Säuren der in Rede stehenden homologen Reihe ist die Essigsäure am meisten erforscht und dient so zu sagen als Norm bei Beurtheilung der chemischen Beziehungen und Umwandlungen ihrer Homologe.

170. *Propion- (Metaceton-)Säure* $C_3H_5O_2$ kann, ausser auf dem beschriebenen synthetischen Wege, beim Gähren von Glycerin (s. § 149), Oxydiren von Trimethylcarbinol oder Propyldimethylcarbinol und Substituiren von Chlor durch Wasserstoff (bei Einwirkung von Zink und Salzsäure) in der Monochlorpropionsäure erhalten werden. Diese letztere bildet sich leicht aus ihrem Chloranhydride, welches seinerseits wiederum aus Milchsäure bereitet werden kann. Die Propionsäure ist farblos, in jedem Verhältniss in Wasser löslich, wird aber durch Salze aus diesen Lösungen als ölige Schicht ausgeschieden. Sie hat ein specifisches Gewicht von 0,99, siedet bei circa 141° und besitzt einen Geruch, der an den Geruch ihrer beiden benachbarten Homologe — Butter- und Essigsäure — erinnert. Die propionsauren Salze sind im Allgemeinen den essigsäuren ähnlich; propionsaures Silber bildet aber kleine blättrige matte Krystalle und ist in Wasser schwerer löslich, als das essigsäure. Mit diesem letzteren kann es eine Verbindung geben, die gewöhnlich essigpropionsaures Silber genannt wird und den erwähnten lockeren Verbindungen zweier Moleküle entspricht.



wöhnlich durch Buttersäuregähmung zuckerartiger Stoffe erhalten. Fertig gebildet findet sie sich in thierischen Organismen entweder in freiem Zustande (im Menschenschweiss, in

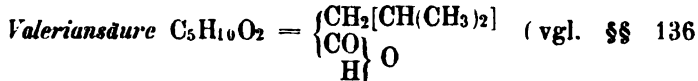
einigen Käfern) oder in Form eines Glycerids (in der Butter). Sie bildet sich ebenfalls beim Faulen von Eiweissstoffen. — Die Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit, die sich mit Wasser mischt, aber leicht durch Salze aus diesen Lösungen als ölige Schicht ausgeschieden werden kann. Ihr spezifisches Gewicht ist 0,97. Sie siedet circa 160°, erstarrt zu einer krystallinischen Masse bei einer unter —20° liegenden Temperatur. Ihr unangenehmer Geruch erinnert an Essigsäure und ranzige Butter. Die meisten Salze der Buttersäure sind in Wasser leicht löslich und krystallisationsfähig (besonders die Barium- und Strontiumsalze). Sie riechen ein wenig nach Buttersäure. Ihre Oberfläche wird nur allmählig und nicht gleichmässig von Wasser benetzt, daher sinkt ein Stückchen buttersaures Salz, sowie die Salze ihrer nächsten Homologe, in's Wasser geworfen, nicht sogleich unter, und geräth in Bewegung. — Buttersaures Calcium krystallisirt in dünnen Blättchen, und besitzt die Fähigkeit, sich leichter in kaltem, als in heissem Wasser zu lösen, so dass eine in der Kälte gesättigte Lösung beim Erwärmen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Buttersaures Silber bildet dünne, kurze Krystallnadeln.

Isobuttersäure $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, welche auf synthetischem Wege

aus Cyanpseudopropyl oder durch Methyliren von Essigsäure entsteht, ist in ihren äusseren Eigenschaften der Buttersäure sehr ähnlich, besitzt aber einen viel weniger unangenehmen und weniger haftenden Geruch. Sie siedet bei circa 153°. Ihr Calciumsalz ist leichter in heissem als in kaltem Wasser löslich, so dass eine beim Sieden gesättigte Lösung beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle dieses Salzes haben die Form langer dünner Prismen und verlieren ihr Krystallisationswasser äusserst leicht. — Isobuttersaures Silber krystallisirt in flachen blättrigen Prismen. — Durch diese Kennzeichen, wie durch den niedrigeren Siedepunct ihrer verschiedenen Derivate (vgl. § 89 in der Anmerk.) ist die Isobuttersäure hinreichend von der mit ihr isomeren normalen Buttersäure unterschieden (Markownikoff).

Die Verbindung der Butter- mit der Essigsäure (die oben erwähnte Essigbuttersäure, die dieselbe empirische Zusammen-

setzung wie die Propionsäure besitzt) kann beim Gähren von unreinem weinsteinsäurem Calcium entstehen.



und 166), die gewöhnlich durch Oxydation von Amylalkohol mit einem Gemenge von zweifachchromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhalten wird, bildet sich auch, wie die Buttersäure, beim Faulen und Oxydiren von Eiweissstoffen. Sie findet sich in freiem Zustande oder in Form von zusammengesetzten Aethern sowohl im Pflanzen- (in der Baldrianwurzel, in der Wurzel der Angelica und Athamanta (vgl. § 147), in den Beeren des Schneeballs), als auch im Thierreich (im Fette der Seehunde und Delphine). — Die Valeriansäure ist flüssig, farblos; sie riecht stark nach gekochten Schneeballbeeren und erinnert zugleich an den Geruch der Buttersäure. Ihr spezifisches Gewicht ist circa 0,95. Sie siedet bei 175° und erstarrt bei -21° noch nicht. Die Valeriansäure mengt sich mit Wasser nicht in allen Verhältnissen, sondern 1 Theil derselben löst sich in 30 Gewichtstheilen Wasser; mit Aethylalkohol und Aethyläther mischt sie sich leicht. Mit Wasser bildet die Valeriansäure eine bestimmte ölige Verbindung $C_5H_{10}O_2 + H_2O$. Isomere der Valeriansäure sind einstweilen noch nicht erhalten worden; es ist übrigens nicht mit vollkommener Sicherheit dargethan, dass Valeriansäure verschiedener Abstammung auch wirklich ein und derselbe Körper sei. Nach der Zahl der Butylalkohole zu urtheilen, müssen vier isomere Valeriansäuren bestehen. Die eine dieser isomeren Säuren, welche das tertiäre Butyl

(trimethylirtes Methyl C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$) enthält, wird das einfachste,

ein tertiäres Alkoholradical enthaltendes Homologon der einatomigen gesättigten Säuren sein.

Die Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ kann, ausser auf synthetischem Wege aus Cyanamyl und Amylwasserstoff, auch aus Butter und Cocosöl, in denen ihre Derivate vorkommen, gewonnen werden. Sie entsteht auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf einige Fette und Eiweissstoffe, und findet sich zuweilen fertig in der Natur (in *Satyrium hircinum*). Ob das alles dieselbe Varietät der Capronsäure ist, weiss man noch nicht.

Ausserdem sind aber zwei besondere Varietäten derselben synthetisch dargestellt: eine aus dem Cyananhydrid von Amylenhydrat (Markownikoff), die andere durch zweimaliges Aethyliren von Essigsäure (Frankland und Duppa) (vgl. § 166). Die chemische Structur der aus dem Cyanamyl dargestellten Capronsäure muss entsprechen der rationellen

Formel $\begin{cases} \text{CH}_2[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{cases}$ (vgl. § 136). Dieselbe Structur kommt

wahrscheinlich der aus Amylwasserstoff dargestellten Capronsäure zu. Die Capronsäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die nach Schweiss riecht. Ihr spezifisches Gewicht ist 0,93. Siedepunct bei circa 195° (Rossi). Zum Lösen braucht sie 100 Theile Wasser. — Die aus optisch-wirksamem Amylalkohol bereitete Capronsäure dreht die Polarisationsebene, während die aus Cocosöl bereitete, sowie wahrscheinlich auch die, welche aus optisch-unwirksamem Amylalkohol bereitet werden kann, auf den polarisirten Lichtstrahl nicht einwirken. Es ist unbekannt, ob diese Varietäten Fälle einer wahren chemischen Isomerie (vgl. § 136) vorstellen. Die Capronsäure kann, wie es scheint, mit der Buttersäure eine, der Essigbuttersäure analoge Verbindung geben. Diese letztere hat die empirische Zusammensetzung der Valeriansäure, ist aus Butter erhalten und *Vaccinsäure* genannt worden.

Die aus der Essigsäure synthetisch erhaltene Capronsäure (Diäthylelessigsäure) $\begin{cases} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{cases}$ hat einen von dem der gewöhnlichen Capronsäure verschiedenen Geruch und bildet ein in feinen, asbestähnlichen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes, in Wasser lösliches Silbersalz, während das gewöhnliche capronsäure Silber in Wasser fast unlöslich ist und in breiten Tafeln krystallisirt.

Die aus Amylenhydrat abstammende Capronsäure besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach die chemische Structur

$\begin{cases} \text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2) \\ \text{CH}_3 \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{cases}$ (vgl. § 136). Ihr Geruch ist dem von gewöhn-

licher Capronsäure ähnlich, aber weniger unangenehm. Die Eigenschaften ihrer Salze beweisen, dass diese Varietät von der Capronsäure aus Amylalkohol, wie von der aus Essigsäure

bestimmt verschieden ist. Ihr Calciumsalz ist in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. Das Silbersalz ist ziemlich leicht in Wasser löslich und krystallisirt in Flocken, welche aus mikroskopischen Nadeln gebildet sind.

Die *Oenanthyl-* $C_7H_{14}O_2$, *Capryl-* $C_8H_{16}O_2$, *Pelargon-* $C_9H_{18}O_2$ und *Caprin-* oder *Rutinsäure* $C_{10}H_{20}O_2$ sind wenig erforscht. Die erste von ihnen ist durch Oxydation von Ricinusöl oder von dem durch Destillation von Ricinusöl mit Alkalien entstehenden Aldehyd *Oeanthol* erhalten worden. Mit dieser Oenanthylsäure soll die Säure, welche durch Austausch von einem Wasserstoffatom in Essigsäure gegen Amyl entsteht (Amylessigsäure), identisch sein (Frankland und Duppa). Demnach entspräche die chemische Struc-

tur der Oenanthylsäure der Formel: $\left\{ \begin{array}{l} CH_2[CH(CH_3)_2] \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{array} \right.$. Die Capryl-

säure hat man neben anderen Säuren in der Butter und im Cocosnussöl gefunden. Die Pelargonsäure, welche in den Blättern von *Pelargonium roseum* entdeckt worden, ist auch durch Oxydation von Oleinsäure und — mit der Caprinsäure zusammen — durch Oxydation des Rautenöls (aus *Ruta graveolens*) bereitet worden.

171. Unter den höheren bekannten Homologen dieser Reihe, unter den sogenannten *starrten Fettsäuren*, mangelt es noch an einigen Gliedern; die meisten der erforschten sind jedoch aus ihren Glyceriden (dreisäurigen), als welche sie in verschiedenen pflanzlichen und thierischen Fetten auftreten, erhalten worden. Sie können übrigens auch auf synthetischem Wege gebildet werden, wie dies die Darstellung von Margarinsäure aus Cyancetyl beweist. — Ferner entstehen sie auch durch Oxydation der entsprechenden Alkohole, wie es z. B. für die Palmitin-, Cerotin- und Melissinsäure (s. § 136) der Fall ist. Die einen von diesen Säuren sind in der Natur sehr verbreitet und finden sich fast in allen Fetten, wie die Palmitin- $C_{16}H_{32}O_2$ und Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$, die anderen sind entweder hauptsächlich oder ausschliesslich in gewissen Fetten pflanzlichen oder thierischen Ursprungs enthalten. Zu den letzteren gehören: die *Laurinsäure* $C_{12}H_{24}O_2$ aus dem Lorbeeröl, die *Myristinsäure* $C_{14}H_{28}O_2$ aus dem Muscatnussöl, die *Arachinsäure* $C_{20}H_{40}O_2$ aus den Erdmandeln (Früchten von *Arachis*

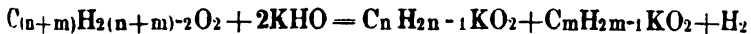
hypogaea), die *Hyänsäure* $C_{25}H_{50}O_2$ aus dem fettigen Excret der Analdrüsen von *Hyäna striata*, die *Cerotinsäure* $C_{27}H_{54}O_2$, die sich im freien Zustande im Bienenwachs und in Form des zusammengesetzten Aethers des Cerylalkohols im chinesischen Wachs findet. — Die *Melissinsäure* $C_{30}H_{60}O_2$, das complicirteste Glied dieser Reihe, ist noch nicht in fertigem Zustande gefunden, sondern durch Oxydation des sich im Bienenwachs findenden entsprechenden Alkohols (s. § 136) bereitet worden.

Alle diese Säuren stehen dem Aeusseren und ihren Eigenschaften nach einander sehr nahe. Sie sind weiss, krystallisiren in feinen, fettig anzufühlenden, blättrigen Krystallen, sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber mehr oder weniger in Alkohol (besonders in heissem), Aether und übrigen Flüssigkeiten. Diese Aehnlichkeit erschwert ausserordentlich ihre Trennung von einander; sie gelingt nur durch fractionirte Fällung (z. B. als Bariumsalz) in kleinen Portionen, von denen jede wieder besonders auf dieselbe Art behandelt wird. — Der Schmelzpunkt dieser Säuren steigt mit Zunahme des Moleculargewichts, und die Beständigkeit desselben bei den durch fractionirte Fällung erhaltenen Säureportionen ist das beste Mittel zur Erkennung der chemischen Reinheit der Substanz. Bemerkenswerth ist, dass das Gemenge einiger dieser Säuren einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, als jede der Säuren für sich; die Palmitinsäure z. B. schmilzt bei circa 62° , und die Stearinsäure bei circa 69° , während ein Gemenge von 1 Th. Stearinsäure und 9 Th. Palmitinsäure bei 60° schmilzt. Dieser Umstand weist vielleicht darauf hin, dass die starren Säuren, sowie ihre flüchtigen Homologe, mit einander besondere lockere Verbindungen bilden können.

Einatomige ungesättigte Säuren vom Typus $C_n H_{2n-2} O_2$.

172. Die einatomigen ungesättigten Säuren $C_n H_{2n-2} O_2 =$
 $\left. \begin{array}{l} C_n H_{2n-1} \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} O$, welche den Alkoholen $\left. \begin{array}{l} C_n H_{2n-1} \\ H \end{array} \right\} O$ entsprechen, sind mehr als diese letzteren erforscht; die Glieder aber, die aus dieser Reihe bekannt und ihren empirischen Formeln nach homolog sind, scheinen nicht alle einander analog zu sein. Die einen können sich direct mit Wasserstoff oder Brom vereinigen, die anderen nicht. In diesen letzteren sind vielleicht die Koh-

lenstoffatome enger mit einander verbunden, als in den ersteren (vgl. § 112). Isomeriefälle müssten hier, wie oben (§ 164) gezeigt, ziemlich zahlreich sein, und dieser Umstand kann zur Erklärung der unvollkommenen Analogie einiger von den bis jetzt bekannten Gliedern dieser homologen Reihe dienen. Bewiesene Isomeriefälle der zu beschreibenden Säuren giebt es wenige, und namentlich weiss man, dass der Formel $C_4H_6O_2$ zwei Säuren, *Crotonsäure* und sogenannte *Methacrylsäure*, entsprechen. Die Formel $C_5H_8O_2$ gehört auch zwei Säuren, die verschieden benannt worden sind: *Angelicasäure* und *Methylcrotonsäure*; dasselbe gilt für die Formel $C_6H_{10}O_2$, die der *Pyroterebinsäure* und der *Aethylcrotonsäure* zukommt. Ob aber diese zwei letztgenannten Säuren von gleicher Zusammensetzung und verschiedener Abkunft auch wirklich verschieden sind, ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Ausserdem sind hier Isomeriefälle bekannt, wo die Isomere in naher genetischer Beziehung zu einander stehen: die *Oleinsäure* $C_{18}H_{34}O_2$ kann bei Einwirkung von salpetriger Säure in eine isomere Modification, die bei einer bedeutend höheren Temperatur schmilzt, in die *Elaidinsäure*, übergehen; und einer ähnlichen Umwandlung in die isomere *Haidinsäure* unterliegt die Hypogäasäure $C_{16}H_{30}O_2$. Den meisten Säuren dieser Reihe ist die charakteristische Zersetzung eigen, welche bei Einwirkung von geschmolzenem Aetzkali stattfindet und durch die Gleichung:



ausgedrückt werden kann. Die Natur der zwei bei dieser Zersetzung entstehenden einatomigen gesättigten Säuren hängt hier offenbar (wie die Oxydationsproducte dieser letzteren Säuren, s. § 168) von der chemischen Structur der Kohlenwasserstoffgruppe C_nH_{2n-1} , welche sich in dem Molecule der der Zersetzung unterworfenen Säure befand. Bei dieser Zersetzungsart äussert sich auch namentlich am besten der Unterschied, welcher zwischen den isomeren Gliedern der Reihe besteht. Acrylsäure liefert hierbei Essig- und Ameisensäure, *Crotonsäure* (aus der Pflanze *Croton tiglium*, die das Crotonöl liefert) giebt nur Essigsäure (2. Mol.), während aus der isomeren Methacrylsäure Propion- und Ameisensäure entstehen (Frankland und Duppä). Aus der Angelicasäure, wie aus der sogenannten

Methylcrotonsäure werden Propion- und Essigsäure erhalten; die Pyroterebin- und die Aethylcrotonsäure geben aber nebst Essigsäure Butter- (oder vielleicht Isobutter-) Säure.*) Aus einem der höheren Glieder und namentlich aus der Oleinsäure $C_{18}H_{34}O_2$ werden auf dieselbe Weise Palmitin- und Essigsäure gebildet. Die Bildung von Essigsäure bei Einwirkung von Alkalien ist auch bei der *Cimicinsäure*, die von Carius in einem Insecte aus der Ordnung der Hemipteren gefunden ist, und die, wie es scheint, die Zusammensetzung $C_{15}H_{25}O_2$ besitzt, bemerkt worden. Die *Camphol-* $C_{10}H_{18}O_2$, *Hypogaea-* $C_{16}H_{30}O_2$ und die *Erucasäure* $C_{22}H_{42}O_2$, von denen letztere wenig erforscht das höchste bekannte Glied dieser Reihe vorstellt, scheinen aber keine Essigsäure zu geben.

Das einfachste, dem Vinylalkohol entsprechende Glied dieser Reihe $C_2H_2O_2$ ist einstweilen noch nicht erhalten worden. Darnach zu urtheilen, dass es noch nicht gelang, die ungesättigten Derivate der Gruppe (CH)', die in dieser Säure

$\left. \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ enthalten sein müsste, zu bereiten, kann man sogar an ihrer Existenz zweifeln.

Darstellung und Eigenschaften der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

173. Nur für eine der zu beschreibenden Säuren ist eine der Bildung der gesättigten Säuren entsprechende Darstellungsweise bekannt: die *Crotonsäure* ist aus Cyanallyl $C_4H_5N=C_3H_5Cy$ ebenso erhalten worden, wie z. B. die Essigsäure aus Cyanmethyl (Will und Körner, Claus). Die *Acrylsäure* kann ebenfalls auf synthetischem Wege entstehen, dies geschieht jedoch durch eine noch nicht genugsam erklärte Reaction zwischen Jodoform CHJ_3 und Natriumäthylalkoholat $\left. \begin{array}{l} C_2H_5 \\ Na \end{array} \right\} O$ (Butlerow). Dieselben zwei Kohlenwasserstoffgruppen, in welche die Acrylsäure zerfallen kann (s. oben), treten hierbei in Vereinigung.

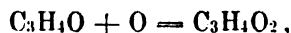
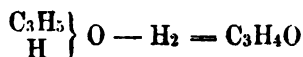
Eine besondere Bildungsweise von Säuren dieser Reihe

*) Sollten die Pyroterebinsäure und die Aethylcrotonsäure wirklich verschieden sein, so könnte es sich vielleicht herausstellen, dass aus einer derselben Butter- und aus der anderen Isobuttersäure gebildet wird.

und namentlich der Methacrylsäure, der Methyl- und der Aethylcrotonsäure findet statt durch Austreten von Wasser aus den zweiatomigen einbasischen Säuren, die durch Substitution von einem Atom Sauerstoff durch zwei Radicale $C_n H_{2n+1}$ in der Oxalsäure erhalten werden (s. § 179) (Frankland und Duppa). Die Aether dieser letzteren Säuren verlieren unter der Einwirkung von Dreifachchlorphosphor (sowie auch von Phosphorsäureanhydrid) Wasser, wodurch sie in Aether einatomiger Säuren $C_n H_{2n-2} O_2$ übergehen: $C_n H_{2n} O_3 - H_2 O = C_n H_{2n-2} O_2$.

Auf diese Weise entstehen: aus *Diäthoxal-* (Isoleucin-) *Säure: Aethylcrotonsäure*, aus *Aethmethoxalsäure: Methylcrotonsäure*, aus *Dimethoxalsäure: Methacrylsäure*.

Ein Fall einer reinen, wenn auch nicht synthetischen, der Bildung der einatomigen gesättigten Säuren analogen Darstellungsweise findet für die *Acryl-* und die *Angelicasäure* statt. Beide werden durch Oxydation erhalten, die erstere aus Allylalkohol und Acrolein (Acrylsäurealdehyd)



die zweite aus ihrem Aldehyd, welches sich in dem flüchtigen römischen Kamillenöl (aus *Anthemis nobilis*) fertig findet. Die Oxydation von Acrolein zur Acrylsäure geschieht bei Einwirkung von Silberoxyd, welches letzteres hierbei reducirt wird. Von den übrigen Säuren dieser Reihe können künstlich, durch reine Reactionen, die *Pyroterebin-* und die *Campholsäure* dargestellt werden. Die erstere entsteht beim Zerfallen der zweibasischen Terebinsäure beim Erwärmen:

Terebinsäure



die zweite bei Einwirkung von Alkalien bei erhöhter Temperatur auf gewöhnlichen (Lorbeer-)Campher. Die Entstehung beruht auf einer Addition von Wasser:

Lorbeercampher



Die übrigen der oben erwähnten Säuren finden sich fertig in der Natur, und von ihnen hat die grösste Verbreitung

die Oleinsäure, deren dreisäuriges Glycerid $\left. \begin{array}{l} C_3H_5 \\ 3(C_{18}H_{33}O) \end{array} \right\} O_3$, das sogenannte *Olein* oder *Triolein*, den flüssigen Bestandtheil der meisten pflanzlichen und thierischen Fette bildet. Ferner findet sich die *Angelicasäure* in der Wurzel der *Angelica* (*Angelica Archangelica*), in der *Sumbulwurzel* und ebenfalls in dem Crotonöl neben der *Crotonsäure*; als zusammengesetzter Aether (*Peucedanin*, s. § 147) kommt sie im Peucedanum vor. Die *Hypogäasäure* ist im Kopffette des Cachelot und, neben der Arachinsäure (s. § 171), in den Erdmandeln, und die *Erucasäure* in dem Senfsaamen gefunden worden. Die Acrylsäure ist flüssig und farblos, mengt sich leicht mit Wasser, riecht ähnlich der Essigsäure und siedet bei etwas über 100°, wobei sie sich ohne Zersetzung verflüchtigt. Die aus Crotonöl erhaltene Crotonsäure ist flüssig und erstarrt bei -7° noch nicht, die aus Cyanallyl bereitete hingegen ist starr, krystallinisch und schmilzt bei circa 72° . Ob dies zwei isomere Modificationen sind, oder ob der flüssige Zustand der ersteren durch Beimengungen bedingt wird, ist noch unentschieden. Die isomere Methacrylsäure bleibt auch noch bei 0° flüssig. Die Angelicasäure ist krystallinisch, schmilzt bei 45° und siedet bei 191° , während die ebenfalls krystallinische Methylcrotonsäure bei 62° schmelzen soll. Die Pyroterebinsäure soll flüssig und ölig sein und bei 210° siedend, die Aethylcrotonsäure ist aber krystallinisch und schmilzt bei $39,5^\circ$;^{*)} die Hypogäasäure schmilzt bei circa 35° , ihr Isomer, die Haidinsäure bei circa 38° , die Oleinsäure schmilzt bei $+14^\circ$ und erstarrt von Neuem bei $+4^\circ$, während die ihr isomere Elaidinsäure bei $+43^\circ$ schmilzt. Olein- und Hypogäasäure verdampfen ohne Zersetzung nicht, und geben beim Erwärmen die zweiatomige zweibasische *Sebacinsäure* $C_{10}H_{18}O_4$ (s. § 186), die Elaidinsäure jedoch kann verflüchtigt werden. Die Oleinsäure besitzt noch die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft anzuziehen und sich hierbei zu verändern. Von kochender Salpetersäure wird sie zersetzt, und es entstehen verschiedene zweiatomige zwei-

^{*)} Die physikalischen Eigenschaften aller dieser Säuren müssen wohl noch genauer studirt werden, ehe man dieselben zur Beantwortung der Frage über die Isomerie oder der Identität benutzt.

(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

basische Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ (Bernsteinsäure und deren Homologe), sowie auch flüchtige einatomige Fettsäuren. Das Ungesättigtsein der in Rede stehenden Säuren spricht sich in der für viele von ihnen bewiesenen Fähigkeit, sich direct zu vereinigen. aus. Die Acrylsäure und die Crotonsäure können bei Einwirkung von Natriumamalgam H_2 binden und in Propionsäure resp. Buttersäure übergehen (Linnemann, Cahours); Angelica- (Jaffé), Oleinsäure (Overbeck), Elaidinsäure (Burg), Hypogüasäure (H. Schröder) und Eruca-säure (R. Otto) vereinigen sich direct mit Brom (Br_2). Die entstandenen Bromverbindungen können unter dem Einfluss von nascirendem Wasserstoff wieder leicht ihr Brom verlieren. Dieses Verhalten ist für Bromide der Angelica-, der Olein-, der Elaidin- und der Eruca-säure dargethan, während das Bromid von Crotonsäure sein Brom gegen Wasserstoff austauschen kann. Unter dem Einflusse von Aetzkali können die Bromide Bromwasserstoffsäure ausscheiden und Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ liefern (s. § 174). Unter gewisser Bedingung kann man auch von den Bromiden zu den mehr Sauerstoff enthaltenden Säuren übergehen. Von den Salzen dieser Säuren verdienen einige näher berücksichtigt zu werden.

Für die Acrylsäure sind das Silber- und das Bleisalz charakteristisch. Das erstere hat die Form eines krystallinischen Pulvers, schwärzt sich ziemlich rasch unter dem Einfluss des Lichts oder beim Erwärmen seiner Lösung, und besitzt die Fähigkeit, wenn es im trocknen Zustande erwärmt wird, sich mit leichter Explosion zu zersetzen, indem es gelbe Dämpfe ausgiebt und eine lockere Masse metallischen Silbers hinterlässt. Acrylsaures Blei krystallisirt in dünnen verwirrten seidenglänzenden Nadeln. — Oleinsaures Natrium befindet sich, nebst den Natriumsalzen der Palmitin- und Stearinsäure, in der gewöhnlichen (harten) Seife. Oleinsaures Blei ist durch seine Löslichkeit in Aether characterisirt, eine Eigenschaft, der man sich zum Trennen dieses Salzes von den Bleisalzen der erwähnten starren Fettsäuren und zum Bereiten reiner Oleinsäure bedient.

Ungesättigte einatomige Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

174. Aus der homologen Reihe der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ sind noch wenige Glieder bekannt. Ein Isomeriefall, der an

die Beziehungen zwischen Olein- und Elaidinsäure erinnert, ist nur für die einfachste der hier bekannten Säuren $C_6H_8O_2$, die ihrem Kohlenstoffgehalt nach der Capronsäure entspricht, nachgewiesen worden. Diese Formel gehört sowohl der *Parasorbinsäure* (einem öligen Körper, der bei 221° siedet und schwerer als Wasser ist), wie auch der *Sorbinsäure*, die in langen Nadeln krystallisirt, sich in kaltem Wasser nicht, ziemlich leicht in kochendem, noch leichter in Weingeist und Aether löst und in trockenem Zustande bei circa 134° schmilzt. Parasorbinsäure wird durch Destillation aus dem Saft unreifer Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) erhalten, und die Sorbinsäure bildet sich aus der Parasorbinsäure, wenn letztere mit trockenem Aetzkali oder concentrirter Schwefelsäure erwärmt, oder mit concentrirter Salzsäure anhaltend gekocht wird.

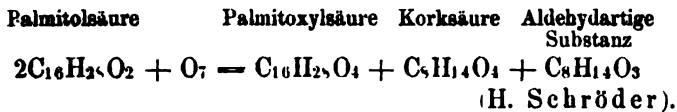
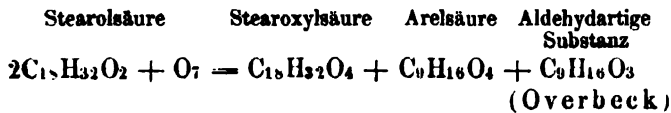
Ein anderes Glied dieser Reihe, die *Benzoleinsäure* $C_7H_{10}O_2$, stellt einen flüssigen Körper dar, der schwerer als Wasser ist und einen unangenehmen, an Valeriansäure erinnernden Geruch besitzt. — Sie wird durch Addition von nascirendem Wasserstoff (bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser) zu Benzoësäure $C_7H_6O_2$ erhalten (Kolbe, Herrmann). Dieselbe Formel wird auch der sogenannten *Hydrobenzoësäure* (Otto), die nur in Form eines Salzes durch besondere Umwandlungen aus der Hippursäure (einem stickstoffhaltigen Körper) erhalten worden, beigelegt. Benzolein- und Hydrobenzoësäure sind vielleicht ein und derselbe Körper.

Ferner könnte noch die *Camphinsäure* $C_{10}H_{16}O_2$, deren Existenz übrigens noch der Bestätigung bedarf, hierher gerechnet werden. Sie soll sich bilden, nach der Voraussetzung Berthelot's, neben Borneol aus gewöhnlichem Kampher bei Einwirkung von Aetzkali (s. § 138). Zum Borneol muss sich diese Säure ebenso, wie die einatomigen gesättigten Säuren zu ihren Alkoholen verhalten.

Besser erforscht sind einige höhere Glieder dieser Reihe, deren interessante Bildungsweise darauf beruht, dass die Bromverbindungen der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ bei Einwirkung von Alkali $2HBr$ ausscheiden. Auf diese Weise ist aus Dibromoleinsäure die schön krystallisirende, bei etwa 48° schmelzende *Stearolsäure* $C_{18}H_{32}O_2$, aus Dibromhypogäasäure die ebenfalls krystallinische *Palmitolsäure* $C_{16}H_{28}O_2$, welche bei 42° schmilzt, und aus Dibromerucasäure die *Behenolsäure*

$C_{22}H_{40}O_2$ erhalten worden. Stearolsäure hat die Fähigkeit, sich mit zwei und mit vier Atomen Brom zu vereinigen.

Eine interessante Verwandlungsart ist für die zwei ersteren der genannten Säuren dargethan: bei der oxydirenden Wirkung von rauchender Salpetersäure entsteht aus jeder derselben eine sauerstoffreichere Säure mit demselben Kohlen- und Wasserstoffgehalte, wie der der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ selbst, eine zweiatomige, -zweibasische gesättigte Säure mit dem halben Kohlenstoffgehalte und zugleich auch ein Körper, der zu diesen letzteren Säuren sich gewissermassen als Aldehyd zu verhalten scheint. Diese Verwandlungen können durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:



Was die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$ anbelangt, so sind sie, wie die ihnen entsprechenden Alkohole, noch fast gar nicht bekannt. Der empirischen Zusammensetzung nach zu urtheilen, könnte hierher die *Terebentylsäure* $C_9H_{10}O_2$ gerechnet werden, die erhalten wird, wenn man Terpindämpfe durch ein erwärmtes Gemenge von Kalk und Aetznatron streichen lässt. Dieser Körper ist weiss, krystallinisch, schmilzt bei 90° , kann fast ohne Zersetzung verflüchtigt werden und ist in kaltem Wasser wenig löslich. Hierher könnte auch die *Linoleinsäure* gehören, welcher die Formel $C_{18}H_{34}O_2$ zukommen soll (Süssenguth). Das Glycerid dieser Säure ist statt des der Oleinsäure im Leinöl und in anderen trocknenden Oelen enthalten.

Ungesättigte (aromatische) Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

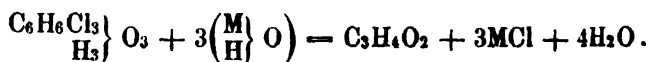
175a. *) Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ erscheinen, gerade wie die Kohlenwasserstoffe und Alkohole von gleichem Sättigungsgrade,

*) §§ 175a und 175b nehmen hier die Stelle des umgearbeiteten § 175 des Originalwerkes ein. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

nach ihren Umwandlungen als Analoge der einatomigen gesättigten Säuren; sich durch grosse Beständigkeit auszeichnend, äussern sie namentlich eine bedeutende Neigung zu Substitutionen. Abgesehen von der Hypothese, dass den aromatischen Körpern eine besondere Gruppierung der Kohlenstoffatome zukommt, und dass der einfachste mögliche Fall solcher Gruppierung sechs Atome Kohlenstoff bedarf (vgl. § 115a), müsste man annehmen, dass das einfachste theoretisch-mögliche Glied dieser Reihe C_5 (vgl. § 74) im Molecul enthalten soll. Ein solches ist unbekannt, und als einfachstes Glied erscheint hier die Säure $C_6H_4O_2$. Auch diese kann nicht als wirkliches Analogon der höheren echt-aromatischen Säuren dieser Reihe betrachtet werden. In diesen letzteren ist die Phenyl-(Benzol-) Gruppierung der sechs Kohlenstoffatome enthalten, und es ist anzunehmen, dass keines von den dieser Gruppierung angehörenden Kohlenstoffatomen mit drei Affinitätseinheiten die Atome anderer Elemente binden kann. Eine derartige Bindung muss jedoch in der Säure $C_6H_4O_2 = \begin{matrix} \{C_5H_3 \\ \{CO(HO) \end{matrix}$, wie in dem ihr entsprechen-

den primären Alkohol $\begin{matrix} \{C_5H_3 \\ \{CH_2(HO) \end{matrix}$ und dem Kohlenwasserstoff

$\begin{matrix} \{C_5H_3 \\ \{CH_3 \end{matrix} = C_6H_6$ angenommen werden. Dieser Kohlenwasserstoff war aber kein Benzol, denn im Benzol, aus dem kein primärer Alkohol und keine zum doppelten Austausch geneigte Haloidderivate erhalten werden können, ist die Gruppe CH_3 gewiss nicht enthalten. Die Formel $C_6H_4O_2$ wird der durch Oxydation von Leim erhaltenen Collinsäure (Fröhde), der Säure, welche unter anderen Producten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Steinkohlentheeröl entstehen soll (Warren de la Rue und Hugo Müller), und der Benzensäure (Carius) zugeschrieben. Nach Carius scheint die letztere Säure mit den zwei ersteren identisch zu sein. Es sei indessen bemerkt, dass die Angaben über alle diese Säuren noch weiterer Bestätigung bedürfen. Die Benzensäure soll sich bilden, wenn das unvollkommene Chloranhydrid, welches durch Addition von Unterchlorigsäure zum Benzol entsteht, der Einwirkung eines Alkali unterworfen wird:

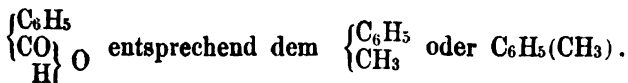


Die äusseren Eigenschaften der Benzensäure sollen denen der Benzoësäure ähnlich sein. Beim Destilliren von Benzensäure mit einem Alkali soll eine Flüssigkeit entstehen, die von Carius für einen neuen Kohlenwasserstoff, das niedere Homolog der Benzolreihe, *Pentol* C_5H_4 gehalten wird.

Was die echt-aromatischen, die Benzolgruppierung der sechs Kohlenstoffatome enthaltenden Säuren anbelangt, so sind ziemlich viele von denselben bekannt und theils auch solche, die unter einander isomer sind. Diese bis jetzt dargestellten Säuren stellen jedoch nur eine verhältnissmässig unbedeutende Zahl der Körper, deren Existenz in dieser Reihe sich theoretisch voraussehen lässt (vgl. § 115a). Nimmt man den Thatsachen gemäss an, dass alle sechs Atome Wasserstoff im Benzol gleichwerthig sind, während in dem Phenyl (dem einatomigen Benzolrest) (C_6H_5) die chemische Bedeutung aller oder einiger Wasserstoffatome verschieden ist, so müssen bei den complicirteren aromatischen Säuren, wie bei den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen zwei Arten von Isomerie unterschieden werden. Die eine Art derselben wird von der Verschiedenheit jener Gruppen abhängen, durch welche eine kleinere oder grössere Anzahl der Wasserstoffatome im Benzol substituiert ist; die andere Art muss, bei gleicher Natur der den Wasserstoff substituierenden Gruppen, nur davon abhängen, dass diese Gruppen die Wasserstoffatome von verschiedener chemischer Bedeutung in den Benzolresten ersetzen (vgl. auch §§ 115 a, 115 b und 123). Da die chemische Bedeutung aller sechs Wasserstoffatome im Benzol dieselbe zu sein scheint, so würde man auch nur eine Säure von der Zusammensetzung $C_7H_6O_2$ haben, ebenso wie nur ein entsprechender Kohlenwasserstoff C_7H_8 existirt. Dieses ist:

Benzoësäure

Toluol

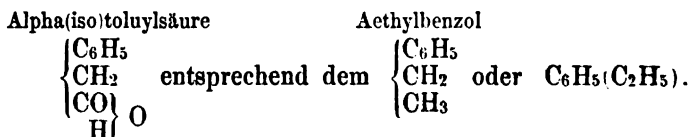
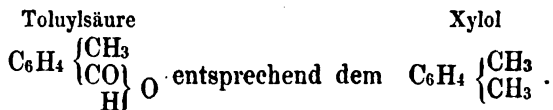


Der Zusammenhang zwischen Benzol, Benzoësäure und Toluol wird durch die Bildung von Benzol aus Benzoësäure (§ 115a) und umgekehrt, von Toluol aus Benzol (§ 115a), von Benzylalkohol aus Toluol (§ 139) u. s. w. thatsächlich bewiesen.

Abgesehen von der zweiten soeben erwähnten Art von

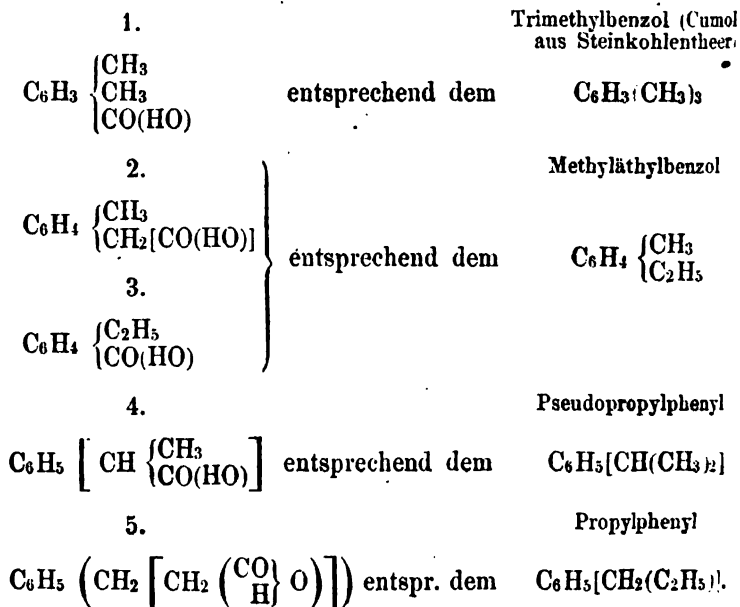
322 II. Verbindungen des Kohlenstoffs mit bivalenten Elementen.

Isomerie müssen zwei Säuren $C_8H_8O_2$ vorkommen, und diese sind wirklich bekannt:



Die chemische Structur dieser Säuren wird durch einige ihrer Bildungsweisen dargethan. Toluylsäure entsteht namentlich durch Oxydation von Xylol, und die Alphetoluylsäure kann aus dem Cyanbenzyl $C_6H_5(CH_2Cy)$ erhalten werden. Weitere Isomeriefälle von Säuren $C_8H_8O_2$ liegen einstweilen noch nicht vor.

Der Formel $C_9H_{10}O_2$ müssen fünf, durch die Verschiedenheit der den Benzolwasserstoff substituierenden Gruppen sich unterscheidende Isomere entsprechen:



Es sind in der That fünf isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_2$ bekannt, nämlich *Xylylsäure* und *Mesitylsäure*, *Alphaxylylsäure*, *Aethylbenzoësäure* und *Homotoluylsäure* (Cumoyl-, Hydrozimmtsäure). Die chemische Structur dieser Säuren scheint aber dennoch nicht allen fünf angeführten Formeln zu entsprechen.

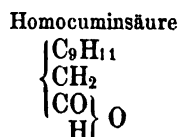
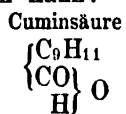
Xylylsäure entsteht synthetisch durch Austausch des Bromatoms in Bromxylyl $C_6H_3Br(CH_3)_2$ gegen die Gruppe $\left. \begin{array}{l} CO \\ H \end{array} \right\} O$ (Kekulé) oder bei der Oxydation von Cumol des Steinkohlentheeröls $C_6H_3(CH_3)_3$ mit Salpetersäure (G. Hirzel und Beilstein). Diese beide Bildungsweisen lassen die Xylylsäure als der Formel 1. entsprechend construirt betrachten. — Mesitylsäure bildet sich bei vorsichtiger Oxydation von Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure (Fittig), und da Mesitylen jedenfalls drei Mal die Methylgruppe $3CH_3$ enthält (vgl. § 115a), so muss dieser Mesitylsäure dieselbe abgekürzte rationelle Formel $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO(HO) \end{array} \right\}_2$, wie der Xylylsäure zukommen. Der Unterschied zwischen diesen beiden Säuren bestände demnach entweder in der verschiedenen Bindungsweise der Kohlenstoffatome in der Gruppe C_6H_3 , oder [wenn im Mesitylen dieselbe Bindungsweise wie im Benzol gedacht wird (Kekulé)] darin, dass die drei Methylatome in beiden Fällen verschieden gegen die sechs Kohlenstoffatome vertheilt sind. Bei dieser letzteren Annahme würde hier also die zweite der oben besprochenen Arten von Isomerie stattfinden.

Alphaxylylsäure besitzt die durch die zweite der angeführten Formeln ausgedrückte Structur, was durch ihre synthetische Bildung aus dem Cyantolyl $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2(Cy) \end{array} \right.$ (Cannizzaro, Vollrath) genügend bewiesen wird.

Die Structur von Aethylbenzoësäure muss, nach deren Bildung bei der Oxydation von Diäthylphenyl $C_6H_4(C_2H_5)_2$ mit verdünnter Salpetersäure (Fittig und König), der Formel 3. entsprechen. Was die Homotoluylsäure anbelangt, so kommt derselben vielleicht die 5. der angeführten abgekürzten Structurformeln zu; so viel steht aber fest, dass in der Homotoluylsäure dieselbe Gruppierung der neun Kohlenstoffatome wie in der Zimmtsäure (s. § 177) (aus welch' letzterer die Homo-

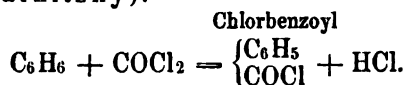
toluylsäure durch Addition von Wasserstoff entsteht) enthalten ist. Von diesen neun Atomen sind jedenfalls sechs als Benzolgruppierung in beiden Säuren vorhanden. Darauf weist der leichte Uebergang derselben in Benzoëderivate hin. Wie dem auch sei, so sieht man doch, dass noch wenigstens eine derjenigen isomeren Säuren $C_9H_{10}O_2$, deren fünf Formeln oben gegeben worden sind, unbekannt bleibt, während der Unterschied zwischen zwei derselben, Xylylsäure und Mesitylensäure, nicht auf Verschiedenheit der mit dem Benzolreste vereinigten Gruppen zurückgeführt werden kann, sondern einen Isomeriefall anderer Art darstellt.

Zu den complicirteren aromatischen Säuren gehören *Cuminsäure* $C_{10}H_{12}O_2$ (erhalten durch Oxydation von Cuminaldehyd, welches in dem flüchtigen Oele von römischem Kümmel (*Cuminum cyminum*) fertig gebildet vorkommt) und *Homocuminsäure* $C_{11}H_{14}O_2$. Die chemische Structur dieser Säuren ist so gut wie nicht bekannt, und man kann nur behaupten, dass der ersteren nicht etwa die abgekürzte rationelle Formel $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_3 \\ CO(HO) \end{array} \right.$, sondern eine andere zukommt. Durch Verlust von Kohlensäure liefert namentlich Cuminsäure nicht das Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ (Cumol von Steinkohlentheer), sondern ein besonderes, mit diesem isomeres Cumol. Die Structur von Homocuminsäure, da dieselbe aus dem Cyanhydrin von Cumylalkohol erhalten wird (Rossi), steht offenbar zur Structur von Cuminsäure in bestimmter Beziehung, welche durch folgende abgekürzte rationelle Formel versinnlicht werden kann:



Von den Säuren von noch höherer Complication muss in diese Reihe die durch Oxydation von Sycocerylalkohol entstehende *Sycocerylsäure* $C_{18}H_{28}O_2$ gestellt werden (s. § 140), mit welcher, wenn die angestellten Beobachtungen (Hoppe) richtig sind, die (sich im Fette einer besonderen Coccusart findenden) *Axinensäure*, welche sich durch ihren flüssigen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur und überhaupt durch ihre von den aromatischen Säuren abweichenden Eigenschaften auszeichnet, isomer ist.

175b. Es sind verschiedene allgemeine Methoden der synthetischen Darstellung aromatischer Säuren bekannt. Hierher gehört namentlich ihre schon oben erwähnte, der von gesättigten Säuren analoge Bildung aus den entsprechenden Cyanverbindungen. Nach dieser Methode kann auch die Benzoësäure aus dem Cyanphenyl bereitet werden. Ein anderer Fall synthetischer Bildung des Radicals der Benzoësäure findet bei Einwirkung von Phosgen (Chlorkohlenoxyd) auf Benzol statt (Harnitz - Harnitzky):



Das so erhaltene Chloranhydrid der Benzoësäure kann leicht durch Einwirkung von Wasser in diese übergeführt werden. Auf dieselbe Weise können gewiss auch viele andere aromatische Säuren erhalten werden.

Die dritte allgemeine synthetische Darstellungsmethode der aromatischen Säuren beruht auf der gleichzeitigen Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf einfachgebromte aromatische Kohlenwasserstoffe. Hierbei wird das Bromatom durch die Gruppe $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{Na} \end{array} \right\} \text{O}$ substituirt und das Natriumsalz der aromatischen Säure erhalten. Aus Monobrombenzol ist auf diese Weise Benzoësäure, aus Monobromtoluol (eigentliche) Toluylsäure, aus Monobromxytol die *Xylylsäure* $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ erhalten worden. Die Isomerie der Monohaloïdderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe (s. Zstz. zu § 115) in's Auge fassend, lässt sich erwarten, dass auf diese Weise verschiedene isomere aromatische Säuren von bestimmter, bekannter Structur dargestellt werden können. Eine allgemeine, eine indirecte Synthese darstellende Entstehungsweise von aromatischen Säuren ist ihre Bildung durch Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe (s. § 115b). Diese Bildung und die eben erwähnten synthetischen Methoden gestatten in den meisten Fällen, wie schon oben gezeigt (§ 175a), über die chemische Structur der erhaltenen Säure mit genügender Wahrscheinlichkeit zu urtheilen.

Durch eine reine, wenn auch nicht direct synthetische Reaction — durch Oxydation der entsprechenden Alkohole und Aldehyde (s. § 140) — werden auch viele aromatische Säuren erhalten. Ausser diesen mehr oder weniger allgemeinen Bil-

ditionsweisen sei noch die Bildung von Benzoëssäure aus den entsprechenden zweiatomigen Säuren erwähnt. So geht z. B. die zweiatomige Salicylsäure $C_7H_6O_3$ durch Fünffachchlorphosphor in das Chloranhydrid über, welches beim Behandeln mit Wasser die einfachgechlorte Säure $C_7H_5ClO_2$ giebt. Diese letztere geht ihrerseits bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff in Benzoëssäure über.

Endlich finden sich einige aromatische Säuren fertig gebildet in der Natur, entweder frei oder als Verbindungen. Besonders verbreitet ist die Benzoëssäure, die in dem Benzoëharz, im Tolubalsam, in dem unter dem Namen Drachenblut bekannten Harze u. s. w. vorkommt. Sie ist auch zuweilen im Urin der Kräuterfresser anzutreffen, und eine besondere Hydratamidverbindung, die sogenannte Hippursäure (ein Körper, der das Radica der Benzoëssäure enthält und diese leicht giebt) ist ein beständiger Bestandtheil dieses Urins. Es giebt auch viele natürlich vorkommende Substanzen, die durch einfache Umwandlungen Benzoëssäure und deren Homologe liefern: das flüchtige Bittermandelöl ist z. B. Benzoëssäurealdehyd, und das Cuminsäurealdehyd stellt nicht nur den sauerstoffhaltigen Theil des flüchtigen Oels von römischem Kümmel, sondern auch den des Oels der Saamen von Wasserschierling (*Cicuta virosa*) vor.

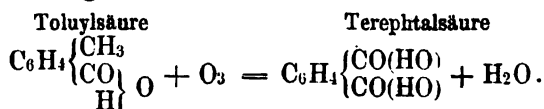
Physikalische und chemische Eigenschaften der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

176. Die ungesättigten aromatischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ sind überhaupt durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Sie sublimiren und scheiden sich aus Lösungen in Form von weissen lockeren, nadelförmigen oder blättrigen Krystallen ab. Alle sind in kaltem Wasser schwer, in kochendem ziemlich leicht löslich, noch leichter in Alkohol und Aether. Siedend gesättigte wässrige Lösungen dieser Säuren erstarren gewöhnlich beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Vor dem Beginn der Krystallisation werden die Lösungen häufig milchig und undurchsichtig. Die Mehrzahl dieser Säuren (die bei 47° schmelzende Homotoluylsäure ausgenommen) schmilzt über 100° , dessen ungeachtet kann der ungelöste Theil beim Kochen mit Wasser zuweilen zu einer sich am Boden absetzenden öligen Flüssigkeit zerfliessen. Die aromatischen Säuren sind

im Allgemeinen ohne Zersetzung flüchtig; das Einathmen ihrer Dämpfe wirkt stark Husten erregend. Die isomeren Varietäten dieser Säuren unterscheiden sich von einander bald durch verschiedene Schmelz- und Siedepuncte oder Löslichkeit, bald durch Verschiedenheit ihrer Krystallformen und durch die Eigenschaften der von ihnen gebildeten Salze.

Was die aromatischen Säuren in chemischer Beziehung an belangt, so äussern sie allgemein ziemlich starke saure Eigenschaften, bilden leicht Salze und zersetzen kohlen saure Salze, indem sie die Kohlensäure austreiben. — Die Salze der Alkalimetalle und der aromatischen Säuren sind im Allgemeinen ziemlich leicht löslich und krystallisationsfähig; die Salze der alkalischen Erden und verschiedener schwerer Metalle sind gewöhnlich entweder schwer löslich oder ganz unlöslich.

Die aromatischen Säuren äussern, wie oben bemerkt, eine besondere Neigung zu Substitutionen: nicht nur Haloide geben mit ihnen mehr oder weniger gechlorte oder gebromte Producte, sondern auch concentrirte Salpetersäure nitriert sie leicht. — Bemerkenswerth ist ebenfalls, dass hier ein Fall directer Reduction bekannt ist: Benzoësäure wird bei Einwirkung von Natriumamalgam theils in Benzoësäurealdehyd, welches ferner in Benzylalkohol übergeht, theils in Benzoleinsäure verwandelt. Noch verdient die Verschiedenheit, welche die isomeren Säuren in ihrem Verhalten beim Oxydiren äussern, einer Erwähnung. Bei Einwirkung eines Gemenges von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giebt die Alphetolylsäure Bittermandelöl und Benzoësäure (Strecker und Möller), während sich die Tolylsäure in (die zweiatomige zweibasische) Terephtalsäure verwandelt (Beilstein), ähnlich wie die Buttersäure in Bernsteinsäure übergeht:



Ebenfalls verschieden verhalten sich die Säuren $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$; Xy-

lylsäure $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right\}$ liefert bei stärkerer Oxydation die zwei-

basische Insolinsäure $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO}(\text{HO}) \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right\}$, Mesitylsäure giebt die

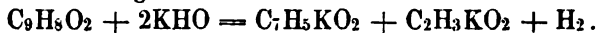
dreibasische Trimesinsäure $C_6H_3[CO(HO)]_3$. Aethylbenzoësäure (und wahrscheinlich auch Alphaxylylsäure) gehen in Terephtal-säure über, während die Homotoluylsäure in Kohlensäure und Bittermandelöl oder Benzoësäure verwandelt wird (vgl. § 115b). Andere Zersetzungen dieser Säuren sind überhaupt den Umwandlungen der einatomigen gesättigten Säuren analog: bei der trockenen Destillation derselben mit Alkalien verlieren sie CO_2 und geben Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (s. § 114); bei der trockenen Destillation einiger ihrer Salze bilden sich die entsprechenden Ketone (z. B. aus benzoësaurem Calcium bildet sich

das sogenannte Benzophenon $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CO \\ C_6H_5 \end{array} \right.$ (vgl. § 114), und beim De-

stilliren eines Gemenges derselben Salze mit einem ameisen-sauren Salze entstehen Aldehyde. — Das Bestreben, in ein Hydrocarbür und Kohlensäure zu zerfallen, ist bei den aroma-tischen Säuren, wie es scheint, grösser, als bei den gesättigten Säuren: die Benzoësäure z. B. zerfällt sogar ohne Mitwirkung eines Alkali in Benzol und Kohlensäure, wenn man ihre Dämpfe durch eine glühende Röhre streichen lässt.

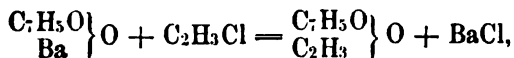
Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

177. Von den Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ ist genauer nur die *Zimmtsäure* $C_9H_8O_2$ erforscht. Zu den Säuren der vorigen un-gesättigten Reihe verhält sie sich ebenso, wie einige Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (Acrylsäure u. a.) zu den gesättigten Säuren $C_nH_{2n}O_2$. In der That besitzt die Zimmtsäure nicht nur die Fähigkeit, sich, ähnlich z. B. der Acrylsäure, mit zwei univa-lenten Atomen zu vereinigen und in den Typus $C_nH_{2n-2}O_2$ überzugehen (mit Brom giebt sie Dibromhomotoluylsäure $C_9H_8Br_2O_2$), sondern sie bildet auch, bei Einwirkung von ge-schmolzenem Aetzkali, unter Abscheidung von Wasserstoff, Benzoë- und Essigsäure:



Umgekehrt kann die Zimmtsäure auch synthetisch aus diesen zwei Gruppen dargestellt werden. So entsteht sie (Har-nitz - Harnitzky), wenn auf benzoësaures Barium *Chlor-aceten* C_2H_3Cl (ein Isomer des Chlorvinyl, welches bei Ein-wirkung von Chlorkohlenoxyd auf Essigsäurealdehyd entsteht) einwirkt. Hierbei unterliegt der Substitution eigentlich das

Metall, welches mit dem Kohlenstoff des Radicals nur mittelbar, vermittelt des Sauerstoffatoms, verbunden ist:



und es müsste ein besonderer Benzoësäureäther entstehen; da jedoch in der Zimmtsäure alle Kohlenstoffatome unmittelbar mit einander verbunden sind, so muss angenommen werden, dass die Gruppe C_2H_3 gleich darauf an die Stelle eines Wasserstoffatoms des Radicals tritt, so dass aus $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix}} \right\} \text{O}$ Zimmt-

säure $\begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_7\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_7\text{O} \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{O}$ entsteht. *) Da die Zimmtsäure durch Oxydation ihres Aldehyds (des flüchtigen Zimmtöls) erhalten werden kann, und dieses Aldehyd synthetisch aus Benzoësäurealdehyd und dem Chloranhydrid der Essigsäure bereitet werden kann (Bertagnini), so ist die Synthese der Zimmtsäure auch auf diesem Wege möglich. Die Zimmtsäure kann auch durch Oxydation des ihr entsprechenden Alkohols, dessen zimmtsaurer Aether sich in der Natur fertig gebildet vorfindet (§ 141), bereitet werden. — Endlich findet sich die Zimmtsäure, ausser in dem soeben erwähnten zusammengesetzten Aether, noch in dem peruvianischen Balsam als zusammengesetzter Aether des Benzylalkohols (zimmtsaurer Benzyl, Cinnameln). Dem Aeusseren, wie überhaupt den physikalischen Eigenschaften nach ist die Zimmtsäure der Benzoësäure und deren Homologen ähnlich. Gleich diesen, und unter denselben Umständen, kann sie in Kohlensäure und Cinnamol oder Styrol zerfallen (s. § 116).

Der Zimmtsäure isomer sind die *Atropasäure* und die *Isotropasäure*, welche beide zusammen durch Wasserverlust aus der durch Spaltung des Alkaloids *Atropin* entstehenden Tropasäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ gebildet werden. **)

*) Einen ähnlichen Austausch setzt die Bildung von Bromvalerian- und Brombenzoësäure bei Einwirkung von Brom auf valeriansaures (Borodin) und benzoësaures (Peligot) Silber voraus.

**) Die chemische Structur der isomeren Atropa- und Isotropasäure bleibt gänzlich unbekannt und für die Zimmtsäure wird von manchem Chemiker die Structurformel

$$\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} \text{ (Erlenmeyer) oder } \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \text{ (Glaser) ver-} \\ \text{[CH(CO(HO))]} \end{cases} \\ \text{[CH(CO(HO))]} \end{cases}$$

mathet. Theoretisch-möglich sind, wie es nicht schwer einzusehen ist, folgende acht Structurfälle für die Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$:

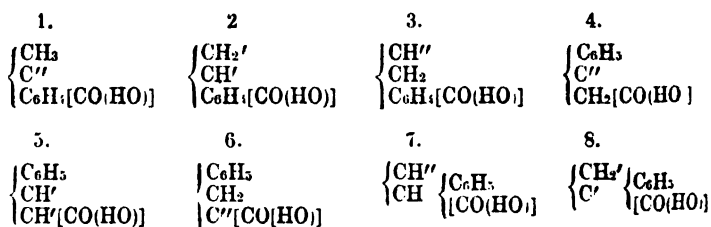
177a. Eine noch weniger gesättigte, der Reihe $C_n H_{2n-14} O_2$ angehörende Säure wurde neulich erhalten (A. W. Hofmann). Diese Säure $C_{11} H_8 O_2$ steht zum Naphthalin in derselben Beziehung, wie die Benzoësäure zum Benzol, und bildet sich durch Einwirkung von Alkali aus dem entsprechenden Nitril $C_{11} H_7 N$ (Cyananhydrid des Naphtylalkohols), welches bei Destillation von Naphtylformamid $\left. \begin{array}{l} C_{10} H_7 \\ CHO \\ H \end{array} \right\} N$ mit starker Salzsäure durch Wasserverlust entstehen kann.

b. Zweiatomige Säuren oder Dihydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale.

1. Zweiatomige einbasische Säuren.

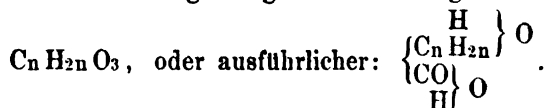
Gesättigte zweiatomige einbasische Säuren im Allgemeinen. Ihre Isomerie.

178. Durch die Benennung *zweiatomige einbasische* wird die allgemeine Formel der gesättigten Säuren dieser Abtheilung schon angedeutet. Von den zwei Wasserresten ist hier der eine mit oxydirtem Kohlenstoff (in der Gruppe $[CO(HO)]' = \begin{array}{l} CO \\ H \end{array} O$, s. § 162), der andere mit einer Kohlenwasserstoffgruppe verbunden. Offenbar muss die Kohlenwasserstoffgruppe, die einerseits durch einen Wasserrest, andererseits durch die Gruppe $\left(\begin{array}{l} CO \\ H \end{array} O \right)'$ gesättigt wird, zweiatomig sein, d. h. sie muss in den gesättigten Säuren einen Kohlenwasserstoff der Reihe $C_n H_{2n}$

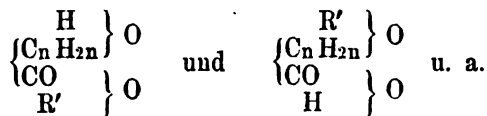


(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

vorstellen. Daher wird denn die allgemeine Formel der zweiatomigen einbasischen gesättigten Säuren folgende sein:



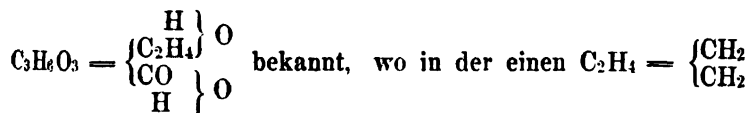
Die erstere (empirische) Formel unterscheidet sich von der allgemeinen empirischen Formel der einatomigen gesättigten Säuren nur dadurch, dass sie ein Atom Sauerstoff mehr enthält als diese. Die zweite (rationelle) Formel erlaubt a priori über die chemischen Beziehungen der in Rede stehenden Säuren Schlüsse zu ziehen — Schlüsse, die durch Thatsachen vollkommen bestätigt werden. Erstens ist klar, dass bestimmte Umwandlungen, die den Hydraten eigen sind und durch das Vorhandensein von Wasserresten bedingt werden, an diesen Säuren wie auch an den zweiatomigen Alkoholen, in zwei Graden auftreten können: es kann entweder *ein* Atom des Hydratwasserstoffs oder beide, *ein* Wasserrest oder beide substituiert werden. Da aber diese Wasserreste nicht gleichartig sind (vgl. § 45), so ist es in den Fällen, wo sich nur einer von ihnen an der Umwandlung beteiligt, nicht gleichgiltig, ob sich diese Umwandlung auf diesen oder jenen Wasserrest bezieht; mit anderen Worten: zwei Körper, von denen der eine durch eine bestimmte Verwandlung des Alkohol-Wasserrestes, und der andere durch eben dieselbe Umwandlung des Säure-Wasserrestes entstanden ist, müssen unter einander nur isomer und nicht identisch sein. Der Versuch lehrt auch wirklich, dass für eine zweiatomige einbasische Säure z. B. jedes Mal zwei isomere Substitutionsproducte (wo R' ein univalentes Atom oder Radical bezeichnet) bestehen können:



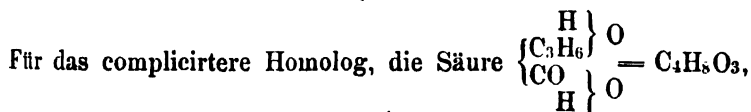
Das erste Isomer, welches keinen Säurewasserstoff enthält, entbehrt der sauren Eigenschaften, während sie sich im zweiten erhalten haben. Ferner ist einleuchtend, dass die vorliegenden Säuren einerseits solchen Reactionen unterworfen werden können, die Alkoholen eigen sind, andererseits solchen, durch welche Säuren characterisirt werden. In Alkoholen wird der Wasser-

rest, z. B. durch Brom, bei Einwirkung von Bromwasserstoff substituirt, für Säuren hingegen besteht diese Reaction nicht nur nicht, sondern ihre Haloïdanhydride (wo das Haloïd (HO) vertritt und folglich mit oxydirtem Kohlenstoff verbunden ist) zersetzen sich sogar mit Wasser, indem sie die ursprüngliche Säure und Haloïdwasserstoff geben. So wird auch in den zweiatomigen einbasischen Säuren, bei Einwirkung von HBr, allein der Alkohol-Wasserrest durch Brom substituirt; wenn jedoch auf irgend welche Weise ein Haloïdanhydrid einer zweiatomigen einbasischen Säure erhalten worden ist, in welchem beide Wasserreste durch ein Haloïd vertreten sind, so scheidet dieses Haloïdanhydrid beim Behandeln mit Wasser nur das Haloïdatom aus, welches mit oxydirtem Kohlenstoff vereinigt war und nimmt an Stelle dessen einen Wasserrest auf. — Alkohole, wenn sie mit Haloïdanhydriden von Säureradicalen behandelt werden, geben zusammengesetzte Aether, d. h. vertauschen den Wasserstoff ihres Wasserrestes gegen das Säureradical; dasselbe und unter denselben Umständen geschieht mit dem Alkoholwasserstoff der zweiatomigen einbasischen Säuren (und überhaupt solcher Säuren, in denen Alkoholwasserreste enthalten sind, oder, was dasselbe ist, in denen die Atomigkeit die Basicität übersteigt). — Ferner vertauschen die Alkohole ihren Hydratwasserstoff gegen alkalische Metalle, wenn auf sie das Metall in freiem Zustande einwirkt, die Säuren aber auch bei Einwirkung der Oxyde dieser Metalle; ebenso wird auch in den vorliegenden Säuren der Säurewasserstoff bei Einwirkung von Metalloxyden (es werden Salze gebildet), und der Alkoholwasserstoff nur bei Einwirkung von Alkalimetallen, wenn der Säurewasserstoff bereits vertreten ist, substituirt u. s. w.

Die Isomerie der zu beschreibenden Säuren kann offenbar von der Isomerie der Kohlenwasserstoffgruppen $C_n H_{2n}$ (§. 105), und in einigen Fällen, bei unsymmetrischer Structur dieser Gruppen, auch von der verschiedenen Vertheilung von (HO) und (CO,HO), bezüglich der in Kohlenwasserstoff-Gruppen enthaltenen Kohlenstoffatome, abhängen. Die Möglichkeit von Isomeriefällen beginnt in der Reihe der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ früher, als in der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe, und zwar von dem Gliede $C_2 H_4$, für welches zwei isomere Varietäten denkbar sind, während für $C_3 H_6$ vier Isomeriefälle möglich erscheinen. Wirklich sind auch zwei isomere Säuren



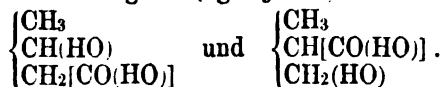
und in der andern $C_2H_4 = \left\{ \begin{array}{c} CH_3 \\ CH \end{array} \right.$ angenommen werden kann.



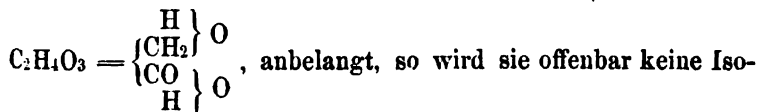
bestehen, wie es scheint, in der That mehrere Isomere. Ausser der Verschiedenheit, die durch die Verschiedenheit der chemischen Structur der Gruppe C_3H_6 bedingt wird, sind für diese letztere Säure Isomeriefälle auch bei gleicher chemischer Structur

der Gruppe C_3H_6 denkbar. Wenn z. B. $C_3H_6 = \left\{ \begin{array}{c} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{array} \right.$ ist, so

erscheinen dennoch bei dieser Structur der Kohlenwasserstoffgruppe zwei Säuren möglich (vgl. § 164):



Was das einfachere Glied dieser Reihe, die Säure



mere besitzen. *) Diese Säure muss auch die einfachste mögliche *zweiatomige einbasische* Säure vorstellen. In der That würden in dem noch einfacheren, allerniedrigsten Gliede der

Reihe mit der Formel $CH_2O_3 = \left\{ \begin{array}{c} H \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$ beide Wasserreste sauer

*) Ihre Isomere sind bis jetzt noch nicht entdeckt, sollten sie aber gefunden werden und sich als *zweiatomige einbasische* Säuren erweisen, so wäre dies ein Argument zu Gunsten der Verschiedenartigkeit der Affinitätseinheiten. Zwar ist ausser dem Structurfalle $\left\{ \begin{array}{c} CH_2(HO) \\ CO(HO) \end{array} \right.$ der Structur-

fall $\left\{ \begin{array}{c} H \\ CH \\ CH \\ H \end{array} \right\} O = C_2H_4O_2$ denkbar, doch müsste dieser Körper zwei gleich-

artige Wasserreste enthalten und nicht eine *zweiatomige einbasische* Säure sein (vgl. Anmerk. zu § 164).

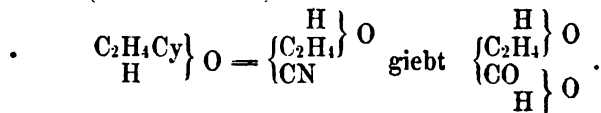
sein, da sie beide mit oxydirtem Kohlenstoff verbunden wären, folglich wäre dieser Körper, wenn er wirklich bestände, den zweiatomigen einbasischen Säuren nach seinen Eigenschaften und seiner chemischen Structur nicht analog, sondern nur homolog seiner *empirischen* Formel nach. Die Formel CH_2O_3 stellt in der That das Hydrat der Kohlensäure vor, welches, wie aus ihren Derivaten ersichtlich, zweibasisch ist, das aber für sich nicht besteht, so dass in allen den Fällen, wo es sich bilden könnte, seine Zersetzungsproducte — Wasser und Kohlensäureanhydrid CO_2 , welches gewöhnlich Kohlensäure genannt wird — auftreten.

Die zweiatomigen einbasischen Säuren können als einatomige Säuren betrachtet werden, in denen ein Atom Wasserstoff der Kohlenwasserstoffgruppe $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ durch einen Wasserrest substituirt ist; da aber überhaupt von einem und demselben Kohlenwasserstoff (von einem solchen, in dem nicht alle Wasserstoffatome bezüglich des Kohlenstoffs gleichartig vertheilt sind) isomere Substitutionsderivate entstehen können, je nachdem dieses oder jenes Wasserstoffatom substituirt ist (s. § 120), und da derartige Derivate bei rückschreitender Umwandlung in den Kohlenwasserstoff einen und denselben Körper geben müssen, so ist einleuchtend, dass unter anderen auch solche isomere Modificationen zweiatomiger einbasischer Säuren bestehen müssen, die bei dem Austausch des Alkoholwasserrestes gegen Wasserstoff eine und dieselbe einatomige Säure geben.

Entstehungsweisen der zweiatomigen einbasischen gesättigten Säuren

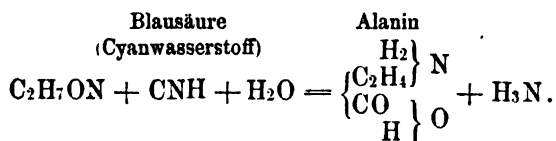
179. Verschiedene Entstehungsweisen der vorliegenden Säuren, theils synthetische, theils solche, wo diese durch reine Reactionen aus Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt im Molekül entstehen, erlauben in einigen Fällen mit genügender Wahrscheinlichkeit über ihre chemische Structur zu urtheilen.

Für die Säure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ kennt man einen, der Bildung der einatomigen Säuren aus Cyanverbindungen analogen Entstehungsfall aus dem Aethylglycolcyanhydrin, wenn auf dieses Alkalien einwirken (Wislicenus):

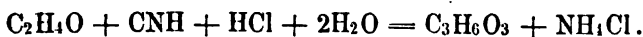


Die hierbei entstehende Säure stellt eine bestimmte Varietät dar, die unter dem Namen *Paramilchsäure* (Fleischmilchsäure, Aethylenmilchsäure) bekannt ist. Die in ihr enthaltene Gruppe C_2H_4 besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach dieselbe chemische Structur wie in dem Aethylglycol, d. h. $\begin{Bmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{Bmatrix}$ (§ 108).

Hat sich jedoch an der Bildung der Säure von derselben Zusammensetzung die dem Aethylen isomere (s. § 121) Gruppe C_2H_4 , welche im Essigsäurealdehyd enthalten ist und wahrscheinlich die chemische Structur $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH \end{Bmatrix}$ besitzt, betheiligte, so entsteht die eigentliche sogenannte *Milchsäure* (*Aethylidenmilchsäure*, *Gährungsmilchsäure*). Die Synthese der letzteren findet namentlich statt bei Einwirkung von Salpetrigsäure auf Alanin, ein Amidderivat der Milchsäure, welches synthetisch aus Aldehydammoniak $C_2H_7ON = C_2H_4O + H_3N$ unter dem Einflusse von Blau- und Salzsäure entsteht:



Auf ähnliche Weise wird die Aethylidenmilchsäure auch direct erhalten bei der Wechselwirkung zwischen Essigsäurealdehyd und Blausäure in Gegenwart von Salzsäure (Wislicenus):



Auf eine dieser letzteren Reaction ganz entsprechende Weise wird auch eine Varietät der Säure $C_4H_8O_3$ gebildet, die nach dieser Entstehungsart unter anderen Benennungen den Namen *Acetonsäure* bekam. Sie bildet sich bei Einwirkung von Blau- und Salzsäure auf Aceton C_3H_6O (das Keton der Essigsäure) (Städeler, Markownikoff). Da die chemische

Structur des Acetons der Formel $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ entspricht, so kann man

schon a priori erwarten, dass die Kohlenwasserstoffgruppe in der Acetonsäure = $(C \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{Bmatrix})''$ ist. Auf dieselbe Structur dieser

Säure weisen nun auch andere Fälle ihrer Bildung hin. Der Bildung von Aethylidenmilchsäure aus Alanin entspricht die

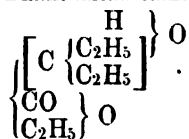
von Leucinsäure $C_6H_{12}O_3$ aus Leucin, welches aus Valerianaldehyd und Blausäure entstehen kann. Aller Wahrscheinlichkeit nach können alle anderen Aldehyde und Ketone zur Synthese von Säuren $C_nH_{2n}O_3$ nach den angeführten Methoden dienen, und da verschiedene isomere Aldehyde und Ketone von bekannter Structur existiren, so ist hiermit das Mittel gegeben, auch verschiedene Varietäten von zweiatomigen einbasischen gesättigten Säuren von bestimmter Zusammensetzung und bekannter chemischer Structur darzustellen.

Ausserdem besteht noch eine eigenthümliche synthetische Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n}O_3$, die an die Bildung der tertiären Alkohole (s. § 132) erinnert. Dieselbe findet statt, wenn die zinkorganischen Verbindungen $(C_nH_{2n+1})_2Zn''$ auf die zusammengesetzten Aether von

Oxalsäure $\left. \begin{array}{l} R \\ \{CO\} \\ \{CO\} \\ R \end{array} \right\} O$ einwirken (Frankland und Duppa).

Das Radical der Oxalsäure $(C_2O_2)''$ vertauscht hierbei ein Atom Sauerstoff entweder gegen zwei Radicale C_nH_{2n+1} oder gegen ein solches Radical und ein Wasserstoffatom. Wird die anfangs sich bildende complicirtere Verbindung, welche die Gruppe $[C_nH_{2n+1}Zn]'$ statt des alkoholischen Wasserstoffs enthält, mit Wasser behandelt, so scheidet sich der zusammengesetzte Aether der entstandenen zweiatomigen einbasischen Säure, deren Structur jedes Mal bekannt ist. Bei Anwendung von Zinkäthyl $\left. \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right\} Zn$ z. B. erhält man:

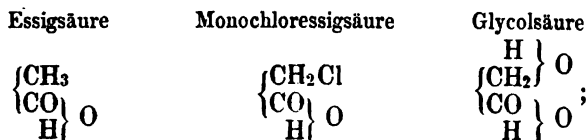
Diäthoxalsäureäther



Noch einfacher lassen sich solche Reactionen hervorrufen, wenn man Zink auf ein Gemenge von einem alkoholischem Jodanhydrid $C_nH_{2n+1}J$ und zusammengesetztem Oxalsäureäther einwirken lässt. Durch diese Reactionen sind bis jetzt Dimethoxalsäure, Diäthoxalsäure, Aethmethoxalsäure, Diamyloxalsäure und Amylhydroxalsäure erhalten.

Durch eine reine, wenn auch nicht synthetische Reaction

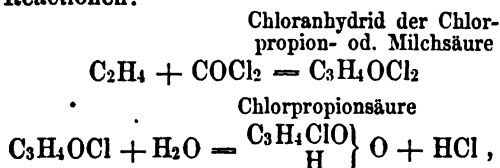
entstehen ferner die Säuren $C_n H_{2n} O_3$ beim Substituiren eines Wasserstoffatoms in den einatomigen Säuren durch einen Wasserrest. Diese Substitution geschieht bei Einwirkung von Alkalien auf einfachgechlorte, gebromte oder jodirte Derivate der einatomigen Säuren. So deriviren von der Essigsäure Monochloressigsäure und Glycolsäure:



von der Propionsäure kann man auf diese Weise zu einer Milchsäure, von der Buttersäure zu der *Oxybuttersäure* (Friedel und Machuca), von der Valeriansäure zu der sogenannten Valerolactinsäure u. s. w. übergehen. — Es ist einleuchtend, dass die Structur der durch solche Verwandlungen sich bildenden Säuren der Structur der Haloïdproducte, aus denen sie entstanden, direct entsprechen muss. Es sind z. B. in der That zwei Monochlorpropionsäuren bekannt:



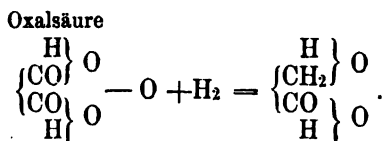
Durch Austausch des Chloratoms gegen das Hydroxyl (den Wasserrest) bildet sich aus der zweiten Chlorpropionsäure Milchsäure, während die erstere, unter geeigneten Bedingungen, Paramilchsäure liefern muss. Da die erste Monochlorpropionsäure synthetisch aus Aethylen und Chlorkohlenoxyd (Phosgen-gas) $COCl_2$ erhalten werden kann (Lippmann), und zwar durch die Reactionen:



so könnte dieses abermals bestätigen, dass in der Paramilchsäure Aethylen mit seiner chemischen Structur enthalten ist. — Ferner sind einige Säuren dieser Reihe durch Oxydation zweiatomiger Alkohole erhalten worden (Würtz, s. § 142). Aus Aethylglycol ist auf diesem Wege Glycolsäure, aus

Propylglycol Milchsäure u. s. w. dargestellt worden. Aus einigen complicirteren Glycolen (die vielleicht besondere Pseudoglycole sind) ist es bis jetzt noch nicht gelungen, die entsprechenden Säuren zu bereiten; so erhielt z. B. Würtz aus Amyl glycol, beim Oxydiren mit verdünnter Salpetersäure, dieselbe Säure wie aus Butylglycol, d. h. $C_4H_8O_3$ und nicht $C_5H_{10}O_3$, wie man es erwarten konnte.

Endlich kann auch noch vielleicht die Reduction der zweiatomigen zweibasischen Säuren durch nascirenden Wasserstoff als allgemeine Darstellungsweise der zweiatomigen einbasischen Säuren gelten. Wenigstens sind auf diesem Wege Glycolsäure aus Oxalsäure (Schulze, Church) und, wie es scheint, auch eine Säure $C_4H_8O_3$ aus Bernsteinsäure (Church) erhalten worden. Hier besteht die Reaction in einer Substitution von einem Atom Sauerstoff durch zwei Atome Wasserstoff, d. h. sie bietet gerade das Gegentheil von dem, was beim Uebergang der zweiatomigen einbasischen Säuren in zweiatomige zweibasische durch Oxydation vor sich geht:

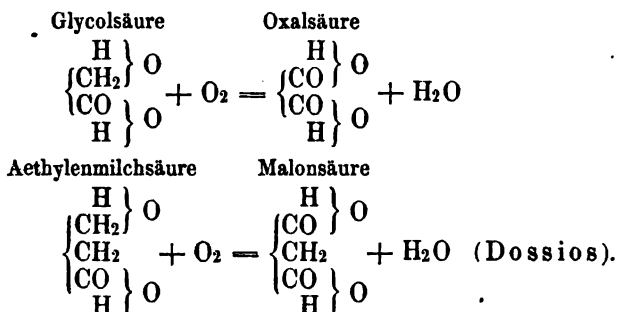


Eigenschaften der Säuren $C_nH_{2n}O_3$. Ihre Verwandlungen.

180a. *) Die zweiatomigen einbasischen gesättigten Säuren $C_nH_{2n}O_3$ stellen theils syrupartige, theils krystallinische Substanzen dar. Die niedrigeren Glieder der Reihe sind wenig flüchtig, während viele der höheren sich leicht schon unter 100° ohne Zersetzung sublimiren lassen. Alle besitzen einen stark sauren, aber nicht ätzenden Geschmack, sind geruchlos und in Wasser, Aethylalkohol und Aether leicht löslich. Bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure verwandeln sie sich in die entsprechenden einatomigen Säuren, indem ihr alkoholischer Wasserrest gegen ein Wasserstoffatom ausgetauscht wird (vgl. §§ 119 und 166). Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff wird der alkoholische Wasserrest durch Brom substituirt, und es entstehen einfache-

*) Der umgearbeitete § 180 des Originals ist hier in § 160a und § 160b getheilt worden. (Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

bromte einatomige gesättigte Säuren. Durch Oxydation erleiden die Säuren $C_n H_{2n} O_3$, wie es scheint, eine regelmässige Verwandlung, deren Art im nächsten Zusammenhange mit der chemischen Structur der in der Säure enthaltenen Kohlenwasserstoffgruppe $C_n H_{2n}$ steht. Ist in dieser letzteren die Gruppe CH_2 enthalten gewesen und war der alkoholische Wasserrest gerade mit dem Kohlenstoff dieser Gruppe CH_2 vereinigt, so liefert die Säure $C_n H_{2n} O_3$ durch Oxydation die entsprechende zweiatomige zweibasische Säure $C_n H_{2n-2} O_4$. Man hat z. B.

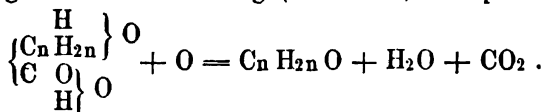


Ist dagegen der alkoholische Wasserrest wie die Gruppe $CO(HO)$ mit CH oder C , welche in $C_n H_{2n}$ enthalten sind,

direct verbunden, wie es z. B. in den Säuren $\left. \begin{array}{c} CH_3 \\ CH(HO) \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$ oder

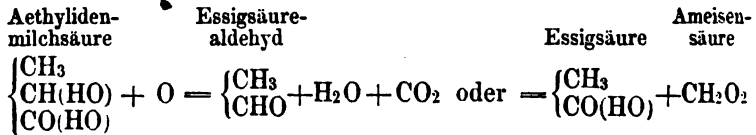
$\left. \begin{array}{c} H \\ C(CH_3)_2 \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$ der Fall ist, so hat man bei der Oxydation fol-

gende allgemeine Verwandlung (Dossios, Chapman):



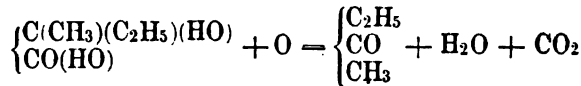
Die Gruppe $C_n H_{2n}$, welche in der Säure enthalten war, geht hierbei, ihre chemische Structur behaltend, in den Körper $C_n H_{2n} O$ über. Dieser Körper wird demnach entweder einen bestimmten Aldehyd oder ein bestimmtes Keton vorstellen. Stellt derselbe einen Aldehyd vor, so kann es besonders leicht geschehen, dass er, einer weiteren Oxydation zu Folge, sogleich in eine Säure verwandelt wird.

So hat man z. B.



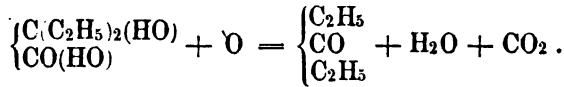
Aethylmethoxal-
säure

Aethylmethyl-
keton



Diäthoxalsäure

Diäthylketon



Nun ist auch weiter der Fall denkbar, dass der alkoholische Wasserrest in einer Säure $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$ mit CH oder C vereinigt ist, die Gruppe CO(HO) aber nicht mit diesem Kohlenstoffatom, sondern mit einem anderen zusammenhängt. Dieses

wäre z. B. der Fall in der Säure $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{HO}) \\ \text{CH}_2[\text{CO}(\text{HO})] \end{array} \right\}$. Wie solche

Säuren sich bei der Oxydation verhalten würden, ist einstweilen noch unbekannt. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass die Gruppe C_nH_{2n} derselben hierbei eine Spaltung erleiden wird.

Eine fernere, vielen, aber doch nicht allen Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ zukommende Metamorphose besteht in dem Uebergange, durch Wasserverlust, in die ungesättigten Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ (vgl. §§ 172 und 173).

Specielle Betrachtung der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$.

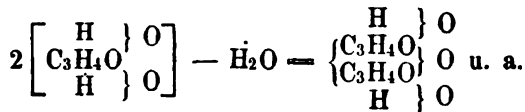
180b. *Glycolsäure* $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$, für welche keine Isomerie möglich erscheint, wird am leichtesten aus Monochloressigsäure bei Einwirkung von Alkalien erhalten. Ausser den oben erwähnten Darstellungsweisen bildet sie sich auch noch bei langsamem Oxydiren von Aethylalkohol mit Salpetersäure (Debus), bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glyoxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$, wobei sich zu dieser letzteren Wasserstoff hinzuaddirt, und bei Einwirkung von Salpetersäure auf eine, dem Alanin analoge, der Glycolsäure entsprechende Amidverbindung, das sog-

nannte Glycin oder Glycocoll $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{N} \\ \\ \text{O} \end{array}$. Glycolsäure erscheint

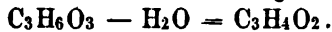
in leicht zerfliesslichen Krystallen; sie ist etwas flüchtig und geht durch Oxydation leicht in Oxalsäure über.

Milch- (Aethylidenmilch-) Säure wird gewöhnlich durch Milchsäuregährung zuckerartiger Stoffe (s. § 155) bereitet. Sie ist in saurer Milch, im Sauerkraut, in der Gerberlohe u. a. enthalten; sie erscheint als syrupartige Flüssigkeit mit einem specifischen Gewicht von circa 1,2; beim Erwärmen verdampft ein Theil, während ein anderer unter Wasserverlust in mehr oder weniger vollständige Anhydride übergeht, z. B.

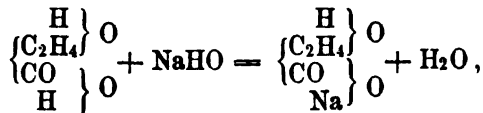
1. Anhydrid, Dimilch-
säure.



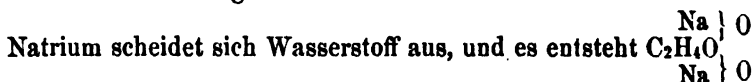
Lactid
(vollständiges Anhydrid)



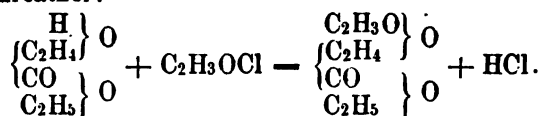
Bei schwacher Oxydation (mit einem Gemenge von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure) giebt die Milchsäure Kohlensäure- und Essigsäurealdehyd; bei der energischeren wird Essigsäure erhalten. Die meisten Metalloxyde substituiren, bei Einwirkung auf Milchsäure, durch Metall nur das Wasserstoffatom ihres Säurewasserrestes, wodurch neutrale Salze entstehen; es giebt jedoch auch solche Fälle, wo beide Atome Hydratwasserstoff substituiert werden: ein solches Salz giebt z. B. Bleioxyd. Alkalimetalle können übrigens ebenfalls den alkoholischen Hydratwasserstoff substituiren, doch geht diese Reaction nicht bei Einwirkung der Oxyde, sondern bei der freier Metalle vor sich, d. h. unter denselben Bedingungen, unter denen der Hydratwasserstoff der Alkohole durch Alkalimetall substituiert wird (vgl. § 178). Z. B.



und bei Einwirkung von metallischem Natrium auf milchsaures



(Wislicenus). Bei Einwirkung von Chloranhydriden von Säuren wird der Alkoholwasserstoff der Milchsäure leicht durch das Säureradical substituiert; Milchsäure-Aethyläther giebt z. B. mit Chloracetyl (dem Chloranhydrid der Essigsäure) den Acetylmilchsäureäther:



Para- (Fleisch-, Aethylen-)milchsäure findet sich fertig in den Muskeln. Ihre Synthese ist oben angegeben worden. Dem Aeusseren nach ist sie vollkommen der Milchsäure ähnlich und kann durch anhaltendes Erwärmen bis auf 130°—140° und durch Behandeln des erhaltenen Anhydrids mit Wasser in diese übergeführt werden. Der Unterschied zwischen diesen beiden isomeren Säuren spricht sich hauptsächlich in ihren Salzen aus: krystallisirtes paramilchsaures Calcium enthält weniger Krystallisationswasser, als das entsprechende Salz der Milchsäure, und ist schwieriger als dieses in Wasser löslich; paramilchsaures Zink enthält ebenfalls weniger Krystallwasser als milchsaures und ist in Wasser und Alkohol weit leichter löslich. Es sind einstweilen zwei unter sich isomere, der Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ entsprechende Säuren besser bekannt. Dieses sind: die aus einer Varietät von Monobrombuttersäure erhaltene (Friedel und Machuca) *Oxybuttersäure*, deren Structur nicht näher bekannt ist,*) und die *Acetonsäure* $\begin{array}{c} \{ \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{HO}) \\ \{ \text{CO}(\text{HO}) \} \end{array}$, welch' letztere nach verschiedenen Bildungsweisen auch verschiedene Benennungen führt und namentlich *Dimethoxalsäure* (s. oben § 179), *Oxyisobuttersäure* (gebildet aus einer Varietät von Monobromisobuttersäure, Markownikoff), *Butylactinsäure* (ge-

*) Theoretisch sind fünf Fälle chemischer Structur für die Formel $\begin{array}{c} \{ \text{C}_3\text{H}_6(\text{HO}) \\ \{ \text{C O}(\text{HO}) \} \end{array}$ möglich. In der That sind drei verschiedene Fälle von Substitution eines Wasserstoffatoms in der Buttersäure (vgl. § 178) und zwei solche Substitutionsfälle in der Isobuttersäure denkbar ($\text{A} = \begin{array}{c} \text{CO} \\ \{ \text{H} \} \text{O} \end{array}$):

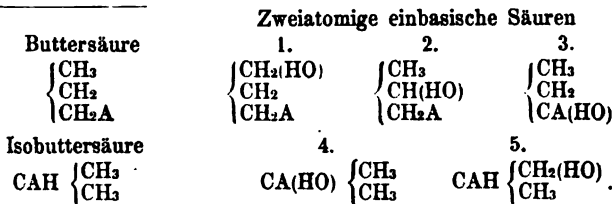
bildet durch Oxydation von Butyl- oder Amylglycol, Würtz) genannt wird. *Oxybuttersäure* bildet an der Luft zerfliessliche Krystalle, während die Acetonsäure sehr leicht krystallisirt, luftbeständig ist und sich schon unter 100° sublimiren lässt.

Der Formel $C_5H_{10}O_3$ entsprechen zwei Säuren: *Valerolactinsäure* (Clark) und *Aethmethoxalsäure* (Frankland und Duppa, s. oben). Die erstere ist durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Bromvaleriansäure erhalten und besitzt

vielleicht die Structur $\begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{cases}$ (vgl. § 170). Es ist jeden-

falls mit Sicherheit zu erwarten, dass die zwei genannten Säuren mit einander isomer und nicht identisch sind.

Leucinsäure $C_6H_{12}O_3$, die aus Leucin bei Einwirkung von Salpetrigsäure gewonnen wird (s. § 179), krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 73° schmelzen und beim Erwärmen sich theils verflüchtigen, theils in Anhydrid verwandeln können. — Zwischen Leucinsäure und *Diaethoxalsäure* $\begin{cases} C(C_2H_5)_2(HO) \\ CO(HO) \end{cases}$ ist noch kein Unterschied gefunden, welcher



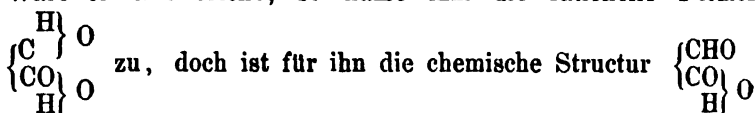
Da der durch Einwirkung von Brom auf Buttersäure entstehende Brombuttersäure wahrscheinlich die Structurformel $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CBrA \end{cases}$ zukommt, so kann man

vermuthen, dass die Structur der jetzt bekannten Oxybuttersäure der dritten der angeführten Formeln entspricht. Bei genauer Betrachtung dieser Formeln kommt man weiter zu folgenden Vermuthungen: a) die Säure 1. wird bei der Oxydation Aethylenbernsteinsäure (gewöhnliche Bernsteinsäure) liefern müssen. Sind die Angaben von Church über die Bildung einer Säure $C_4H_6O_3$ durch die Reduction von Bernsteinsäure richtig, so entspricht wohl eben diese Säure $C_4H_6O_3$ der Formel 1. und stellt die dritte der bis jetzt dargestellten isomeren Varietäten dieses Gliedes dar. b) Die Säure 5. wird genau in denselben Beziehungen zur Aethylidenbernsteinsäure stehen, wie die Säure 1. zur Aethylenbernsteinsäure. c) Die Säure 3. wird sich aus dem Propionsäurealdehyd darstellen lassen und dieses Aldehyd (resp. Propionsäure) bei der Oxydation geben. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

für die Nichtidentität beider Säuren mit Bestimmtheit sprechen sollte. Zwei höhere einstweilen bekannte Glieder dieser Reihe sind *Amylhydroxalsäure* $C_7H_{14}O_3$ und *Diamyloxalsäure* $C_{12}H_{24}O_3$, deren Structur aus ihrer Bildungsweise (s. oben) ersichtlich ist.

Ungesättigte zweiatomige einbasische Säuren.

181. Körper, die ihrer Zusammensetzung nach unter die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_3$ zu bringen wären und die sich zur Milchsäure und deren Homologen ebenso verhielten wie die Acrylsäure zur Propionsäure, sind wenige bekannt. — Das einfachste Glied einer solchen Reihe könnte der empirischen Zusammensetzung nach die *Glyoxylsäure* $C_2H_2O_3$ sein, die bei Oxydation von Weingeist und Aethylglycol durch Salpetersäure erhalten wird (Debus). Der chemischen Structur des Moleküls und den Eigenschaften nach stellt sich dieser Körper jedoch nicht als eine zweiatomige einbasische Säure heraus. Wäre er eine solche, so käme ihm die rationelle Formel



sehr wahrscheinlich. Im letzteren Falle erscheint diese Säure als gesättigter Körper und (nach der Anzahl der mit Kohlenstoff vereinigten Sauerstoffatome, die die Anzahl der Wasserreste übersteigt) als Anhydridohydrat (vgl. § 162). Bei Annahme der letzteren Structurformel ist für die Glyoxalsäure eine Analogie mit den Aldehyden zu erwarten, für die das Vorhandensein der nicht mit Wasserresten vereinigten Gruppe CHO (dem Radical der Ameisensäure *Formyl*) im Molekül charakteristisch ist. — In der That zeigt die Glyoxalsäure ein chemisches Verhalten, welches dem der Aldehyde gleicht, und äussert keine Reactionen, nach welchen sie mit Bestimmtheit als ungesättigter Körper betrachtet werden könnte. Demnach wird die Glyoxalsäure unter den aldehydartigen Anhydridohydraten ihren Platz finden.

Ein complicirteres Glied der Reihe $C_nH_{2n-2}O_3$ könnte die Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ sein, derselben kommt jedoch aller

Wahrscheinlichkeit nach die Structurformel $\left. \begin{array}{c} CH_3 \\ CO \\ CO(HO) \end{array} \right\}$ zu und dem-

gemäss gehört dieser Körper in die Zahl der ketonartigen Anhydridhydrate.

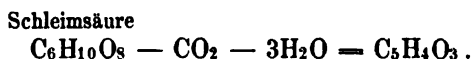
Zu den complicirteren Gliedern der vorliegenden scheinen die *Oxyhypogäsäure* $C_{16}H_{30}O_3$ (Schröder), die *Oxyölsäure* und die *Ricinölsäure* zu gehören. Den beiden letzteren kommt die Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3$ zu. Die erstere entsteht bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Oelsäuredibromid $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ (Overbeck). Die zweite findet sich als Glycerid im Ricinusöl. Die Ricinölsäure ist flüssig wie Oleinsäure und geht ebenfalls, bei Einwirkung von Salpetersäure, in eine starre Varietät, *Ricinelaidin-* oder *Palminsdure*, über. Die Oxyhypogäsäure wird bei der Einwirkung von Wasser und Silberoxyd auf das Hypogäsäurebromid $C_{16}H_{30}Br_2O_2$ gebildet. Dass die Ricinölsäure zweiatomig einbasisch ist, wird dadurch bestätigt, dass dieselbe, zuerst mit Phosphorsuperchlorid und dann mit Wasser behandelt, eine Säure $C_{18}H_{33}ClO_2$ liefert, welche durch Alkalien wieder in die Ricinölsäure übergeführt werden kann (Ulrich). Gleich der Oelsäure verbindet sich die Ricinölsäure direct mit Brom. Die erhaltene Bromverbindung kann durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge Brom und Wasserstoff verlieren, und es wird auf diese Weise feste krystallisirbare *Ricinstearoxylsäure* $C_{18}H_{32}O_3$ erhalten, welche wahrscheinlich eine weiter vom Sättigungspunct entfernte zweiatomige Säure (der Reihe $C_n H_{2n-4} O_3$) vorstellt. Zu derselben Reihe könnte ihrer empirischen Zusammensetzung nach die wenig untersuchte *Lichenstearinsäure* $C_{14}H_{24}O_3$ (Knop und Schnedermann), ein krystallinischer, im isländischen Moos sich vorfindender Körper, gezählt werden.

Als Repräsentant der noch weniger gesättigten Reihe zweiatomiger einbasischer Säuren $C_n H_{2n-6} O_3$ ist vielleicht die Pyroschleimsäure $C_5H_4O_3$ zu nennen,*) deren chemische Structur alsdann

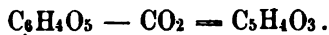
durch die Formel $\left. \begin{array}{c} H \\ \{ C_4 H_2 \} \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$ ausgedrückt sein würde. Die Pyroschleimsäure scheint jedoch eher einbasisch zu sein, und dann

*) Das Product einer besonderen Umwandlung der Pyroschleimsäure, die *Cumonsäure* $C_7H_8O_3$, gehört, obgleich sie ihrer empirischen Zusammensetzung nach als Homolog der Pyroschleimsäure erscheint, doch zu den zweibasischen Säuren (s. § 167).

ist sie, gleich der Pyroweinsäure, als ein Anhydridohydrat anzusehen. Sie wird bei der trockenen Destillation der (sechsatomigen zweibasischen) Schleimsäure erhalten:



Sie kann auch aus dem ihr entsprechenden Aldehyd, dem sogenannten *Furfurol* $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, entweder durch Oxydation desselben beim Kochen mit Silberoxyd (Schwanert), oder durch Behandeln mit Alkalien bereitet werden. Im letzteren Falle bildet sich neben der Pyroschleimsäure auch der entsprechende Alkohol. Pyroschleimsäure ist ein weisser krystallinischer Körper, der seinem Aeussern nach der Benzoësäure gleicht, bei 134° schmilzt, sich ohne Zersetzung verflüchtigen kann und in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich ist. — Das Unge sättigtsein der Pyroschleimsäure äussert sich ziemlich deutlich in ihrem Verhalten gegen Chlor: Pyroschleimsäure-Aethyläther besitzt die Fähigkeit, sich direct mit vier Atomen dieses Haloids zu vereinigen (Malaguti). Durch Einwirkung von PCl_5 auf Pyroschleimsäure entsteht das erste Chloranhydrid $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ (Liès - Bodart). — Mit der Pyroschleimsäure isomer ist die *Pyrocomensäure*, die beim Erwärmen der zweiatomigen Comensäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$ (s. § 191) entsteht:



Dieser Körper ist entweder ein Dihydrat, d. h. eine zweiatomige

zweibasische Säure $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{l} \} \\ \} \\ \} \\ \} \end{array} \right\} \text{O}$, oder vielleicht auch, ähnlich der

Pyroweinsäure, ein Anhydridohydrat, und dann wäre seine Formel $\begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{l} \} \\ \} \\ \} \end{array} \right\} \text{O}$. Die Pyrocomensäure ist ohne Zersetzung flüchtig,

krystallinisch und besitzt die Fähigkeit Eisenoxydsalze blutroth zu färben, eine Reaction, die an das Verhalten einiger zweiatomiger aromatischer Säuren erinnert.

Weiter vom Sättigungspunct entfernte zweiatomige einbasische Säuren.

182. Von den weiter vom Sättigungspunct entfernten zweiatomigen einbasischen Säuren sind die aromatischen Säuren

$C_n H_{2n-s} O_3$ genauer erforscht. Sie verhalten sich zur Benzoesäure und ihren Homologen gerade so wie z. B. die Glycolsäure zur Essigsäure. — Besonders interessant ist der Umstand, dass an den Säuren dieser Reihe Thatsachen beobachtet worden sind, welche das oben (§ 178) Ausgesprochene bezüglich der Existenz solcher isomerer zweiatomiger Säuren, die, wenn sie in die entsprechende einatomige Säure übergeführt werden, nicht verschiedene isomere Varietäten sondern einen und denselben Körper geben, bestätigen. Was die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome und die Analogie mit gesättigten Körpern anbelangt, so findet hier im Allgemeinen alles von anderen aromatischen Körpern Gesagte Anwendung. Für die in Rede stehenden Säuren bestehen Fälle synthetischer Darstellung, die der Entstehung ihrer gesättigten Analoge entsprechen: gewisse isomere Varietäten der Säuren $C_n H_{2n-s} O_3$ entstehen bei Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Phenole (Kolbe), andere können sich aus aromatischen Aldehyden und Blausäure bilden. Die Entstehung durch Oxydation des entsprechenden Alkohols ist nur für eine derselben, die Salicylsäure (s. § 146), bekannt. Ihre Darstellung aus Monohaloïdderivaten der einatomigen Säuren bei Substitution des Haloids durch einen Wasserrest scheint auch in gewissen Fällen zu gelingen, ist aber bisher noch wenig unternommen worden; dafür besteht aber eine allgemeine Darstellungsweise der zweiatomigen einbasischen aromatischen Säuren aus einfachnitrierten einatomigen Säuren, der Entstehung der Phenole entsprechend. Diese mononitrierten Säuren gehen bei Einwirkung reducirender Reagentien in Amidsäuren über (vgl. § 126), die sich zu den zweiatomigen einbasischen aromatischen Säuren ebenso verhalten, wie Glycocoll und Alanin zur Glycol- und Milchsäure (s. § 179), und wird die wässerige Lösung einer Amidsäure mit Salpetersäure behandelt, so erhält man eine Säure der Reihe $C_n H_{2n-s} O_3$. Die Reaction geht hier so vor sich (s. § 139), dass das Amidderivat sich in eine Diazoverbindung verwandelt, und diese letztere ihren Stickstoff gegen Wasser (H und HO) vertauscht. Beide Phasen der Reaction können in der That auch gesondert von einander hervorgerufen werden.

Den physikalischen Eigenschaften (Krystallisationsfähigkeit, Löslichkeit) nach nähern sich die Säuren $C_n H_{2n-s} O_3$ den einatomigen aromatischen Säuren, nur sind sie weniger

flüchtig als diese und zersetzen sich beim raschen Erwärmen. Diese Zersetzung besteht gewöhnlich in einem Zerfallen in Kohlensäure und Phenol (s. § 139), ein Zerfallen, dem an den entsprechenden gesättigten Säuren noch nichts Analoges beobachtet worden. Für einige Säuren $C_nH_{2n-s}O_3$ bestehen auch noch andere Eigenthümlichkeiten, die sie von ihren gesättigten Analogen unterscheiden: die Substitution des alkoholischen Wasserrestes durch Wasserstoff (der Uebergang zu einer einatomigen Säure) bei Einwirkung von Jodwasserstoff gelingt hier nicht immer; die Substitution von beiden Wasserresten durch Chlor bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor geht manchmal ziemlich schwierig vor sich und bleibt, bei unzureichender Energie der Einwirkung, auf der Bildung des ersten Chloranhydrids stehen. — Ferner geschieht in den aromatischen zweiatomigen zweibasischen Säuren — besonders in den Modificationen, welche synthetisch aus Phenolen erhalten werden können — eine Substitution des Alkoholwasserstoffs durch Metall ziemlich leicht bei Einwirkung einiger Metalloxyde. Vergewärtigt man sich, dass sich hier der Phenolwasserrest vorfindet, dem beinahe saure Eigenschaften zukommen, so wird ein solches Verhalten zweiatomiger einbasischer Säuren verständlich. Denselben Säuren, welche den Phenolrest enthalten, kommt allgemein die Eigenschaft zu, mit Eisensesquichlorid eine intensive violette oder blaue Färbung hervorzubringen.

Aus der Reihe der zweiatomigen einbasischen aromatischen Säuren sind folgende Glieder bekannt:

$C_7H_6O_3$ — *Salicyl-, Oxybenzoë- und Paraoxybenzoë- oder Oxydracylsäure*, alle drei unter einander isomer.

$C_8H_8O_3$ — *Kresotinsäure und Mandel- oder Oxytoluylsäure*, auch isomer unter einander.

$C_9H_{10}O_3$ — *Phloretinsäure, Melilotsäure, Phenylmilchsäure und Tropasäure*, deren Eigenschaften noch wenig untersucht und deren einige vielleicht unter einander identisch sind.

$C_{10}H_{12}O_3$ — *Oxycuminsäure*.

$C_{11}H_{14}O_3$ — *Thimothinsäure*.

Von ihnen sind die Mandelsäure und die Melilotsäure den gesättigten Säuren offenbar am nächsten analog. Die erstere entsteht, ähnlich der gewöhnlichen Milchsäure, synthetisch, wenn Salzsäure auf ein Gemenge von Cyanwasserstoffsäure und Benzaldehyd einwirkt, und zerfällt, bei Einwirkung von

Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, ebenfalls in Kohlensäure und dieses Aldehyd. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff kann Mandelsäure (Oxyalphaltoluylsäure) zu Alphaltoluylsäure reducirt werden (Crum-Brown). *) Die Melilotsäure, welche im Steinklee (Melilotus) enthalten ist und auch durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Cumarin (s. unten in diesem §) gebildet werden kann, ist noch wenig erforscht. Sie nähert sich jedoch der Milchsäure nach ihrer Spaltbarkeit beim Erwärmen in Wasser und ihr Anhydrid, welches mit Wasser wieder Melilotsäure regeneriren kann (Zwenger). — Salicyl-, Kresotin- und Thimothinsäure sind, indem sie sich durch ihre Umwandlungen von den gesättigten Säuren entfernen, einander nahe analog: sie alle können synthetisch aus Kohlensäure und Phenolen entstehen. Auf sie, und besonders auf die besser als die übrigen erforschte Salicylsäure, beziehen sich besonders die Eigenthümlichkeiten, von denen oben die Rede war. Die letztgenannte Säure kann, ausser den oben erwähnten Darstellungsweisen, noch durch Oxydation ihres Aldehyds (welches sich in der That in den Blüthen von *Spiraea ulmaria* findet und auch durch Oxydation von Saligenin und Salicin erhalten werden kann), oder durch Einwirkung geschmolzener Alkalien auf Indigo und auf *Cumarsäure* $C_9H_5O_3$ — ein Repräsentant der Reihe $C_nH_{2n-10}O_3$ — entstehen. Sie findet sich auch in der Natur als zusammengesetzter Methyläther, welcher das flüchtige Oel von *Gaultheria procumbens* (Huile de Wintegreen) darstellt. Die Salicylsäure sowohl, wie die beiden ihr isomeren Oxybenzoë- und Oxydracyl- (Paraoxybenzoë-)säure zerfallen

*) Demgemäss ist für Mandelsäure die Structurformel $\begin{cases} C_6H_5 \\ CH(HO) \\ CO(HO) \end{cases}$ anzunehmen:

Essigsäurealdehyd



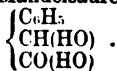
Benzoëaldehyd



Aethylidenmilchsäure



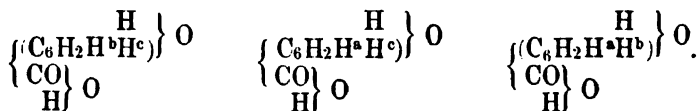
Mandelsäure



Die Isomerie der Mandelsäure mit Kresotinsäure lässt sich dann in der Weise erklären, dass dieser letzteren Säure die Structur $\begin{cases} CH_3 \\ C_6H_3(HO) \\ CO(HO) \end{cases}$ zukommt (Ladenburg).

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

leicht in Kohlensäure und Phenylphenol. Daher und weil sie alle bei Substitution des Alkoholwasserrestes durch Wasserstoff ein und dieselbe Säure, die Benzoëssäure, geben, lässt sich der Schluss ziehen, dass ihre chemische Structur nur durch die verschiedene Stellung des Alkoholwasserrestes bezüglich des Kohlenstoffs der Phenylgruppe unterschieden ist. Unterscheidet man in dem Radical Phenyl C_6H_5 drei, in Bezug auf die Kohlenstoffgruppe ungleichartige Wasserstoffatome, und bezeichnet sie mit H^a , H^b und H^c , so kann man dem Radical Phenyl die Formel $(C_6H_2H^aH^bH^c)_1 - (H_6H_5)'$ geben, und dann könnte der Unterschied zwischen Salicyl-, Oxybenzoë- und Oxydracylsäure beispielsweise durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

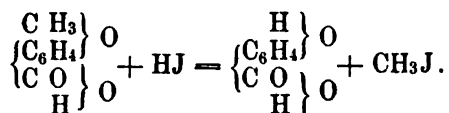


Sie würden dann nur dadurch verschieden sein, dass der Alkoholwasserrest im ersten Falle H^a , im zweiten H^b und im dritten H^c substituiert. Dass aus ihnen bei dieser Voraussetzung identische einatomige Säuren entstehen müssen, ist offenbar.*)

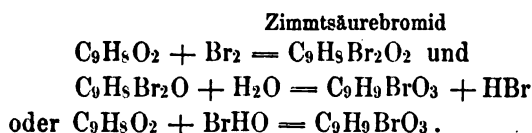
Die mit Salicylsäure isomeren Oxybenzoë- und Oxydracylsäure werden durch Umwandlung der sogenannten Nitrobenzoë- und Nitrodracylsäure erhalten, von denen die erstere direct beim Nitriren der Benzoëssäure, und die zweite neben der ersteren als Product der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Toluol entsteht.**) Oxydracyl-(Paraoxybenzoë-)säure bildet sich auch noch aus ihrem sauren Methyläther, der Anissäure genannt wird, wenn Jodwasserstoffsäure auf sie einwirkt (Saytzeff sen.):

*) Diese Erklärung steht offenbar mit der später aufgetauchten und jetzt allgemein angenommenen Anschauung von Kekulé über die Constitution der aromatischen Verbindungen im vollkommenen Einklange: sie ist eine einfache Consequenz der genannten Anschauung (vgl. § 123 in der Anmerkung).
(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

**) Durch Oxydation von Toluol wird, wie bekannt (s. § 115), Benzoëssäure erhalten, geschieht hier aber die Oxydation mit dem Nitriren zugleich, so werden wahrscheinlich zwei verschiedene Wasserstoffatome der Phenylgruppe durch die Gruppe NO_2 substituiert.



Phloretinsäure, die aus Phloretin (dem zusammengesetzten Aether dieser Säure und Phloroglucin [s. § 149]) erhalten wird, kann ebenfalls in Kohlensäure und Phlorolphenol zerfallen; sie ist also den drei soeben beschriebenen Säuren $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ analog. Phenylmilchsäure bildet sich durch Austausch von Brom gegen Wasserstoff (bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser) aus der entsprechenden einfachgebromten Säure, *Phenylmonobrommilchsäure* $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_3$, welche ihrerseits entweder durch Einwirkung von kochendem Wasser auf Zimmtsäurebromid oder durch Addition von unterbromiger Säure zur Zimmtsäure erhalten werden kann (Glaser):



Tropasäure ist durch Spaltung des Alkaloïds Atropin unter Aufnahme der Elemente von Wasser erhalten worden (Lossen). Die Oxycuminsäure wird ebenso aus der Cuminsäure erhalten, wie die Oxybenzoësäure aus der Benzoësäure.

Die noch weiter als die aromatischen vom Sättigungspuncte entfernten zweiatomigen einbasischen Säuren sind die unter sich isomeren *Cumarsäure* und *Paracumarsäure* $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ (Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_3$). Eine dritte Säure von derselben empirischen Zusammensetzung ist *Phenyloxyacrylsäure*. Ob diese letztere mit Cumar- oder Paracumarsäure isomer oder mit einer derselben identisch ist, bleibt noch unentschieden. Ihrer empirischen Formel nach verhalten sich diese Säuren zur Zimmtsäure ebenso, wie die Oxybenzoësäure und ihre Isomeren zur Benzoësäure. Mit Aetzkali geschmolzen gehen Cumarsäure in Salicylsäure und Paracumarsäure in Paraoxybenzoësäure (Oxydracrylsäure) über. Eine dritte isomere Säure $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ müsste bei derselben Behandlung Oxybenzoësäure liefern, und es ist nicht unmöglich, dass eben dieses Verhalten der Phenyloxyacrylsäure zukommt. — Die Cumarsäure ist durch Addition von Wasser zu *Cumarin* $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$, dem wohlriechenden kry-

stallinischen Körper, der in verschiedenen Pflanzen (in den Früchten von *Dipterix odorata*, in *Asperala odorata*, *Anthoxanthum odoratum*, *Melilotus* u. a.) enthalten ist, dargestellt. Obgleich Cumarin in Folge dessen auch als Anhydrid der Cumarsäure gelten könnte, so gehört es doch einigen Eigenschaften nach zur Gruppe der Aldehyde. Die Paracumarsäure bildet sich aus der Aloë beim Kochen derselben mit verdünnter Schwefelsäure (Hlasiwetz und Malin), und die Phenyloxyacrylsäure ist durch Verlust von HBr bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung aus der oben erwähnten Phenylmonobrommilchsäure $C_9H_9BrO_3$ erhalten worden (Glaser). — Mit den eben beschriebenen Säuren zu einer und derselben Reihe könnte vielleicht der empirischen Zusammensetzung nach die *Pitzahöinsäure*, ein gelber krystallinischer Körper, der aus der Wurzel einer mexicanischen Pflanze erhalten worden ist (Weld), gezählt werden. — Ein Repräsentant der Reihe $C_nH_{2n-12}O_3$ ist vielleicht die *Chrysophansäure* $C_{10}H_8O$ (Rochleder und Heldt), die sich in der Rhabarberwurzel und in einigen anderen Pflanzen findet, und zur Reihe $C_nH_{2n-14}O_3$ könnte die *Chrysinsäure* $C_{11}H_8O_3$ (Piccard), die in den Blattknospen einiger Pappeln gefunden worden, gerechnet werden. Die drei letzteren Körper sind jedoch noch zu ungenügend erforscht, um über ihre Stellung im System urtheilen zu können. Ihrer gelben Farbe nach nähern sich dieselben einigermassen einander, und weichen von den übrigen zweiatomigen Säuren ab.

Der am weitesten vom Sättigungspuncte entfernte Körper, dessen chemisches Verhalten noch wenig erforscht ist, der aber, seiner empirischen Zusammensetzung nach, den zweiatomigen einbasischen Säuren vorläufig zugezählt werden kann, ist endlich die *Benzylsäure* $C_{14}H_{12}O_3$ (Reihe $C_nH_{2n-16}O_3$). Dieser Körper wird als Kaliumsalz durch Addition von Aetzkali zu *Benzyl* $C_{14}H_{10}O_2$, einem Polymere des Radicals der Benzoësäure (C_7H_5O), erhalten:



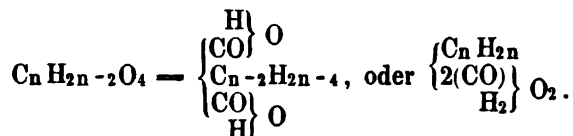
er entsteht auch, bei Einwirkung desselben Reagens, aus *Benzoïn* $C_{14}H_{12}O_2$, einer polymeren Varietät des Benzoësäurealdehyds, in welches das letztere unter gewissen Umständen ziemlich leicht übergeht. Die Bildung von benzylsaurem Kalium aus Benzoïn ist von Wasserstoffausscheidung begleitet. Die Benzylsäure ist nicht flüchtig, und giebt bei der trockenen Destil-

lation ein noch unerforschtes rothes öliges Product. Mit PCl_5 bildet sie das Chloranhydrid $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$.

2. Zweiatomige zweibasische Säuren.

Gesättigte zweiatomige zweibasische Säuren.

183. Diese Säuren enthalten zwei mit oxydirtem Kohlenstoff vereinigte Wasserreste (Säurewasserreste), oder, was dasselbe ist, zwei Gruppen $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ (Carbohydroxyle). Das Kohlenwasserstoffradical, wenn ein solches vorhanden ist, muss offenbar zweiatomig sein, und in den gesättigten Säuren, gerade wie in den Homologen der Milchsäure, die Zusammensetzung C_nH_{2n} haben. Die allgemeine Formel der zweiatomigen zweibasischen gesättigten Säuren ist demnach:



In diesen, wie auch in den zweiatomigen einbasischen Säuren, kann jede Umwandlung, die überhaupt Hydraten eigen ist, in zwei Phasen auftreten. Hier werden aber beide Wasserreste, da sie zu den übrigen Bestandtheilen in gleichem Verhältniss stehen, einen gleichen chemischen Character besitzen, und zwar einen solchen, wie er dem Wasserrest der einbasischen Säuren zukommt. Es mag dieser oder jener Wasserrest der Umwandlung unterliegen, in beiden Fällen erhält man ein und dasselbe Derivat, und diejenigen Isomeriefälle zwischen den Derivaten, die für die Derivate der zweiatomigen einbasischen Säuren möglich sind, bestehen hier wahrscheinlich nicht. *)

*) Ein solcher Schluss wird jedoch nur annäherungsweise richtig sein, weil in einigen Fällen einige, wenn auch feine Unterschiede in der Stellung der zwei Gruppen $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ im Molecul der zu beschreibenden Säuren denkbar sind.

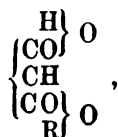
Für die, die Kohlenwasserstoffgruppe C_2H_4 enthaltende Säure sind z. B. zwei Fälle chemischer Structur möglich, die, wenn durch A die Gruppe $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ bezeichnet wird, ausgedrückt werden durch die Formeln $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{A} \\ \text{CH}_2\text{A} \end{matrix}$ und

Zugleich ist augenscheinlich, dass nach der ersten Phase der Umwandlung, die an *einem* Wasserrest vorging, diese Säuren noch saure Körper, d. h. solche, die noch eine unveränderte Gruppe $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ enthalten, geben müssen. — In der That müssen

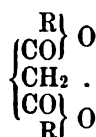
z. B. für die Malonsäure $\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CO} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ zwei Salze und zwei zu-

sammengesetzte Aether bestehen, deren Formeln, wenn man durch R ein Metall oder ein Alkoholradical bezeichnet, folgende sein werden:

Saures Salz oder
saurer Aether



Neutrales Salz oder
neutraler Aether



Eine Isomerie wird (wenn man keine Verschiedenheit der Affinitätseinheiten annimmt) für die vorliegenden Säuren erst von dem Gliede mit vier Atomen Kohlenstoff im Molecul denkbar, also von dem Körper, welcher dieselbe Kohlenwasserstoffgruppe, bezüglich der empirischen Formel, wie die Milchsäure, welche nur drei Atome Kohlenstoff enthält, einschliesst. Ueberhaupt wird die Zahl der für jedes Glied dieser homologen Reihe theoretisch möglichen isomeren Modificationen dieselbe sein, wie für diejenigen zweiatomigen einbasischen gesättigten Säuren, die *ein* Atom Kohlenstoff weniger enthalten. — Das einfachste Glied der Reihe wird hier, wie auch in den Reihen anderer Säuren, den höheren Gliedern nicht ganz analog sein.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{A} \\ \text{CHA} \end{array} \right.$ In dem ersteren dieser beiden Körper ist die Lagerung der beiden Gruppen A (und folglich auch der Wasserreste) bezüglich des Kohlen- und Wasserstoffs der Gruppe C_2H_3 ganz dieselbe, in der zweiten Formel jedoch ist eine Gruppe A mit stärker hydrogenisirtem Kohlenstoff als die andere verbunden. — In diesem letzteren Molecul, wenn ein solches besteht, kann also der Character der Wasserreste ein wenig verschieden sein. Derartige Betrachtungen finden natürlich auch bei zweiatomigen einbasischen Säuren und bei vielen anderen Körpern Anwendung.

In diesem Gliede, in der Oxalsäure $C_2H_2O_4 = \begin{matrix} H \\ \{CO\} \\ \{CO\} \\ H \end{matrix} O$ giebt es

keine Kohlenwasserstoffgruppe, und die oxydirten Kohlenstoffatome sind direct mit einander verbunden.

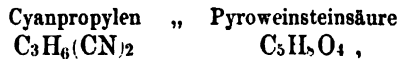
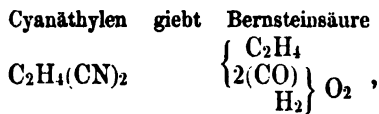
Endlich könnte hierher noch, wenn auch nicht der empirischen Formel, so doch der Basicität nach, das Hydrat der

Kohlensäure $CO \begin{matrix} H \\ \{ \\ H \end{matrix} O$, wenn ein solches bestände, gerechnet

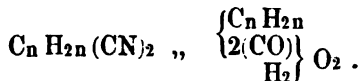
werden. Dieses hypothetische Molecül nähert sich einerseits den zweiatomigen einbasischen, andererseits den zweiatomigen zweibasischen Säuren.

Allgemeine Darstellungsweisen der zweiatomigen zweibasischen Säuren.

184. Die synthetischen Darstellungsweisen der zweiatomigen zweibasischen gesättigten Säuren sind im Allgemeinen denen analog, durch welche die schon beschriebenen Säuren entstehen. Die Säuren $C_n H_{2n-2} O_4$ entstehen bei Einwirkung von Alkalien, aus Cyanverbindungen, welche zwei Mal das Cyanradical $Cy = CN$ enthalten.



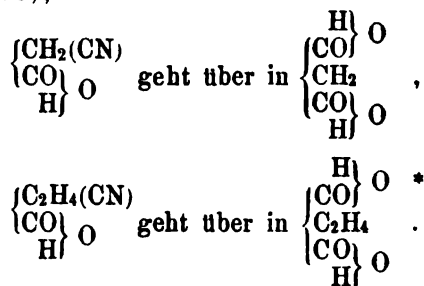
und allgemein wahrscheinlich:



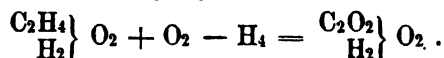
Da bei allen diesen Umwandlungen CN in $\begin{matrix} CO \\ \{ \\ H \end{matrix} O$ übergeht, so ist einleuchtend, dass die Oxalsäure (das einfachste Glied der Reihe, welches zwei mit einander durch Kohlenstoffaffinität vereinigte Gruppen $\begin{matrix} CO \\ \{ \\ H \end{matrix} O$ vorstellt) sich aus $\begin{matrix} \{CN \\ \{CN \end{matrix}$, dem sogenannten Cyan (in freiem Zustande), bilden kann.

Ausserdem können die vorliegenden Säuren aus solchen

Cyanverbindungen entstehen, die nur *ein* Atom Cyan, zugleich aber auch schon eine Gruppe $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ in sich schliessen. In der That giebt Monocyanessigsäure *) Malonsäure, und Monocyanpropionsäure, eine Varietät der Bernsteinsäure (Hugo Müller, Kolbe),



Durch eine reine Oxydationsreaction entstehen einige dieser Säuren aus gewissen Glycolen. Wenigstens ist die Oxalsäure auf diese Weise aus Aethylglycol erhalten worden (vgl. § 142):

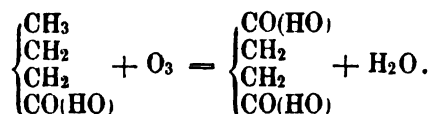


Auch die Oxydation der Kohlenwasserstoffe und der einatomigen Säuren kann zur Bildung der zweibasischen Säuren führen. Diese Bildungsweise scheint ziemlich allgemein für die gesättigten wie für die aromatischen zweibasischen Säuren zu gelten. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} geben, wie es scheint, bei vorsichtiger Oxydation; vermittelt übermangansauren Kaliums, die einbasischen Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (Truchot), und viele

*) Cyanessigsäure kann, so wie ihre Homologe, durch doppelte Zersetzung von Chloressigsäure, oder von deren Homologen, mit Cyanmetallen erhalten werden.

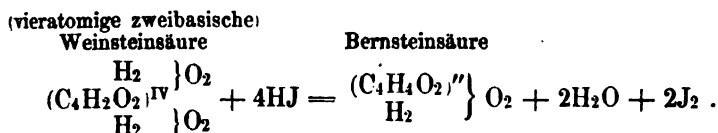
**) Die Structur der sich bildenden Säuren muss offenbar im nächsten Zusammenhange mit der Structur der Muttersubstanz stehen; die Gruppe $\text{C}\equiv\text{H}_2$, welche in dieser letzteren enthalten war, geht unverändert in die gebildete Säure über. So erhält man aus dem Aethylcyanid $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Cy} \\ \text{CH}_2\text{Cy} \end{matrix}$ die gewöhnliche (Aethylen-) Bernsteinsäure, während aus der Cyanpropionsäure, je nachdem dieselbe aus einer oder der anderen der zwei isomeren $\text{C}_2\text{H}_4 = \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{matrix}$ oder $= \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ enthaltenden Chlorpropionsäuren bereitet ist, entweder Aethylenbernsteinsäure oder Aethylenbernsteinsäure entstehen (Wichelhaus). Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

von diesen letzteren können weiter in die zweibasischen Säuren übergehen. So erhält man bei der Oxydation von normaler Buttersäure Bernsteinsäure:

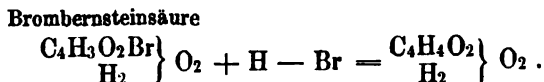
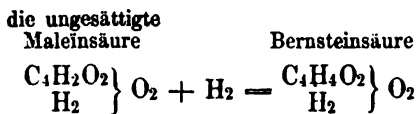


Demgemäss ist es verständlich, dass eine energischere Oxydation von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} in gewissen Fällen direct die Bildung der Säure $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ veranlassen kann (Berthelot). Ganz entsprechend scheinen diese Oxydationsfälle dem besser erforschten Oxydationsgange aromatischer Kohlenwasserstoffe (Fittig, Beilstein) zu sein (vgl. 115b).

Durch Substitution von Wasserresten durch Wasserstoff werden die zweiatomigen zweibasischen Säuren aus Säuren von gleicher Basicität, doch von höherer Atomigkeit, erhalten; aus ungesättigten Säuren von gleicher Atomigkeit und Basicität können sie durch Addition von Wasserstoff, und aus ihren Haloïdderivaten durch Substitution des Haloïds durch Wasserstoff entstehen. Die erstgenannte Reaction findet statt bei Einwirkung von Jodwasserstoff oder von Jodphosphor und Wasser (Dessaigues, Schmitt); z. B.



Die zweite und dritte Reaction gehen besonders bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (von Natriumamalgam und Wasser) vor sich:



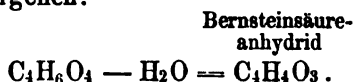
Eine allgemeine Entstehungsweise von gesättigten zweiatomig-zweibasischen Säuren stellt auch noch, wie es scheint

die Spaltung der einatomigen Säuren der Reihe $C_n H_{2n-4} O_2$ bei der Oxydation (vgl. § 174) dar.

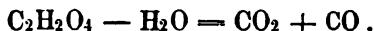
Endlich treten die in Rede stehenden Säuren auch häufig als Producte einer starken Oxydation verschiedener complicirter Körper bei anhaltender Einwirkung von Salpetersäure auf. Auf diese Weise entstehen, besonders aus Fetten, viele von ihnen gleichzeitig.

Physikalische Eigenschaften und chemische Umwandlungen der zweiatomigen zweibasischen Säuren.

185. Die vorliegenden Säuren sind im Allgemeinen feste, krystallinische, in Wasser und Weingeist lösliche, geruchlose und mit stark saurem Geschmack begabte Körper. Diejenigen, deren Molecül von mittlerer Complication ist, sind etwas flüchtig. — Bei wiederholter Destillation, und besonders bei Mitwirkung Wasser absorbirender Körper, können sie Wasser verlieren und, ähnlich den zweiatomigen einbasischen Säuren, in Anhydride übergehen:

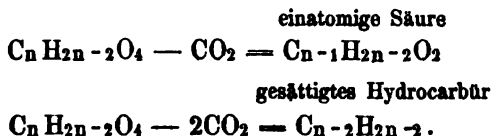


Eine Ausnahme von dieser Regel bietet das einfachste Glied dieser Reihe, die Oxalsäure, deren Anhydrid nicht existirt, und die, wenn sie Wasser verliert, in gleiche Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt:



Aehnlich den einatomigen Säuren können auch die vorliegenden unter gewissen Bedingungen Kohlensäure ausscheiden, deren Bildung, gerade wie bei den einatomigen Säuren, auf Kosten der im Molecül enthaltenen Gruppe CO geschieht. Da in dem Molecül der zweiatomigen zweibasischen Säuren, diese Gruppe zwei Mal vorhanden ist; so giebt es für sie auch zwei Phasen der erwähnten Umwandlung: sie können entweder *ein* oder zwei Molecüle Kohlensäure verlieren. Im erstern Falle entsteht aus einer zweiatomigen zweibasischen eine einatomige Säure, die *ein* Atom Kohlenstoff weniger enthält, im zweiten Falle ein gesättigtes Hydrocarbür, welches um zwei Atome Kohlenstoff ärmer, als die sich zersetzende zweibasische, und um *ein* Atom Kohlenstoff ärmer, als die einatomige Säure ist,

welche als Product der ersten Zersetzungsphase auftrat (vgl. § 106):



Auf diese Weise wird, durch Verlust von CO_2 , Oxalsäure zu Ameisensäure, Malonsäure zu Essigsäure, Bernsteinsäure zu Propionsäure (Koch). Diese Zersetzungsphase findet statt für Oxalsäure beim Erwärmen derselben mit Glycerin (Berthelot, vgl. § 169), für Bernsteinsäure bei schwachem Erwärmen mit Alkalien. Sie geht auch vor sich, was besonders interessant ist, bei Einwirkung des Lichts auf die Lösungen zweibasischer Säuren, denen ein Uranoxydsalz beigemischt ist. Hierdurch ist aus Oxalsäure Ameisensäure, aus Bernsteinsäure Propionsäure, aus Pyroweinsteinsäure Butter- (oder Isobutter-?)säure erhalten worden (See camp). Die Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen, unter Verlust von 2CO_2 , geschieht für die höheren Glieder der Reihe (Riche) bei trockener Destillation derselben mit einem Ueberschuss von Alkali. Die einfachste der in Rede stehenden Säuren, die Oxalsäure, scheidet unter denselben Bedingungen Wasserstoff aus und hinterlässt das kohlen-saure Salz. — Ausserdem ist wahrscheinlich allen Säuren dieser Reihe die Fähigkeit eigenthümlich, sich bei der Electrolyse ihrer Salze auf Kosten des electrolytischen Sauerstoffs zu oxydiren und unter Abscheidung von Kohlensäure einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} zu geben. Eine solche Zersetzung geschieht mit der Bernsteinsäure, die Aethylen entwickelt (Kekulé, vgl. § 108).

Specielle Betrachtung der zweiatomigen zweibasischen gesättigten Säuren

186. *Oxalsäure* (Acidum oxalicum) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, das einfachste Glied der Reihe, kann, ausser den erwähnten Reactionen, noch beim Erwärmen ameisensaurer Salze mit einem Ueberschuss von Alkalien entstehen, wobei sich Wasserstoff ausscheidet und das oxalsäure Salz sich bildet:



Sie bildet sich auch durch directe Addition von Sauerstoff zu einem besonderen, ihr entsprechenden Aldehydkörper, dem Gly-

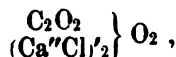
oxal $C_2H_2O_2$, und bei Einwirkung von Alkalien auf Glyoxal-säure. Die Glyoxalsäure $C_2H_2O_3$ zerfällt hierbei, ähnlich der Zersetzung des Benzoësäurealdehyds in Benzylalkohol und Benzoësäure, in Glycolsäure und Oxalsäure:



Die Oxalsäure ist ferner ein gewöhnliches Product starker Oxydation vieler zuckerartiger Stoffe (s. § 154) und ihnen näher Körper (Zellstoff, Stärke u. a.). Hierauf beruht ihre gewöhnliche Darstellungsweise; um Oxalsäure zu gewinnen, behandelt man entweder Glycose mit Salpetersäure, oder erwärmt Holzspäne mit einem Gemenge von Aetzkali und Actznatron.

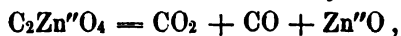
In der Natur tritt die Oxalsäure in Form von Salzen sowohl im Pflanzenreich, als auch im Thierreich auf; das saure Kaliumsalz findet sich im Sauerampfer und Sauerklee (*Oxalis*), das Natriumsalz in verschiedenen Arten des Salzkrautes (*Salsola*), das Calciumsalz in einigen Flechten, sowie auch im thierischen Organismus, im Urin, im Fruchtwasser u. s. w.

Die Oxalsäure krystallisirt in farblosen, beim Erwärmen verwitternden Prismen, die zwei Molecttle Krystallisationswasser $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ enthalten. Sie besitzt stark saure, ätzende Eigenschaften. — Sie bildet saure Salze (C_2HMO_4), neutrale ($C_2M_2O_4$) Salze und auch Salze von complicirterer Zusammensetzung. Zu den letzteren gehört z. B. ein Salz des bivalenten Calciums (*Fritzsche*):



welches an die, ein Haloïd enthaltenden Bleisalze der Essigsäure erinnert (s. § 168).

Ihres verhältnissmässig grossen Sauerstoffgehalts wegen unterliegt die Oxalsäure, freie oder in Salzen, leicht einer Oxydation oder Zersetzung (beim Erwärmen), wobei sie keine Kohle zurücklässt; ihre Salze solcher Metalle, deren Oxyde schwer reducirbar sind, hinterlassen das Metalloxyd, z. B.



jedoch das Silbersalz z. B., welches sich mit leichter Explosion zu zersetzen pflegt, giebt reines Metall:



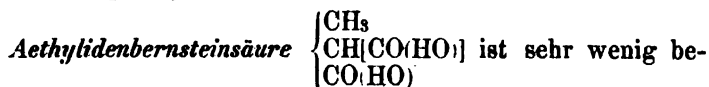
Die sauren Salze, welche die Oxalsäure mit einatomigen Metallen bildet (z. B. C_2HKO_4 , sogenanntes *Kleesalz*), können

sich zuweilen noch mit Oxalsäure vereinigen, wodurch Verbindungen entstehen, die der Verbindung der Essigsäure mit essigsaurem Kalium entsprechen; eine solche ist das sogenannte *vierfachkleesaure* Kalium $C_2HKO_4 + C_2H_2O_4$. — Durch vollständige Unlösbarkeit in Wasser ist von den oxalsauren Salzen das Calciumsalz ausgezeichnet, zu dessen Bildung die Oxalsäure so sehr geneigt ist, dass sie in einer Gypslösung einen Niederschlag giebt, und somit die Schwefelsäure frei macht.

Malonsäure $C_3H_4O_4$ ist, ausser synthetisch, noch durch Oxydation der (dreiatomigen zweibasischen) Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhalten worden.



die, wie der Name zeigt, zuerst im Bernstein gefunden worden, findet sich in pflanzlichen (im Wermuth u. a.) und thierischen (in verschiedenen Drüsen) Organismen. Synthetisch kann dieselbe, ausser aus dem Cyanaethylen (Simpson), noch aus der entsprechenden Varietät von Cyanpropionsäure (resp. aus der aus Glycerinsäure darzustellenden sogenannten Betachlorpropionsäure) bereitet werden (Wichelhaus). Sie bildet sich stets bei Oxydation von Fetten durch Salpetersäure und wird gewöhnlich vermittelt Substitution eines Wasserrestes durch Wasserstoff in der Aepfelsäure gewonnen, indem deren Calciumsalz, gemischt mit Wasser und Hefe oder mit Quark, zu dem Zweck der Gährung unterworfen wird. — Bernsteinsäure ist auch ein beständiges, wenn auch seiner Quantität nach unbedeutendes Product der geistigen Gährung (s. § 155). — Bernsteinsäure krystallisirt in weissen blättrigen oder prismatischen Krystallen, sublimirt bei 140° ohne Zersetzung über, und beginnt bei 180° zu schmelzen und sich in Wasser und Anhydrid zu zersetzen. — Ein Molecul bernsteinsaures Kalium kann sich mit einem Molecul Bernsteinsäure vereinigen, gerade wie dies bei der Oxalsäure der Fall ist.



kannt, und einstweilen nur synthetisch aus der entsprechenden Cyanpropionsäure (resp. Chlorpropionsäure, welche aus dem Aethylidenmilchsäurechloranhydrid $C_3H_4OCl_2$ bei der Einwirkung

von Wasser oder durch Chloriren von Propionsäure entsteht) erhalten. Sie soll bei 130° schmelzen und in Wasser etwa vier Mal löslicher als gewöhnliche Bernsteinsäure sein (Wichelhaus).

Pyroweinsteinsäure $C_5H_8O_4$ wird bei der trockenen Destillation der Weinsteinsäure und aller Wahrscheinlichkeit nach aus der sich anfangs bildenden Pyrotraubensäure gewonnen. Sie wird auch durch Einwirken von Natriumamalgam und Wasser auf die entsprechenden ungesättigten, unter sich isomeren Säuren $C_5H_8O_4$ (Itacon-, Mesacon- und Citraconsäure s. § 187) und synthetisch aus dem Cyanpropylen gebildet. Mit der Pyroweinsteinsäure isomer ist vielleicht die *Lipinsäure*, die sich nach einigen Beobachtungen beim Oxydiren von Fetten mit Salpetersäure bildet. Ihre Existenz ist übrigens noch zweifelhaft (Arppe).

Die höheren Glieder dieser Reihe, *Adipin-* $C_6H_{10}O_4$, *Pimelin-* $C_7H_{12}O_4$, *Suberin-* $C_8H_{14}O_4$, *Azelainsäure* $C_9H_{16}O_4$, werden ebenfalls bei Einwirkung von Salpetersäure auf Fette erhalten (die Korksäure auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf Kork, oder überhaupt auf Zellstoff). Sie sind in reinem Zustande wenig bekannt. Die erste von ihnen, oder vielleicht eine isomere Varietät derselben, ist bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf die (sechsatomige zweibasische) Schleimsäure $C_8H_{10}O_8$ (Crum-Brown) erhalten worden, indem die vier Alkoholwasserreste durch Wasserstoff vertreten werden. Die *Sebacinsäure* (Fettsäure, Brenzöl-säure) $C_{10}H_{18}O_4$, die sich bei trockener Destillation der Oleinsäure bildet, ist etwas besser bekannt; dem Aeussern nach gleicht sie der Benzoësäure. — Die Formel $C_9H_{16}O_4$ wird noch der *Lepargyl-* und der *Anchoinsäure*, die ebenfalls durch Oxydation erhalten worden und mit der Azelainsäure isomer oder identisch sind, beigelegt. Ebenso scheint die *Ipomsäure*, die durch Oxydation verschiedener, aus dem Harz der Jalappa gewonnener Substanzen bereitet worden, der Sebacinsäure isomer zu sein. — Das höchste bekannte Glied der Reihe der zweiatomigen zweibasischen Säuren endlich ist, nach der empirischen Zusammensetzung zu urtheilen, die *Rocellsäure* $C_{17}H_{32}O_4$, die in einigen Färberflechten (aus der Gattung Rocella) gefunden ist.

Ungesättigte zweiatomige zweibasische Säuren.

187. Die Reihe der ungesättigten zweiatomigen Säuren, die sich zu den gesättigten ebenso verhalten, wie die Acrylsäure

nebst ihren Homologen zu der Propionsäure und ihren Homologen, wird die allgemeine Formel $C_n H_{2n-4} O_4$ oder ausführlicher

licher $\left\{ \begin{array}{l} C_n H_{2n-2} \\ 2(CO) \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$ besitzen. — Das einfachste mögliche Glied

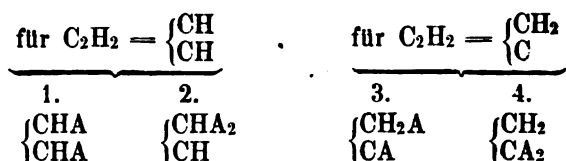
dieser Reihe — das Glied, dessen Radical keinen Wasserstoff enthalten, das der Malonsäure entsprechen und die Formel

$C_3 H_2 O_4 = C_3 O_2 \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} O$ haben müsste — ist bis jetzt noch unbekannt. *) Als Kohlenwasserstoffgruppen treten in diesen Säuren die ungesättigten Hydrocarbure $C_n H_{2n-2}$ auf. Die Isomerie der vorliegenden Säuren kann, gerade wie in den gesättigten Säuren, durch die Isomerie dieser Hydrocarbure bedingt sein, zugleich ist aber hier, wie überhaupt bei vielen ungesättigten Körpern, noch ein anderer Grund zur Isomerie denkbar, nämlich die verschiedene chemische Lagerung der Gruppen (CO,HO) bezüglich der einzelnen Atome der Gruppe $C_n H_{2n-2}$, obgleich diese letztere in beiden Fällen dieselbe bleibt (vgl. § 114). So

sind z. B. für die Säure $C_4 H_4 O_4 = \left\{ \begin{array}{l} C_2 H_2 \\ 2(CO) \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$ zwei Arten

von Isomerie, die durch die Isomerie der Gruppe $C_2 H_2$ (Acetylen) bedingt werden, möglich und in jeder dieser Arten sind noch zwei Fälle einer Isomerie, die von der verschiedenen Lagerung der Gruppe (CO,HO) abhängt, denkbar. Bezeichnet man mit A diese letzteren Gruppen, so sind die Formeln der theoretisch möglichen Isomere der Säure $C_4 H_4 O_4$ folgende:

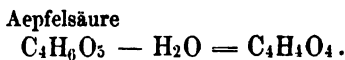
*) Dieser Säure nähert sich die ungesättigte zweibasische *Cumonsäure* $C_8 H_2 O_4$, die sich von allen zweiatomigen zweibasischen Säuren durch die in ihr enthaltene Quantität Sauerstoff unterscheidet. Sie ist durch verschiedene Umwandlungen der Schleimsäure erhalten worden (vgl. § 198). Die Cumonsäure ist ihrer empirischen Zusammensetzung nach der Pyroschleimsäure homolog. Von dieser letzteren unterscheidet sie sich jedoch dadurch, dass sie, wie es thatsächlich bewiesen (Beilstein und Schmelz), zweibasisch ist. Diese letztere Eigenschaft ist übrigens mit der Theorie im Einklang: wenn in der Cumonsäure zwei Wasserreste enthalten sind, so ist ihre abgekürzte rationelle Formel $C_8 O \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$, und dann ist einleuchtend, dass die Wasserreste, welche mit einer nur aus Kohlen- und Sauerstoff bestehenden Gruppe vereinigt sind, einen Säurecharacter besitzen können.



Bei einem Blick auf die Formeln wird es augenscheinlich, dass von diesen Isomeren, wenn sie, sich mit Wasserstoff vereinigend, in einen gesättigten Körper übergehen, das erste und dritte eine und dieselbe Säure, die gewöhnliche (Aethylen-)Bernsteinsäure, welche die Gruppe $\begin{array}{l} \{CH_2 \\ CH_2 \end{array}$ enthält, geben, und das zweite und vierte in das Isomer der Bernsteinsäure, in die Aethylidenbernsteinsäure, welche die Gruppe $\begin{array}{l} \{CH_3 \\ CH \end{array}$ enthält, übergehen müssen. Es versteht sich von selbst, dass für die complicirteren Säuren auch die Zahl der möglichen Isomere grösser sein muss, doch müssen ihr Verhalten zu den gesättigten zweiatomigen zweibasischen Säuren und die Ursachen der Isomerie den angeführten analog sein.

In der vorliegenden Reihe der Säuren sind in der That ziemlich viele isomere Varietäten bekannt, die, in die Grenzverbindung übergehend, eine und dieselbe gesättigte Säure geben. So bilden die beiden einander isomeren *Malein-* und *Fumarsäure* $C_4H_4O_4$, wenn sie sich mit Wasserstoff vereinigen, Bernsteinsäure, und die drei bis jetzt entdeckten Isomere $C_5H_6O_4$, *Itacon-*, *Mesacon-* und *Citraconsäure*, geben mit Wasserstoff Pyroweinsäure (s. oben).

Die fünf genannten Säuren, welche Varietäten zweier Glieder der vorliegenden Reihe vorstellen, sind die am besten erforschten Repräsentanten derselben. — Die Säuren $C_4H_4O_4$. *Fumar-* und *Maleinsäure*, entstehen beide bei trockener Destillation der (dreiatomigen zweibasischen) Aepfelsäure durch Wasserverlust:

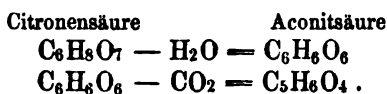


Die Fumarsäure findet sich hierbei im Rückstand, und die Maleinsäure kann durch Abdampfen des wässerigen Destillats erhalten werden. Die Fumarsäure findet sich auch in der Natur, z. B. in einigen Pilzen und Flechten und im gemeinen

Erdrauch (*Fumaria officinalis*). Daher wird sie auch *Bolet-* oder *Flechtensäure* genannt.

Beide, die Fumar- sowohl, wie die Maleinsäure, sind weiss und krystallinisch, nur ist die Fumarsäure viel weniger in Wasser löslich als die Maleinsäure. Beide können sich, so gut wie sie sich bei Einwirkung von Jodwasserstoff oder von Natriumamalgam und Wasser, wie oben erwähnt, mit Wasserstoff vereinigen, auch direct mit Br_2 verbinden. Beim Erwärmen bildet sowohl die Fumarsäure als auch die Maleinsäure, unter Wasserverlust, einen und denselben Körper $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, der als *Maleinsäureanhydrid* bekannt ist und der wirklich, wenn er sich mit Wasser vereinigt, Maleinsäure giebt. *) Ein solches Verhalten macht es möglich, von der Fumarsäure zur Maleinsäure überzugehen, und umgekehrt giebt die Maleinsäure bei anhaltendem Schmelzen oder beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Fumarsäure. — Werden Fumar- und Maleinsäure in Form von Salzen der Electrolyse unterworfen, so geben sie Acetylen (vgl. § 110), d. h. sie scheiden die in ihnen enthaltene Kohlenstoffgruppe aus. — Das dritte Isomer der Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ist, wie es scheint, die *Isomalein-* oder *Isfumarsäure*, die sich aus der mit der Aepfelsäure isomeren *Isomalsäure* (s. § 191) darstellen lassen soll (Kämmerer).

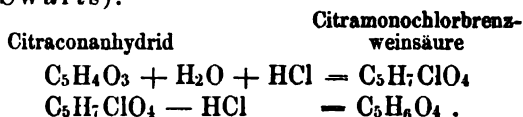
Von den Säuren $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ entstehen *Itacon-* und *Citraconsäure* beim Erhitzen der (ungesättigten dreiatomigen dreibasischen) Aconitsäure, oder der (gesättigten vieratomigen dreibasischen) Citronensäure, die unter Wasserverlust in Aconitsäure übergeht:



Hieraus ist ersichtlich, dass die Entstehung der Aconitsäure aus Citronensäure der Bildung der Fumar- und Maleinsäure aus Aepfelsäure entspricht, und dass die Umwandlung der Aconitsäure in Itacon- und Citraconsäure der Entstehung der einbasischen Säuren aus zweiatomigen zweibasischen analog ist (vgl.

*) Die Flüchtigkeit des Maleinsäureanhydrids und seine Entstehung aus Fumarsäure erklären, warum die Maleinsäure, wenn sie sich bei trockener Destillation der Aepfelsäure bildet, im wasserhaltigen Destillate zu finden ist.

§ 185). — Mесаconsäure wird durch Umwandlung der Citraconsäure, beim Kochen der letzteren mit verdünnter Salpetersäure oder beim Erwärmen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhalten. Besonders glatt und auf eine interessante Weise soll diese Umwandlung durch Abspalten von HCl vor sich gehen, wenn man die durch Einwirkung von starker Salzsäure auf Citraconsäureanhydrid sich bildende Citramonochlorbrenzweinsäure etwas erwärmt (Swarts):



Alle diese Säuren sind krystallinisch; von ihnen ist die Citraconsäure in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 80°, die Itaconsäure ist weniger löslich und schmilzt bei 160°, und die Mесаconsäure ist in kaltem Wasser noch weniger löslich und schmilzt bei 208°. Die Citracon- und Itaconsäure geben, wenn sie beim Erwärmen Wasser ausscheiden, einen und denselben Körper, *Citraconsäureanhydrid* $C_5H_4O_3$, welcher mit Wasser in Citraconsäure übergeht. Auf diese Weise kann aus Itaconsäure Citraconsäure dargestellt werden, und diese letztere verwandelt sich bei anhaltendem Erwärmen in Itaconsäure. Mесаconsäure destillirt beim Erwärmen über, ohne sich zu zersetzen; sie lässt sich in Citraconsäure überführen dadurch, dass man sie in gewisse Verbindungen einführt und sie abermals aus diesen ausscheidet. — Zu allen diesen Säuren kann nicht nur Wasserstoff, sondern auch Cl_2 , Br_2 , (nicht aber J_2) HCl, Unterchlorigsäure $\begin{matrix} Cl \\ | \\ H \end{matrix} O$, sowie auch verschiedene andere Atome und Gruppen hinzuaddirt werden.

Das nächst-höhere Homolog der Itaconsäure und ihrer Isomere ist, der empirischen Formel nach, die zweibasische *Muconsäure* $C_6H_5O_4$ (Bode), die aus einer besonderen, Chlor enthaltenden Säure $C_6H_4Cl_2O_4$ gewonnen worden, welche letztere durch Einwirkung von Wasser auf ein sich bei der Reaction zwischen Fünffachchlorphosphor und Schleimsäure (s. § 198) bildendes Product erhalten wird. — Die Muconsäure entsteht bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff nach folgender Gleichung:



Sie krystallisirt in langen weissen Prismen und löst sich in heissem Wasser leicht, in kaltem schwierig. — Ihre Analogie mit der Itaconsäure ist unvollständig: die Muconsäure addirt zu sich keinen Wasserstoff und geht nicht in Adipinsäure über, d. h. sie erleidet nicht die Umwandlung, die dem Uebergange der Itaconsäure in Pyroweinsteinsäure analog wäre.

Der Zusammensetzung nach homolog, aber ebenfalls nicht dem chemischen Verhalten nach analog, sind ferner den erwähnten Säuren die *Terebin-* $C_7H_{10}O_4$ und die *Camphersäure* $C_{10}H_{16}O_4$. Die erstere wird beim Oxydiren durch Salpetersäure aus Terpentin, die zweite aus Campher erhalten. Terebinsäure verhält sich wie eine einbasische einatomige Säure: Alkalien substituiren in ihr durch Metall nur *ein* Atom Wasserstoff, doch können sich die entstandenen Salze mit noch einem Molecül Alkali verbinden, z. B.



und



Die letzteren Salze gehören einer Säure, welche *Diaterebinsäure* genannt wird, und die Formel $C_7H_{12}O_5$ haben, d. h. sich zur Terebinsäure ebenso verhalten müsste, wie die Aepfelsäure zur Fumarsäure und deren Isomeren. Diaterebinsäure kommt jedoch sonderbarer Weise selbständig nicht vor, und ihre Salze scheiden, wenn sie mit Säuren behandelt werden, Terebinsäure aus. Diese letztere hat vielleicht, da sie einba-

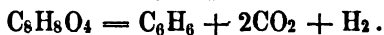
sich ist, die chemische Structur: $\left. \begin{array}{l} H \\ C_5H_5 \\ CO \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$ und stellt ein zwei-

atomiges einbasisches Anhydridhydrat vor, d. h. einen Körper, der oxydirten, mit keinem Wasserrest vereinigten Kohlenstoff enthält. Terebinsäure ist ein weisser, krystallinischer Körper, der beim Erwärmen in Kohlensäure und Pyroterebinsäure (s. § 172) zerfällt. Camphersäure ist ebenfalls weiss und krystallinisch. Sie ist den eigentlichen zweiatomigen zweibasischen Säuren wirklich analog und bildet neutrale Salze, die zwei Atome eines univalenten Metalls enthalten. Beim Erwärmen zerfällt die Camphersäure in Wasser und ihr Anhydrid. Für die Camphersäure sind vier, den Varietäten der Weinsteinsäure

(193) vollkommen parallele Modificationen bekannt. Sie unterscheiden sich von einander hauptsächlich durch ihr Verhalten zum polarisirten Lichtstrahl (s. § 101), und bieten vielleicht einen Fall physikalischer Isomerie (s. § 47). Camphersäure, die aus gewöhnlichem (Lorbeer-), die Polarisationsenebene rechts drehendem Campher bereitet ist, dreht sie ebenfalls rechts, und wird als *rechte* unterschieden; *linke* Camphersäure wird aus in Kamillen sich findendem, links drehenden Campher erhalten. Ein Gemenge dieser beiden Säuren nach gleicher Anzahl von Moleculen giebt *Paracamphersäure*, die nicht auf den polarisirten Lichtstrahl einwirkt, und beim Zersetzen eines Aethers der Paracamphersäure durch Aetzkali erhält man eine Varietät, die zwar ebenfalls optisch-unwirksam, aber dennoch von der Paracamphersäure verschieden ist.

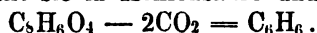
Noch weiter vom Sättigungspuncte entfernte zweiatomige zweibasische Säuren.

188. Von den noch weiter vom Sättigungspuncte entfernten zweiatomigen zweibasischen Säuren sind einige Säuren der Reihen $C_n H_{2n-8} O_4$ und $C_n H_{2n-10} O_4$ bekannt. Diese letzteren sind die aromatischen, und die ersteren erhielt man aus den Säuren $C_n H_{2n-10} O_4$ durch Addition von Wasserstoff. Von den Säuren $C_n H_{2n-8} O_4$ kennt man einstweilen nur zwei unter einander isomere Varietäten des Gliedes $C_8 H_6 O_4$: *Hydrophthalsäure* und *Hydroterephthalsäure*. Beide Säuren stellen starre krystallinische Körper dar. Sie entstehen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Säuren $C_8 H_6 O_4$, die erstere aus Phthalsäure (Graebe und Born) und die zweite aus Terephthalsäure (Mohs). Der additionelle Wasserstoff H_2 scheint in diesen Säuren ziemlich lose gebunden zu sein; wenigstens wird derselbe bei allen Verwandlungen von Hydrophthalsäure sehr leicht abgeschieden unter Bildung von Benzoësäure-Abkömmlingen, die auch aus Phthalsäure entstehen können. Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt z. B. die Hydrophthalsäure nach der Gleichung:



Von den Säuren der Reihe $C_n H_{2n-10} O_4$ ist das Glied $C_8 H_6 O_4$ am besten erforscht. Es sind drei isomere Varietäten desselben bekannt: *Phthal-* (*Alizarin-*)*säure*, *Terephthalsäure* und *Isophthalsäure*. Die beiden ersteren werden durch anhaltendes

Oxydiren mit Salpeter- oder Chromsäure die Phtalsäure aus Naphtalin und deren Derivaten, die Terephtalsäure aus Terpentinöl und verschiedenen anderen Terpenen und aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (vgl. § 115b) erhalten. Diese letztere verhält sich zur Toluylsäure, durch deren Oxydation sie auch entsteht, genau so, wie die gewöhnliche Bernsteinsäure zur normalen Buttersäure (vgl. § 175). Die Isophtalsäure entsteht durch Einwirkung von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure auf das *Isoxytol* C_8H_{10} , einen mit Xylol isomeren Kohlenwasserstoff, der durch Destillation von Mesitylen mit Kalk erhalten wird (Fittig). Alle drei Säuren $C_8H_6O_4$ stellen starre krystallinische Körper vor, die in kaltem Wasser schwer und in kochendem ziemlich leicht löslich sind. Die Phtalsäure krystallisirt gewöhnlich in Blättchen und zerfällt, ähnlich den gesättigten Säuren, beim Erwärmen in Wasser und Anhydrid, welches sich unzersetzt verflüchtigt; bei trockener Destillation mit Alkalien zerfällt sie in Kohlensäure und Benzol:



Die Terephtalsäure, die als weisses krystallinisches Pulver erscheint, liefert beim Erwärmen kein Anhydrid, sondern lässt sich unzersetzt verflüchtigen. Bei der Destillation mit Baryt kann dieselbe auch in Kohlensäure und Benzol zerfallen. Die Isophtalsäure krystallisirt in langen feinen Nadeln und wird beim Erhitzen auch unzersetzt verflüchtigt.

Diese Säuren sind, wie es scheint, wenig zu directen Vereinigungen fähig, ungeachtet des geringen Sättigungsgrades ihrer empirischen Formel. Mit einem Wort, in dieser Beziehung können sie den anderen aromatischen Körpern, den Kohlenwasserstoffen, den einatomigen Säuren u. a. an die Seite gestellt werden.

Diesen drei Säuren homolog nach der empirischen Zusammensetzung sind die Säuren $C_9H_6O_4$. Diese Formel kommt der *Insolin*-, der *Uvitin*-, der *Isvitinsäure* und einer Säure zu, welche durch langsame Oxydation von Mesitylensäure entsteht (Fittig und Furtenbach). Ob alle diese Säuren unter einander isomer sind, bleibt noch unentschieden. Die Insolin-säure gleicht der Terephtalsäure; sie entsteht durch Einwirkung von Chromsäure auf Xylylsäure (Beilstein und Hirzel) und sublimirt beim Erwärmen, ohne zu schmelzen. Die Uvitinsäure, die wie die erste ein weisser krystallinischer Körper ist, bildet

sich aus Brenztraubensäure bei Einwirkung von Baryt (Finck). Die Isovitinsäure wurde beim Schmelzen von Gummigutharz mit Aetzkali erhalten (Hlasiwetz und Barth).

Ein viel höheres Glied dieser Reihe ist vielleicht die zweibasische *Gurgunsäure* $C_{22}H_{34}O_4$, die in einem besonderen Balsam (Gurgunbalsam, auch Woodoil genannt), der aus verschiedenen Arten der Gattung *Dipterocarpus* gewonnen worden, enthalten ist (Werner).

Endlich kann die *Guajakharzsaure* $C_{20}H_{26}O_4$ (Hlasiwetz), als die am weitesten vom Sättigungspuncte entfernte zweiatomige zweibasische Säure gelten. Sie findet sich im Guajakharz und ist ein weisser, krystallinischer Körper, der ziemlich leicht schmilzt und sich beim Erwärmen zersetzt.

c. Dreiatomige Säuren oder Trihydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale.

1. Dreiatomige einbasische Säuren.

Gesättigte dreiatomige einbasische Säuren.

189. Hier ist die Kohlenwasserstoffgruppe dreiatomig und besitzt also in den gesättigten Säuren die Zusammensetzung $(C_n H_{2n-1})''' = (C_n H_{2n+2}) - H_3$. Hieraus folgt für die dreiatomigen einbasischen Säuren die allgemeine Formel:



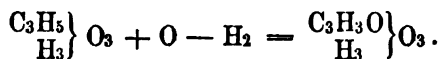
Zwei Hydroxyle (Wasserreste) besitzen in diesen Säuren einen alkoholischen und *einer* einen Säurecharacter. Lässt man sich durch ähnliche Betrachtungen, wie bei den oben beschriebenen zweiatomigen ein- und zweibasischen Säuren, leiten (s. §§ 178 und 183), so ist es ferner nicht schwer, über die mögliche Isomerie der Derivate der dreiatomigen einbasischen Säuren und über die Isomerie ihrer selbst zu urtheilen. Ein genaues Betrachten dieser Fälle kann um so eher umgangen werden, als hier die Thatsachen weit hinter der Theorie zurückgeblieben sind.

Was die Darstellungsweisen dieser Säuren anbelangt, so lässt sich wiederum, auf Grundlage oben (§ 179) erörterter Thatsachen, mit grosser Wahrscheinlichkeit erwarten, dass sie synthetisch durch Umwandlung der Monocyanderivate dreiatomiger Alkohole $(C_n H_{n-1} CN) \left. \begin{array}{l} \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$ erhalten werden, und dass sie andererseits aus Dihaloïdderivaten einatomiger Säuren, z. B. $\left. \begin{array}{l} C_n H_{2n-1} Br \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$ und Monohaloïdderivaten zweiatomiger einbasischer

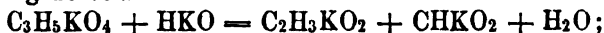
Säuren, z. B. $\left. \begin{array}{l} C_n H_{2n-1} Br \\ CO \\ H \end{array} \right\} O$, vermittelt Substitution des

Haloids durch Hydroxylgruppen, entstehen können. Ausserdem kann, wie es scheint, zuweilen eine dreiatomige einbasische Säure durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf eine zweiatomige zweibasische Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt gebildet werden. Auf diese Weise ist, beim Behandeln eines Gemenges von Oxalsäureäthyläther und Alkohol mit Natriumamalgam, *Glycolinsäure* $C_2H_4O_4$ erhalten worden, die wahrscheinlich zur vorliegenden Reihe gehört, als weisser, nicht flüchtiger, leicht löslicher Körper erscheint und Salze giebt, die der allgemeinen Formel $C_2H_3M'O_4$ entsprechen.

Endlich kann auch die Oxydation eines dreiatomigen Alkohols einer dreiatomigen einbasischen Säure ihren Ursprung geben. Auf diese Weise ist aus Propylglycerin, durch Einwirkung von Salpetersäure, *Glycerinsäure* $C_3H_6O_4$ — das einzige genügend erforschte Glied der vorliegenden Reihe (Sokoloff, Debus) — bereitet worden:



Glycerinsäure ist ein saurer, nicht flüchtiger, krystallisationsunfähiger gummiähnlicher Körper. Ihre Salze haben die Formel $C_3H_5MO_4$. Mit geschmolzenem Aetzkali giebt sie Essig- und Ameisensäure (Atkinson), indem sie sich nach folgender Gleichung zersetzt:

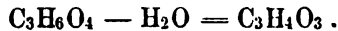


mit Jodwasserstoffsäure vertauscht sie zwei Wasserreste gegen Wasserstoff und Jod, und bildet eine der Varietäten der Jod-

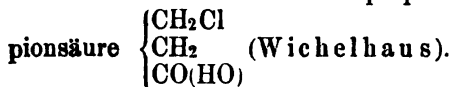
propionsäure (wahrscheinlich $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{J} \\ \text{CH}_2[\text{CO}(\text{HO})] \end{array} \right\}$) (Beilstein):



Beim Erwärmen kann sie in Pyroweinsteinsäure übergehen (Moldenhauer):



Wird Glycerinsäure mit Fünffachchlorphosphor und das erhaltene Product mit Wasser bearbeitet, so erhält man, statt der zu erwartenden Dichlorpropionsäure: Betamonochlorpropionsäure



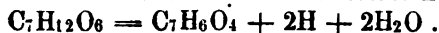
Zu der in Rede stehenden Reihe könnten noch vielleicht die *Dioxypalmitinsäure* $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (Schröder) und die *Isodioxystearinsäure* $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (Overbeck) gehören. Beide werden durch Aufnahme von Wasser beim Kochen mit Alkalien, die erstere aus der Oxyhypogäsäure und die zweite aus der Oxyölsäure erhalten. Die Natur dieser Säuren ist jetzt noch zu wenig bekannt, um über die Atomigkeit derselben mit Bestimmtheit sprechen zu können.

Ungesättigte dreiatomige einbasische Säuren.

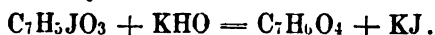
190. Ebenso wenig wie die letztbeschriebenen Säuren, sind die ungesättigten Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$ bekannt, welche der empirischen Zusammensetzung nach dreiatomig einbasisch sein könnten. Hierher gehören vielleicht die *Palmitoxylsäure* $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (Schröder) und die unter einander isomere *Stearoxylsäure* (Overbeck) und *Ricinstearoxylsäure* (Ulrich) $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Die erstere Säure entsteht neben Korksäure und ihrem Aldehyd (?) bei der Oxydation von Palmitölsäure, die zweite bildet sich ganz entsprechend aus der Stearölsäure (s. § 173), und die dritte ist durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Ricinstearölsäure (s. § 181) erhalten. Von diesen Säuren verhält sich nur die Ricinstearoxylsäure als ein wirklich ungesättigter Körper: sie allein ist fähig, sich direct mit Brom zu vereinigen.

Besser sind einige Säure-Varietäten bekannt, die der Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ entsprechen und als aromatische dreiatomige einbasische Säuren anerkannt werden müssen. Diese Formel kommt Säuren zu, die folgende Benennungen führen: *Oxysalicyl-, Carbohydro-*

chinon-, Protocatechu- und Hypogallussäure. Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, dass wenigstens zwei derselben, Protocatechusäure und Carbohydrochinonsäure, eine und dieselbe Substanz sind (Barth). *Carbohydrochinonsäure* ist die Substanz welche bei Einwirkung von Brom (Hesse) oder von schmelzendem Kalihydrat (Graebe) auf die Chinasäure (s. § 196) erhalten wird. Hierbei verliert die Chinasäure Wasserstoff und Wasser:



Unter dem Namen *Protocatechusäure* ist dieser Körper durch Einwirken von schmelzendem Aetzkali auf Piperinsäure (s. unten) (Strecker), auf Ferulasäure und Kaffeesäure (s. unten) oder auf Eugenol (Hlasiwetz und Barth) und auf verschiedene andere Harze erhalten worden. Durch eine reinere Reaction kann diese Säure entstehen, indem Aetzkali auf Monojodparaoxybenzoësäure (erhalten durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Paraoxybenzoësäure) einwirkt (Barth):

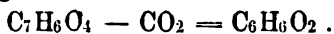


Darnach könnte Protocatechu- (Carbohydrochinon-)säure als Dioxhydracyl- (Paradioxybenzoë-,säure bezeichnet werden.

Oxysalicylsäure bildet sich, wenn Aetzkali auf Monojodsalicylsäure $C_7H_5JO_3$ (Lautemann), und *Hypogallussäure*, wenn Jodwasserstoff- oder Chlorwasserstoffsäure auf *Hemipinsäure* (ein Umwandlungsproduct des im Opium sich findenden Narcotin's) einwirkt. Hemipinsäure unterliegt hierbei folgender Reaction (Matthiessen und Foster):



Alle diese Säuren sind weisse, krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Körper. Alle zerfallen bei stärkerem Erwärmen in Kohlensäure und Oxyphenol (Pyrocatechin), oder dessen Isomer Hydrochinon (s. § 147), oder in beide Isomere zugleich:



Carbohydrochinonsäure färbt eine Eisensesquichloridlösung grün, während dieselbe Lösung von Oxysalicylsäure blau gefärbt wird. Diese Reaction erinnert an das Verhalten der Salicylsäure und der ihr analogen Homologe.

Als höhere Homologe derselben Reihe könnten die unter einander isomeren einbasischen und (wahrscheinlich) dreiatomigen *Phenyldioxypropion-* (Phenylglycerin-)säure, *Umbellsäure*

und *Hydrokaffeesäure* $C_9H_{10}O_4$ gelten.*) Die erstere soll bei der Zersetzung von phenylmonobrommilchsäurem Ammonium durch Silbernitrat gebildet werden (Glaser) und ist ölförmig; die zweite entsteht bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Umbelliferon (Hlasiwetz und Grabowsky), und die dritte bei Einwirkung desselben Reagens auf Kaffeesäure (Hlasiwetz).

Zu den noch weiter vom Sättigungspunkte entfernten dreiatomigen einbasischen Säuren gehören vielleicht Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ und Säuren, die noch im freien Zustande zu erhalten sind, deren methylirte (Methyl statt des Wasserstoffatoms von einem Hydroxyl enthaltende) Abkömmlinge aber unter den Benennungen *Ferulasäure* $C_{10}H_{10}O_4$ und *Eugetinsäure* $C_{11}H_{12}O_4$ bekannt sind. — Kaffeesäure erhält man durch Einwirkung von kochender Kalilauge auf den Gerbstoff der Kaffeebohnen, die sogenannte Kaffeegerbsäure (Hlasiwetz). Kaffeesäure ist krystallinisch und scheint in derselben Beziehung zur Protocatechusäure zu stehen, wie die Zimmtsäure zur Benzoësäure, die Cumarsäure zur Salicylsäure oder die Paracumarsäure zur Paroxybenzoësäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert namentlich die Kaffeesäure Essigsäure und Protocatechusäure:



Ferulasäure ist aus dem Asafoetidaharze, in welchem sie fertig enthalten zu sein scheint, erhalten (Hlasiwetz und Barth). Sie ist krystallinisch. Gelänge es, das in derselben eingeschlossene Methyl durch Wasserstoff zu substituieren, so müsste eine mit Kaffeesäure isomere oder identische Substanz sich bilden. — *Eugetinsäure*, welche ebenfalls krystallinisch ist, erhält man durch Addition von Kohlensäure zu Eugenol (Eugen-säure, s. § 147, Scheuch), unter Einwirkung von Natrium, gerade wie Salicylsäure aus Phenol.

Endlich könnten auch noch vielleicht die Piperinsäure und die Hydropiperinsäure zu den noch weniger gesättigten Säuren der in Rede stehenden Gruppe gehören. Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, ist einbasisch und entsteht bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Aetzkali auf *Piperin*, einen be-

*, Nach der Basicität und der empirischen Zusammensetzung kann noch die sonderbare, wenig bekannte *Dehydracetsäure* C_6H_6O hierher gehören. Dieselbe entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäure-äther und ist krystallinisch (Geuther).

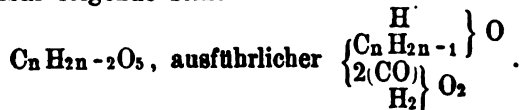
sondern, complicirten, stickstoffhaltigen Körper, der sich in den Pfefferkörnern findet, und *Hydropiperinsäure* $C_{12}H_{12}O_4$ bildet sich aus Piperinsäure durch Addition von nascirendem Wasserstoff (Strecker).

Ob die in den Samen einiger Nieswurzarten aufgefundene einbasische Veratriumsäure $C_9H_{10}O_4$ auch zu dieser Gruppe gehört, ist noch unentschieden.

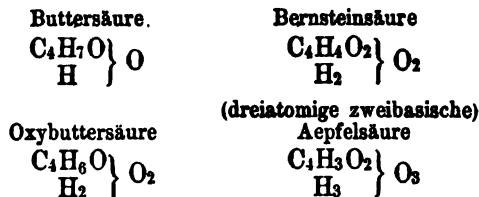
2. Dreiatomige zweibasische Säuren.

Gesättigte dreiatomige zweibasische Säuren.

191. Die allgemeine Formel dieser gesättigten Säuren muss offenbar folgende sein:



Hieraus ist ersichtlich, dass sie sich zu den zweiatomigen zweibasischen Säuren ($C_n H_{2n-2} O_4$) ebenso verhalten müssen, wie die zweiatomigen einbasischen Säuren zu den einatomigen. Z. B.



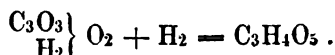
Diese Analogie wird durch Thatsachen vollkommen bestätigt.

Als einfachstes Glied dieser Reihe, sowohl der empirischen Formel als auch der Basicität nach, erscheint die *Tartronsäure* $C_3 H_4 O_5$, die durch Umwandlung der sogenannten Nitroweinsteinsäure (Dessaignes) erhalten wird und die Fähigkeit besitzt, beim Erwärmen das vollkommene Anhydrid der Glycolsäure (Glycolid) $C_2 H_2 O_2$ zu geben:

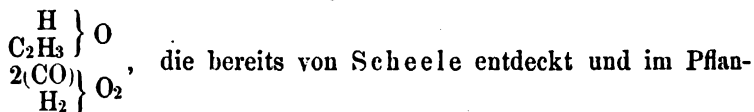


Man erhält die Tartronsäure auch bei Einwirkung von Natriumamalgam auf sogenannte Mesoxalsäure $C_3 O_3 \left. \vphantom{C_3 O_3} \right\} O_2$

(Deichsel), einen sauren zweibasischen Körper, der mehr oxydirten Kohlenstoff enthält, als Wasserreste, und sich folglich den Anhydridhydraten anschliesst:



Ein complicirteres, und zwar das einzige gut erforschte, Glied dieser Reihe ist die *Aepfelsäure* (Acid. malicum) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 =$



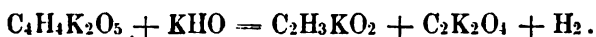
zenreiche sehr verbreitet ist. Sie findet sich in verschiedenen Früchten (besonders in sauren Aepfeln und Vogelbeeren), aus deren Saft sie als Calcium- oder Bleisalz niedergeschlagen wird. — Die natürliche Aepfelsäure dreht die Polarisationsenebene links, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt sehr schwierig. Eine Varietät der Aepfelsäure, die optisch unwirksam, etwas schwerer löslich und leichter krystallisirbar ist, wird aus der optisch-unwirksamen Varietät der *Asparaginsäure*

— einem Körper von der Formel $\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \\ 2(\text{CO}) \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$, der sich zur

Aepfelsäure ebenso verhält, wie Alanin zur Milchsäure (§ 179) — bei Einwirkung von Salpetersäure erhalten. Dieselbe oder eine mit dieser isomere Varietät der Aepfelsäure, die ebenfalls nicht auf den polarisirten Lichtstrahl einwirkt, entsteht aus Monobrombernsteinsäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_4$, wenn eine Lösung dieser mit Silberoxyd behandelt wird (Kekulé). Diese letztere Umwandlung macht es möglich, die Aepfelsäure synthetisch aus den Elementen zu gewinnen (begonnen von der Gewinnung von Aethylen und Cyan, aus denen Bernsteinsäure bereitet werden kann). Endlich ist noch ein Isomer der Aepfelsäure, die *Isomalussäure*, zufällig in einer Flüssigkeit, die zu photographischen Arbeiten gebraucht worden war, entdeckt worden (Kämmerer).

Einerseits giebt die Aepfelsäure, ähnlich der Bernsteinsäure und ihren Homologen, da sie zweibasisch ist, saure und neutrale Salze und zusammengesetzte Aether, andererseits bildet sie, in Folge ihrer Dreiatomigkeit, in dem einen Falle durch

Substitution des Alkoholwasserstoffes, in dem anderen durch Substitution des Säurewasserstoffs, ähnlich den zweiatomigen einbasischen Säuren, Reihen isomerer Derivate. — Bei Substitution des (Alkohol-)Wasserrestes durch Wasserstoff kann sie in Bernsteinsäure, beim Oxydiren in Malonsäure, oder auch zuweilen in Essigsäure und Essigsäurealdehyd übergehen. Bei Einwirkung eines Ueberschusses von Aetzkali zerfällt die Aepfelsäure in Essig- und Oxalsäure, wobei freier Wasserstoff ausgeschieden wird:

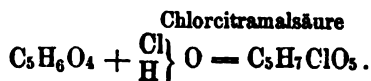


Beim Erwärmen scheidet sie, ähnlich den zweiatomigen Säuren, Wasser aus und geht in Fumarsäure über (s. § 157). Diese letztere verhält sich folglich ihrer empirischen Formel nach zur Aepfelsäure wie ein Anhydrid, in der That aber ist ihre Entstehungsweise von der der Anhydride aus zweiatomigen zweibasischen Säuren bedeutend verschieden. Diese Anhydride enthalten, wie ersichtlich, keine Wasserreste, die Fumar- (und Malein-)säure behalten jedoch die beiden Säurewasserreste, die in der Aepfelsäure enthalten waren, und das beim Erwärmen der letzteren sich ausscheidende Wasser bildet sich auf Kosten des Alkoholwasserrestes und eines Atoms Wasserstoff aus der Kohlenwasserstoffgruppe (C_2H_3 '''). — Bei Einwirkung von HBr auf Aepfelsäure wird in ihr der Alkoholwasserrest durch Brom substituirt (Kekulé), und der Wasserstoff desselben Restes kann durch Acetyl (das Radical der Essigsäure) substituirt werden, wenn Chloracetyl (Chloranhydrid der Essigsäure, Wislicenus, vgl. § 178) auf den zusammengesetzten Aepfelsäureäthyläther — einen Körper, in dem der Wasserstoff beider Säurewasserreste bereits durch Aethyl substituirt ist — einwirkt.

Was die Eigenschaften der Isomerie von Aepfelsäure anbetrifft, so muss bemerkt werden, dass die Isomalsäure (wenn die Angaben von Kämmerer richtig sind) durch Jodwasserstoff (bei 150°) nicht reducirt wird.

Für die Formel des nächst höheren Homologs der Aepfelsäure $C_5H_5O_5$ sind zwei Körper bekannt, die, wie es scheint, nur isomer und nicht identisch unter einander sind, und die *Citramal-* (Carius) und *Oxyproweinsteinsäure* (Simpson) genannt wurden. Beide sind durch reine Reactionen und die letztere sogar synthetisch erhalten worden.

Citramalsäure entsteht bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf *Chlorcitramalsäure*, welche durch Vereinigung von Citraconsäure (s. § 187) mit Unterchlorigsäure gebildet wird (Carius):



Chlorcitramalsäure

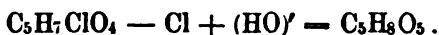


Citramalsäure

Citramalsäure krystallisirt nicht, sondern bietet eine an der Luft zerfliessliche Masse dar. — Die der Citramalsäure identische oder isomere Säure (dritte Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$) bildet sich, wie Swarts meint, bei Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf die gechlorte Säure $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_4$, die durch Addition von HCl zur Itaconsäure entsteht:

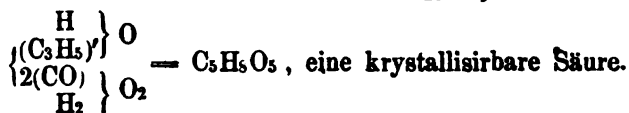


und



Oxypropyroweinsteinsäure ist bei Einwirkung eines Alkali auf Propylglycerin-Dicyanhydrin, welches sich durch doppelte Zersetzung aus dem Dichlorhydrin $\left[\left(\text{C}_3\text{H}_5 \right)'''' \text{Cl}_2 \right] \left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ bildet, bereitet

worden. Dicyanhydrin $\left[\left(\text{C}_3\text{H}_5 \right)'''' (\text{CN})_2 \right] \left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ liefert mit Kali,



Ein höheres Homologon von Aepfelsäure, *Phenomalsäure* $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, soll ferner sich bilden lassen durch Substitution von Wasserstoff an Stelle des Chlors in Trichlorphenomalsäure $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_5$, welche durch Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol zu entstehen scheint (Carius):



Zu den ungesättigten dreiatomigen zweibasischen Säuren gehört vielleicht auch die *Comensäure* $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$, die aus der dreiatomigen (und wahrscheinlich vieratomigen) *Meconsäure* (s. unten), durch Ausscheiden von CO_2 beim Erwärmen, wird. Die Comensäure hätte, wenn die ausgespro-

ehe Vermuthung richtig ist, die rationelle Formel $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}$
 $\left. \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} \text{O}_2$

und entspräche, bezüglich ihres Sättigungsgrades, den Kohlenwasserstoffen $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$, d. h. sie stellte den Kohlenwasserstoff $\text{C}_4\text{H}_4 - \text{H}_2 + (\text{HO})' + 2\left(\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \text{O}\right)'$ vor. — Comensäure ist ein krystallinischer, in Wasser ziemlich schwer löslicher Körper. Ihre Lösung besitzt die Fähigkeit, mit Eisenoxydsalzen eine blutrothe Färbung hervorzubringen. Haloide substituiren in ihr leicht Wasserstoff, ähnlich wie dies mit verschiedenen aromatischen Substanzen der Fall ist. Beim Erwärmen zerfällt die Comensäure in Kohlensäure und *Pyrocomensäure* (s. § 187):



Es muss übrigens bemerkt werden, dass man die Comensäure auch als einen, nur zwei Wasserreste enthaltenden Körper betrachten kann. In diesem Falle erschiene sie als Anhydridhydrat und stände dem Sättigungspunct näher. Bei dieser Vor-

aussetzung könnte ihr die verkürzte Structurformel $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$

gegeben werden, und in ihr wäre dann oxydirter, mit keinem Wasserrest vereinigter Kohlenstoff enthalten. Von den noch weniger gesättigten Säuren der vorliegenden Gruppe giebt es nicht eine, die genügend erforscht wäre, und nur die *Oxyterephthalsäure* $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$ kann als Repräsentant der aromatischen dreiatomigen zweibasischen Säuren dienen. Dass sie sich zur Terephtal- und Toluylsäure ebenso verhält, wie die Aepfelsäure zur Bernstein- und Buttersäure, ist aus ihrer Entstehungsweise ersichtlich. Oxyterephthalsäure ist durch Umwandlung der Terephtalsäure erst in Nitroterephthal-, dann in Amidoterephtalsäure und durch Behandlung dieser letzteren mit Salpetersäure erhalten worden (Hugo Müller), ähnlich dem, wie Oxybenzoësäure aus Benzoësäure bereitet wird (s. § 182). — Ihrer empirischen Formel nach sind die unter sich identischen oder isomeren krystallinischen Säuren, *Cotarnin-* und *Sinapinsäure* $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$, der Oxyterephthalsäure homolog. Die erstere ist durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Alkaloid Cotarnin, ein Umwandlungsproduct des im Opium sich findenden Narcotins,

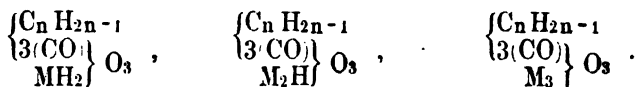
bereitet worden (Matthiessen und Foster), die zweite durch Umwandlung des stickstoffhaltigen Körpers Sinapin, welches in Senfsamen enthalten ist.

Als höchste und am weitesten vom Sättigungspuncte entfernte dreiatomige zweibasische Säuren könnten die *Hydrabietinsäure* $C_{44}H_{65}O_5$ und die *Abietinsäure* $C_{44}H_{64}O_5$ (Maly) gelten. Die letztere entsteht bei Einwirkung von Wasser auf das Harz, das aus Nadelhölzern ausfliesst und das Abietinsäureanhydrid $C_{44}H_{62}O_4$ vorstellen soll. Wirkt auf Abietinsäure Natriumamalgam, so entsteht die Hydrabietinsäure.

3. Dreiatomige dreibasische Säuren.

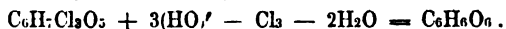
Gesättigte und ungesättigte dreiatomige dreibasische Säuren.

192. Als dreiatomige dreibasische Säuren sind mit Bestimmtheit erkannt: eine gesättigte, die *Carballylsäure* oder *Tricarballylsäure* $C_6H_8O_6$, und die zwei ihr entsprechenden, um H_2 differirenden, unter sich isomeren *Aconitsäure* und *Acconitsäure* $C_6H_6O_6$.*) In den dreiatomigen dreibasischen Säuren ist die Kohlenwasserstoffgruppe mit drei Gruppen $(CO,HO)'$ vereinigt, und folglich muss diese Kohlenwasserstoffgruppe in der ersteren der genannten Säuren der Formel C_nH_{2n-1} ($= C_nH_{(2n+2)-3}$), und in der zweiten der Formel C_nH_{2n-3} entsprechen. Da hier alle drei Wasserreste einen Säurecharacter besitzen, so ist einleuchtend, dass für die dreiatomigen Säuren drei Substitutionsproducte des Hydratwasserstoffs, drei Salze oder zusammengesetzte Aether, möglich erscheinen, z. B.



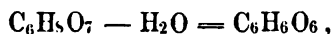
Die beiden ersten Salze müssen sauer, das letzte neutral sein. — Für die theoretisch möglichen Isomeriefälle gelten den oben erörterten ähnliche Betrachtungen:

*) Der dritte, dieselbe Zusammensetzung besitzende Körper ist die *Phenakonsäure*, die nach der Angabe von Carius dreibasisch ist und durch Einwirkung von Baryt auf Trichlorphenomalsäure (s. § 191) entstehen soll:



Sie ist eine krystallinische, in Wasser ziemlich schwer lösliche Substanz (vgl. übrigens § 154, Anmerk.). (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Die Entstehungsweisen dieser Säuren sind den der bereits beschriebenen Säuren analog: Carballylsäure $C_6H_5O_6 = \left\{ \begin{array}{l} C_3H_5 \\ 3(CO) \\ H_3 \end{array} \right\} O_3$ ist, bei Einwirkung von Alkali, Tricyanglycerin $C_3H_5(CN)_3$ (Simpson) und durch Addition von nascirendem Wasserstoff zur Aconitsäure $C_6H_6O_6 = \left\{ \begin{array}{l} C_3H_3 \\ 3(CO) \\ H_3 \end{array} \right\} O_3$ erhalten worden, und diese letztere bildet sich bei raschem Erwärmen der vieratomigen dreibasischen Citronensäure (s. § 149):



d. h. durch eine Umwandlung, die dem Uebergange der Aepfelsäure in Fumarsäure entspricht. *Aconitsäure*, die auch *Equisetsäure* genannt worden, findet sich, in Form von Salzen in der Natur, in Aconitum- und Delphiniumarten und in Schachtelhalmen (*Equisetum*).

Die mit Aconitsäure isomere *Aceconitsäure* bildet sich auf einem bemerkenswerthen synthetischen Wege bei Einwirkung von Natrium auf Monobromessigsäureäther (Baeyer):



Carballyl- und Aconitsäure sind weisse, krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Körper. — Der Verwandelung der Aconitsäure in Itacon- und Mesaconsäure ist oben (s. § 187) Erwähnung geschehen.

Zu den ungesättigten dreiatomigen, nicht sehr weit vom Sättigungspuncte entfernten Säuren gehört wahrscheinlich die dreibasische *Chelidonsäure* $C_7H_4O_6$, deren rationelle Formel bei

dieser Voraussetzung folgende sein könnte: $\left\{ \begin{array}{l} C_4H \\ 3(CO) \\ H_3 \end{array} \right\} O_3$. Ihr

Molecul würde alsdann ebensoweit vom Sättigungspuncte entfernt erscheinen, wie der Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-4} . Diese Säure ist in dem Schöllkraut (*Chelidonium majus*) gefunden worden. Sie krystallisirt in langen Nadeln; beim Erwärmen derselben spaltet sich von derselben Kohlensäure ab, wodurch die

*1 Neben der Aceconitsäure entsteht bei dieser Reaction noch eine andere, noch nicht näher erforschte *Citracetsäure*.

Chelidonsäure vielleicht in die zweibasische Säure $C_6H_4O_4$ übergeht.

Die einzige einstweilen bekannte, dem Sättigungsgrade nach aromatische dreibasische Säure ist die *Trimesinsäure* $C_9H_6O_6 = \left\{ \begin{array}{l} C_6H_3 \\ 3(CO,HO) \end{array} \right.$, welche durch Oxydation (mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure) von Mesitylsäure entsteht (Fittig). Sie bildet farblose harte Prismen, ist in Wasser ziemlich löslich und kann unzersetzt sublimiert werden. Ihr Baryumsalz $(C_9H_3O_6)_2Ba''_3$ zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit aus.

d. Vieratomige Säuren oder Tetrahydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale.

1. Vieratomige einbasische Säuren.

Ungesättigte vieratomige einbasische Säuren.

193. Von gesättigten vieratomigen einbasischen Säuren sind einstweilen zwei bekannt, welche beide durch Oxydation entsprechender vieratomiger Alkohole mit Salpetersäure erhalten werden. Diese sind *Propylphycitsäure* $C_3H_6O_5$ (Carius, vgl. § 150) und *Erithroglucinsäure* $C_4H_8O_5$ (Lamparter). Beide Säuren stellen unkrystallisierbare Substanzen vor und sind noch wenig bekannt.

Von den ungesättigten vieratomigen einbasischen Säuren ist

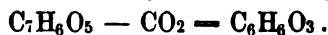
besonders die *Gallussäure* $C_7H_6O_5 = \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ C_6H_2 \\ CO \\ H \end{array} \right\} O_5$ besser erforscht.

Dieser Körper stellt Salicylsäure oder auch Paraoxybenzoësäure vor, in denen zwei Atome Wasserstoff durch Wasserreste substituiert sind. Er kann in der That aus Dijodsalicylsäure (Lautemann) und ebenso auch aus der Monobromprotocatechusäure (Barth), welche selbst Paradioxybenzoësäure ist, durch Austausch von Haloïd gegen Wasserreste erhalten werden.*) —

*) Ein solcher Entstehungsfall eines und desselben Körpers durch Substitution von Wasserstoff in zwei oder mehreren unter einander isomeren Körpern ist leicht erklärlich. Drückt man den Unterschied zwischen

Die Gallussäure ist im Pflanzenreiche weit verbreitet, besonders als Glukosid (zusammengesetzter Aether der Glukose), das unter dem Namen *Gerbsäure* oder *Tannin* bekannt ist. Aus diesem letzteren wird Gallussäure (bei Anwendung von Galläpfeln) durch Gährung, wobei die Glukose zerstört wird, oder auch unter dem Einfluss verschiedener Bedingungen, die ein Zerfallen des Tannin's hervorrufen, erhalten.

Gallussäure bildet weisse nadelförmige Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Bei vorsichtigem Erwärmen zerfällt sie in Kohlensäure und Pyrogallin (Dioxyphenol, s. § 149):



Bei Einwirkung von Schwefelsäure kann sie Wasser verlieren, wodurch ein besonderes Anhydrid oder vielleicht eine weniger gesättigte Säure, die als rothes krystallinisches Pulver erscheinende, sogenannte *Rufgallussäure* $C_7H_4O_4$, entsteht. — Mit Eisenoxydsalzen giebt die Gallussäure eine blauschwarze Färbung. Bei Einwirkung von Chloracetyl können in ihr alle vier Atome Alkoholwasserstoff substituirt werden, eine Reaction, die ganz deutlich auf ihre Vieratomigkeit hinweist.

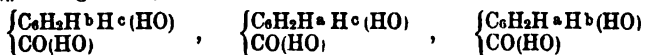
Eine noch weiter vom Sättigungspuncte entfernte vieratomige einbasische Säure könnte vielleicht die *Opiansäure* $C_{10}H_{10}O_5$, ein Oxydationsproduct des Narcotin's, sein.

2. Vieratomige zweibasische Säuren.

Gesättigte vieratomige zweibasische Säuren.

194. Der bekannteste Repräsentant der gesättigten vieratomigen zweibasischen Säuren ist die *Weinsteinsäure*, welche im Pflanzenreiche in verschiedenen Früchten weit verbreitet

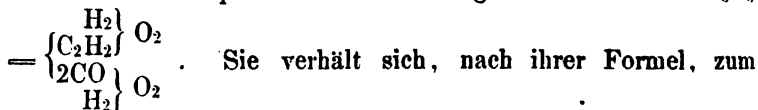
der Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure und Oxybenzoësäure, wie es schon oben (§ 182) geschah, durch die schematischen Formeln aus:



so sieht man sogleich ein, dass die vieratomige einbasische, von der einen oder anderen dieser Säuren ableitbare Säure immer ein und derselbe Körper $\{C_6H_2(HO)_3\}$ sein kann. Demnach ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Gallussäure sich auch aus der Oxybenzoësäure bilden lassen wird.

(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

ist. Dem Kohlenstoffgehalt nach entspricht diese Säure der Bernstein- und Aepfelsäure und hat folglich die Formel $C_4H_6O_6$



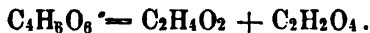
Erythrit (einem vieratomigen Alkohol), wie die Oxalsäure zum Aethylglycol:



Die verschiedenen chemischen Beziehungen der Weinsteinsäure folgen im Allgemeinen denselben Gesetzen, wie die der verschiedenen anderen beschriebenen Säuren. Auf Weinsteinsäure beziehen sich aber zugleich ganz hauptsächlich die Beobachtungen über Isomere, die sich von einander durch ihr Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl unterscheiden. In der That bestehen für die Weinsteinsäure verschiedene (optische) Varietäten: die *rechte* (gewöhnliche) Weinsteinsäure, welche in der Natur besonders verbreitet ist und die Polarisationsebene rechts dreht, die *linke* Weinsteinsäure, welche die Polarisationsebene links dreht, die *unwirksame* (eigentlich sogenannte) Weinsteinsäure und die *Dioxybernsteinsäure*, welche beide ohne Einfluss auf den polarisirten Lichtstrahl sind und nicht in die optisch-wirksamen Varietäten zerlegt werden können, die *Trauben-* oder *Paraweinsteinsäure*, die sich in einigen Weintraubensorten findet, nicht auf den polarisirten Strahl einwirkt und eine Verbindung der rechten und linken Weinsteinsäure vorstellt, aus denen sie erhalten werden und in die sie wiederum zerfallen kann. An diese Modificationen schliessen sich ferner noch einige andere weniger bekannte Körper an: *Metaweinsteinsäure*, die wie die rechte Weinsteinsäure den polarisirten Lichtstrahl rechts dreht; *Mesoweinsteinsäure* (Dessaignes), die vielleicht mit der unwirksamen Weinsteinsäure identisch ist (Pasteur); *Glycoweinsteinsäure*, die synthetisch (Schöyen) aus einer Verbindung des Glyoxals (s. § 108) mit Cyanwasserstoff bereitet worden, ähnlich dem, wie gewöhnliche Milchsäure aus Essigsäurealdehyd dargestellt wird (vgl. § 179); *Citraconsäure* (Carius) und *Itaweinsäure* (Wilm), welche beide durch Substitution von Chlor durch Hydroxyl in besonderen, durch Addition von unterchloriger Säure zur Citracon- und Itaconsäure sich bildenden Säuren, $C_5H_7ClO_5$, entstehen sollen. Ob alle

diese Säuren von einander und von den oben erwähnten wirklich verschieden sind, bleibt noch unbekannt.*)

Die schon längst bekannte, zuerst von Scheele erhaltene und am besten erforschte *rechts drehende Weinsteinsäure* wird gewöhnlich aus Weinstein (unreinem Cremor tartari, dem sauren Kaliumsalz), der sich im Traubensaft findet, gewonnen. Sie kann bei der Oxydation einiger zuckerartiger und diesen sich nähernder Körper (Glucose, Milchzucker, Sorbin, Gummi) durch Einwirkung von Salpetersäure (Liebig) entstehen. Bemerkenswerth ist, dass aus Dextrose nur rechte Weinsteinsäure (wenn die Beobachtungen Hornemann's richtig sind), aus Levulose nur Traubensäure (oder vielleicht optisch-unwirksame Weinsteinsäure) und aus den anderen Körpern ein Gemenge beider Säuren entsteht. Rechte Weinsteinsäure erscheint in durchsichtigen Krystallen mit rechten hemiädrischen Flächen (vgl. § 101), die kein Krystallisationswasser enthalten, sich in der Hälfte ihres Gewichts Wasser und weniger leicht in Alkohol lösen. Erwärmt schmilzt sie bei circa 170—180°, und geht dann in *Metaweinsteinsäure* (s. oben) über, die sich durch ihre Zerfliesslichkeit, leichtere Löslichkeit ihrer Salze und die Krystallform dieser letzteren unterscheidet. — Bei weiterem oder anhaltenderem Erwärmen der Weinsteinsäure tritt eine allmälige Wasserausscheidung ein, und es bilden sich mehr oder weniger vollkommene Anhydride, die entweder sauer, wenn in ihnen noch Säurewasserreste enthalten, oder neutral sind, wenn alle diese Reste ausgeschieden sind. Bei einer noch höheren Temperatur beginnt die Zersetzung mit Bildung von Pyroweinstein- und Pyrotraubensäure (vgl. § 186). — Geschmolzenes Aetzkali zersetzt diese Säure, gerade so wie Aepfelsäure (s. § 191), in Essig- und Oxalsäure, doch wird hierbei kein Wasserstoff ausgeschieden:



*) Einige Varietäten der Weinsteinsäure können, bei Einwirkung erhöhter Temperatur, theilweise eine in die andere übergehen; beim Erwärmen der gewöhnlichen Weinsteinsäure bildet sich ein gewisses Quantum unwirksamer Weinsteinsäure. — Aus dieser letzteren kann, ebenfalls beim Erwärmen, wiederum Traubensäure entstehen (Dessaignes). Wenn diese Beobachtungen richtig sind, so bietet diese Umwandlung ein bemerkenswerthes Beispiel eines Ueberganges von einem optisch-unwirksamen Körper zu Körpern, welche die Polarisationsenebene drehen.

Beim Oxydiren können aus der Weinsteinssäure entweder Kohlensäure, Ameisensäure oder Tartronsäure entstehen:

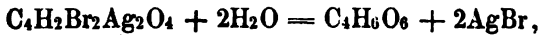


Bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf rechte Weinsteinssäure entsteht Bernsteinsäure, indem die Alkoholwasserreste durch Wasserstoff substituirt werden; eben derselben Substitution unterliegt einer dieser Wasserreste bei Einwirkung von Bromwasserstoff, während an die Stelle des anderen Brom tritt und sich somit Monobrombernsäure bildet (Kekulé).

Mit Alkalien giebt die Weinsteinssäure saure und neutrale Salze. Einige von ihnen und namentlich Brechweinstein — ein Doppelsalz der Weinsteinssäure von Kalium und der als Stibyl bezeichneten Gruppe ($\text{Sb}'''\text{O}''$) — besitzen die Fähigkeit, beim Erwärmen Wasser zu verlieren und bei Einwirkung von Wasser wieder in den früheren Zustand zurückzukehren. Das sich ausscheidende Wasser bildet sich hier wahrscheinlich auf Kosten der Alkoholwasserreste. Bei Einwirkung von Chloracetyl kann in der Weinsteinssäure der Wasserstoff dieser Reste durch Acetyl substituirt werden (Wislicenus, vgl. § 178).

Linke Weinsteinssäure, die der rechten sehr ähnlich ist, unterscheidet sich von dieser durch das Auftreten linker hemidrischer Flächen an den Krystallen, sowie überhaupt durch ihr Verhalten gegen *optisch-wirksame* Körper (vgl. § 101). Mit dem optisch-wirksamen Alkaloid Cinchonin giebt die linke Säure ein schwerer lösliches Salz als die rechte, und von den weinsteinsäuren Salzen eines ähnlichen Alkaloids, des Chinicins, ist hingegen das Salz der rechten Varietät schwerer löslich als das der linken. Ausserdem verändert sich die linke Säure schwieriger als die rechte, wenn sie sich in einer Flüssigkeit befindet, in der sich niedrigere Pflanzenorganismen entwickeln (Gährung, s. §§ 101 und 155). — Dieses Verhalten macht es möglich (Pasteur), durch Zersetzung der Traubensäure linke Weinsteinssäure zu erhalten, indem man die rechte durch Gährung zerstört, oder indem man Traubensäure mit Cinchonin oder Chinicin sättigt, wobei ein Gemenge von Salzen beider Varietäten entsteht. Auch gelingt es, beide Varietäten von einander zu trennen, wenn man aus Traubensäure das Natrium-Ammonium-Doppelsalz bereitet. Wird in dessen Lösung ein Krystall des entsprechenden rechtsweinsäuren Salzes gebracht,

so krystallisirt nur das rechtsweinsaure Salz aus, und umgekehrt soll auf Zusatz von etwas linksweinsaurem Salze nur dieses letztere auskrystallisiren (Gernez). Auch mechanisch können die Krystalle mit rechten hemiédrischen Flächen (das Salz der rechten Weinsteinsäure) von denen mit linken hemiédrischen Flächen (von dem Salz der linken Weinsteinsäure) getrennt werden. Die eigentlich sogenannte *unwirksame* Weinsteinsäure wird als Salz bei anhaltendem Erwärmen von (rechtem oder linkem) weinsteinsaurem Cinchonin erhalten. Die ebenfalls unwirksame *Dioxybernsteinsäure*, welche auch nicht in rechte oder linke Weinsteinsäure zerlegt werden kann (Kekulé), ist durch Kochen einer Lösung von dibrombernsteinsaurem Silber:



oder von dibrombernsteinsaurem Calcium mit einem Ueberschuss von Kalkwasser bereitet worden (Perkin und Duppa, Kekulé). Dioxybernsteinsäure giebt, ebenso wie die Traubensäure, Krystalle, welche Krystallisationswasser enthalten und an der Luft verwittern, einige ihrer Salze jedoch sind von den entsprechenden Salzen der Traubensäure verschieden (Kekulé). Endlich bildet sich die unwirksame Varietät oder vielleicht die eigentliche Traubensäure durch Zersetzung der sechsatomigen dreibasischen *Desoxalsäure* beim Erwärmen derselben mit Wasser, ähnlich wie aus Bernsteinsäure Propionsäure entsteht:

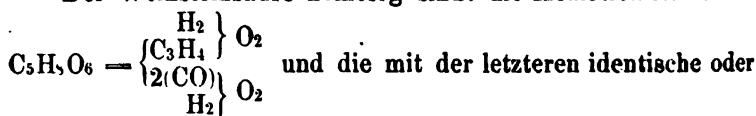
Desoxalsäure



Traubensäure, die gewöhnlich im Weinstein in geringer Menge enthalten ist, stellt, wie es scheint, analog der Butteressigsäure u. a., eine Verbindung von einem Molecul rechter mit einem Molecul linker Weinsteinsäure vor. Sie kann dadurch erhalten werden, dass man die Lösungen der rechten und linken Säure zu gleichen Quantitäten mischt (Pasteur). Hierbei wird Wärme frei und gleich darauf krystallisirt aus der Flüssigkeit Traubensäure, welche schwerer löslich ist, als jede der beiden Weinsteinsäuren für sich. Traubensäure entsteht auch noch durch Oxydation des Dulcits. Auch durch Oxydiren einiger anderer zuckerartiger Stoffe, z. B. Mannit (Carlet), Sorbin (Dessaignes) u. a., sowie auch der Schleimsäure, kann Traubensäure oder vielleicht eine der

anderen unwirksamen Varietäten erhalten werden. Traubensäure bildet farblose Krystalle ohne hemiëdrische Flächen $C_4H_6O_6 + H_2O$, die an der Luft verwittern und, bis auf 100° erwärmt, ihr Krystallisationswasser gänzlich verlieren. — Zum Lösen bedarf sie sechs Theile Wasser. Eine erhöhte Temperatur verwandelt die Traubensäure gerade ebenso wie die Weinsäure. Von den Salzen der Traubensäure zeichnet sich das Calciumsalz durch Unlöslichkeit aus; wie die Oxalsäure giebt auch die Traubensäure einen Niederschlag in einer Gypslösung.

Der Weinsäure homolog sind: die *Homoweinsäure*



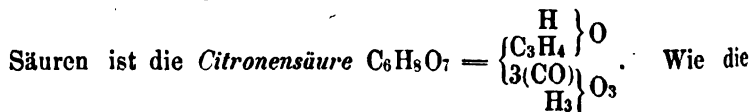
isomere, sogenannte *Glycoläpfelsäure*. Diese letztere Säure entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäthyläther $C_2(C_2H_5)_2O_4$ (Löwig), während der als Homoweinsäure (Kekulé) bezeichnete Körper durch Austausch von Brom gegen Wasserreste in der durch Addition von Br_2 zur Itaconsäure erhaltenen (§ 187) Dibrompyroweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$ erhalten wurde. Diese letztere Reaction ist offenbar der Umwandlung der Dibrombernsteinsäure in eine der unwirksamen Varietäten der Weinsäure (Dioxybernsteinsäure) analog. — Homoweinsäure ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt schwierig.

Von den ungesättigten vieratomigen zweibasischen Säuren ist einstweilen noch keine bekannt.

3. Vieratomige dreibasische Säuren.

Gesättigte und ungesättigte vieratomige dreibasische Säuren.

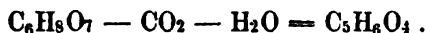
195. Der Repräsentant gesättigter vieratomiger dreibasischer



Weinsäure ist dieselbe auch schon von Scheele entdeckt, und ebenfalls in verschiedenen Pflanzen (in den Früchten, zuweilen auch in Stengel und Wurzel) enthalten. Citronen-

säure findet sich, wie der Name schon anzeigt, auch in Citronen, aus deren Saft sie hauptsächlich gewonnen wird. Einstweilen ist sie noch nicht durch chemische Umwandlungen dargestellt worden, doch ist die Voraussetzung natürlich, dass, wenn man in der Carballylsäure (s. § 192) ein gewisses Wasserstoffatom durch einen Wasserrest substituirt, man Citronensäure erhalten muss.

Citronensäure bildet farblose Krystalle, die Wasser enthalten und in Wasser sehr leicht löslich sind. Beim Erwärmen schmilzt sie und geht ferner, unter Wasserabgabe, in Aconitssäure über (s. § 192); bei anhaltenderem Erwärmen bildet sie, unter weiterem Verlust von Kohlensäure, Citracon- und Itaconsäure, oder, wenn sie noch ferner Wasser verliert, sogar Citraconsäureanhydrid. Die Umwandlung von Citronensäure in Itaconsäure erfolgt auch beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 160° (Markownikoff und Purgold):



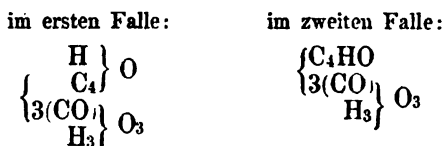
Bei Einwirkung von geschmolzenem Aetzkali zerfällt die Citronensäure in Oxal- und Essigsäure:



Citronensäure unterliegt leicht oxydirenden Einflüssen, wobei sie zerfällt und je nach Umständen entweder Aceton (s. § 168), oder Ameisensäure, oder Essig- und Oxalsäure bildet. — Was die Bildung citronensaurer Salze und Aether . anbelangt, so existiren hier drei Grade der Substitution des Säurewasserstoffs, und bei Einwirkung von Chloracetyl kann (durch Acetyl) auch der Wasserstoff des Alkoholwasserrestes substituirt werden (Wislicenus).

Eine ungesättigte vieratomige dreibasische Säure könnte, wie es scheint, die *Camphresinsäure* $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (Schwanert) sein, eine amorphe Substanz, die bei Einwirkung von Salpetersäure aus Campher, verschiedenen Harzen und flüchtigen Oelen erhalten worden ist.

Eine noch weniger gesättigte vieratomige Säure ist vielleicht die dreibasische, in Opium enthaltene *Meconsäure* $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7$. Es ist übrigens leicht möglich, dass sich dieser Körper als Anhydridhydrat, d. h., als ein, oxydirten, aber nicht mit Wasserresten vereinigten Kohlenstoff enthaltender Körper heranstellt. Die rationelle Formel der Meconsäure wäre demnach:



Dass sich aus der Meconsäure beim Erwärmen unmittelbar Kohlensäure und nicht Wasser ausscheidet (wie dies bei den meisten Säuren, die einen Alkoholwasserrest enthalten, der Fall ist), spricht, wie es scheint, zu Gunsten der zweiten Voraussetzung. Meconsäure krystallisirt mit drei Molekülen Krystallisationswasser, die sie beim Erwärmen bis auf 100° verliert; in kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich. Beim Erwärmen zerfällt sie sehr leicht in Kohlensäure und die zweibasische Comensäure (s. § 191):



Mit Eisenoxydsalzen giebt die Meconsäure, gerade wie die aus ihr sich bildende Comen- und Pyrocomensäure, eine rothe Färbung.

Vieratomige vierbasische Säuren sind einstweilen beinahe unbekannt. Es gehören zu denselben, wie es scheint, zwei

Säuren $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_6 \\ 4 \left(\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right) \text{O} \end{array} \right\}$ und $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_2 \\ 4 \left(\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right) \text{O} \end{array} \right\}$, welche sich aus der Mellithsäure (s. sechsbasische Säuren) darstellen lassen (Baeyer).

e. Fünfatomige Säuren oder Pentahydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale.

1. Fünfatomige einbasische Säuren.

Fünfatomige einbasische Säuren.

196. Bis jetzt ist noch nicht *eine* gesättigte Säure dieser Abtheilung mit Bestimmtheit bekannt, zu den ungesättigten jedoch könnte, wie es scheint, die *Isodiglycoläthylensäure* $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ gehören, die beim Behandeln des gebromten Productes des Milchzuckers mit Silberoxyd oder Alkalien erhalten ist (Barth und Hlasiwetz). Isodiglycoläthylensäure ist eine

krystallinische, nicht flüchtige zerfliessliche Masse, sie wirkt auf den polarisirten Lichtstrahl und giebt Salze von der Zusammensetzung $C_6H_9M'O_6$. Bei Einwirkung von Salpetersäure verwandelt sie sich in Schleimsäure, und mit geschmolzenem Aetzkali giebt sie Essig- und Oxalsäure.

Zu der vorliegenden Gruppe gehört ferner vielleicht die *Chinasäure* $C_7H_{12}O_6$, deren rationelle Formel, bei dieser Vor-

aussetzung, $\left. \begin{array}{l} H_4 \\ C_6H_7 \\ CO \\ H \end{array} \right\} O_4$ wäre. Diese Säure, welche Salze von

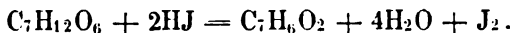
der Zusammensetzung $C_7H_{11}MO_6$ giebt, ist (als Calciumsalz) nicht nur in der Chinarinde, sondern auch im Kaffee und in den Heidelbeeren (*Vaccinium myrtillus*) gefunden worden. Chinasäure steht in naher Beziehung zu einigen aromatischen Substanzen und namentlich ist in derselben offenbar die Benzolgruppierung enthalten. Chinasäure krystallisirt in farblosen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Ihre Lösung dreht die Polarisations ebene links. Nach ihrem Verhalten zu einigen Reagentien weicht die Chinasäure bedeutend von vielen der oben beschriebenen vielatomigen Säuren ab. Beim Erwärmen schmilzt sie, verliert Wasser, und erstarrt alsdann zu einer amorphen durchsichtigen Masse. Wird diese letztere in Wasser gelöst, so giebt sie beim Krystallisiren den Körper $C_7H_{10}O_5$ (*Chinid*), der als Anhydrid der Chinasäure betrachtet werden kann. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt die Chinasäure und bildet Hydrochinon (vgl. § 147), Benzol, Phenol, Benzoësäure und verschiedene Gase. Bleihyperoxyd verwandelt sie, bei Einwirkung auf eine Lösung derselben, unter Abscheidung von Kohlensäure, in *Hydrochinon*:



Mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure giebt Chinasäure das gelbe, krystallinische, flüchtige *Chinon* $C_6H_4O_2$ und Ameisensäure:



Jodwasserstoff substituirt in der Chinasäure nicht die Alkoholwasserreste durch Wasserstoff, wie dies gewöhnlich bei den polyatomigen Säuren geschieht, sondern verwandelt sie in Benzoësäure:

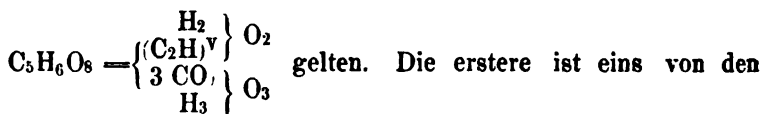
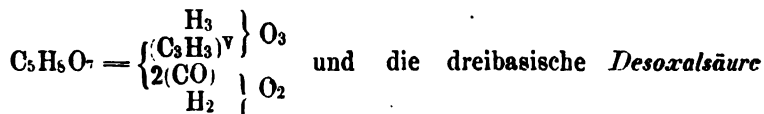


Mit Phosphorsuperchlorid liefert die Chinasäure Chlorbenzoesäurechlorid $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{COCl} \end{array} \right.$ und beim Schmelzen mit Aetzkali verwandelt sie sich in Carbohydrochinon- (Protocatechu-)säure (Graebe, vgl. § 190).

2. Fünfatomige mehrbasische Säuren.

Fünfatomige zwei- und dreibasische Säuren.

197. Als Repräsentanten der gesättigten Säuren von dieser Atomigkeit können nur die zweibasische *Aposorbinsäure*



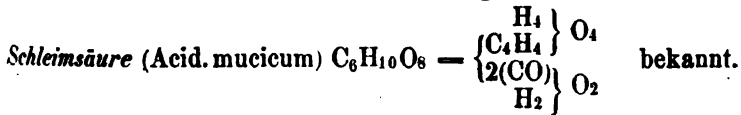
Oxydationsproducten eines zuckerartigen Körpers, des Sorbins, mit Salpetersäure (Dessaigues) und tritt als leicht löslicher krystallinischer Körper auf, die zweite bildet sich (in Form zusammengesetzter Aether) durch eine Reaction, deren Gang noch nicht hinreichend erklärt ist, und zwar bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die zusammengesetzten Aether der Oxalsäure. Da hier die Desoxalsäure sowohl aus dem Oxalsäureäthyläther (Löwig), wie auch aus dem Oxalsäureamyläther (Gerdemann) entsteht, so ist augenscheinlich, dass das Alkoholradical sich nicht an ihrer Bildung betheiliget, und dass sie sich nur auf Kosten des Radicals der Oxalsäure bildet. — Desoxalsäure ist eine an der Luft zerfliessliche krystallinische Masse; beim Erwärmen giebt sie, unter Verlust von Kohlensäure, die unwirksame Weinstein- oder Traubensäure (s. § 104).

Fünfatomige vierbasische und fünfatomige fünfbasische Säuren sind noch unbekannt.

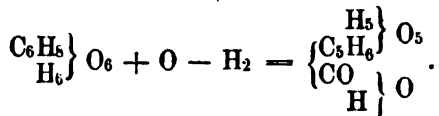
f. Sechsatomige Säuren oder Hexahydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale.

Sechsatomige Säuren.

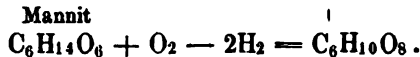
198. Von den gesättigten Repräsentanten dieser Gruppe sind die unter sich isomeren zweiatomigen *Zuckersäure* und



Ein dritter an diese sich anschliessender Körper ist vielleicht die *Mannitsäure* $C_6H_{12}O_7$, die sich ihrer empirischen Formel nach zum Mannit ebenso verhält, wie Essigsäure zum Aethylalkohol. Die Mannitsäure scheint jedoch zweibasisch zu sein (v. Gorup-Besanez), während sie nach ihrer Entstehungsweise aus Mannit (durch Oxydiren seiner Lösung an der Luft mittelst Platinschwarzes) sechsatomig-einbasisch sein müsste:

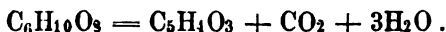


Schleim- und Zuckersäure verhalten sich ihrer Zusammensetzung nach zum Mannit gerade so, wie z. B. Bernsteinsäure zum Butylglycol:



Diese beiden, schon von Scheele entdeckten Säuren erhält man, wenn man zuckerartige oder einige andere diesen verwandte Körper vorsichtig mit Salpetersäure oxydirt. Hierbei geben einige Körper (Rohrzucker, Glukose, Mannit) nur Zuckersäure, andere (Milchzucker, Galactose, Dulcit, arabisches Gummi, Traganth) Schleimsäure, entweder allein oder mit Zuckersäure zusammen. In ihren Eigenschaften unterscheiden sich diese beiden Säuren scharf von einander. *Zuckersäure* ist ein amorpher Körper, der an feuchter Luft zerfließt. Die aus Rohrzucker bereitete dreht die Polarisationsebene rechts. Sie wird sehr leicht oxydirt; mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure giebt sie Ameisensäure, mit Salpetersäure rechte

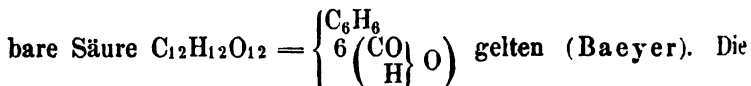
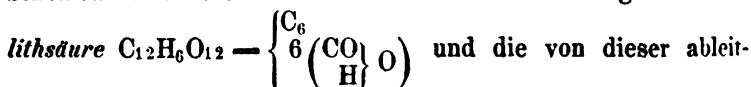
Weinsteinsäure (Liebig) und endlich Oxalsäure. Alkalien zersetzen sie beim Erwärmen in Essig- und Oxalsäure. — *Schleimsäure* stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar; sie ist in kaltem Wasser fast gar nicht und in heissem schwer löslich. Beim Oxydiren giebt sie, wie die Zuckersäure, Ameisen- oder Weinsteinsäure (die unwirksame Varietät oder vielleicht auch Traubensäure) und Oxalsäure. Beim Erwärmen schmilzt die Schleimsäure und bildet die Pyroschleimsäure (s. § 181):



Wird sie in Lösung anhaltend erwärmt, so soll sie, wenn die Beobachtungen Malaguti's richtig sind, in eine isomere Modification, die *Paraschleimsäure*, übergehen.

Jodwasserstoffsäure verwandelt die Schleimsäure in die zweiatomige zweibasische Adipinsäure (s. § 186) $C_6H_{10}O_4$ (Crum-Brown). Die Sechsatomigkeit der Schleimsäure spricht sich am klarsten bei Einwirkung von Chloracetyl auf ihren zusammengesetzten Aethyläther $C_6H_5(C_2H_5)_2O_3$ aus, in welchem vier Atome des alkoholischen Hydratwasserstoffs hierbei durch Acetyl substituiert werden (Verigo).

Als die einzigen jetzt bekannten sechsatomigen sechsbasischen Säuren müssen nach den neuesten Untersuchungen die *Mellithsäure* $C_{12}H_6O_{12}$ —



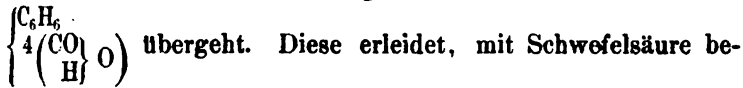
Gruppierung C_6 ist in der Mellithsäure aller Wahrscheinlichkeit nach dieselbe, wie im Benzol. Dieser letztere Kohlenwasserstoff entsteht in der That, wenn Mellithsäure mit Kalk erhitzt wird:



Ausserdem kann Mellithsäure allnällig in Benzoësäure übergeführt werden. Behandelt man dieselbe mit Natriumalgam, so wird die sechsbasische Säure $C_{12}H_{12}O_{12} = C_{12}H_6O_{12} + H_2$ gebildet. Diese letztere liefert unter dem Einflusse von Schwefel-



welche ferner mit Natriumamalgam in die vierbasische Säure



übergeht. Diese erleidet, mit Schwefelsäure behandelt, eine ähnliche Verwandlung, wie die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_9$, und fährt man mit der Reduction und Behandlung mit Schwefelsäure fort, so erhält man zuletzt Benzoësäure. — Mellithsäure ist noch nicht künstlich erhalten worden. Ihr Aluminiumsalz stellt das seltene Mineral *Mellit* (*Honigstein*) dar. Mellithsäure ist weiss, krystallinisch, in Wasser leicht löslich.

Die Quantität der in den bis jetzt bekannten Säuren enthaltenen Wasserreste übersteigt, wie in den Alkoholen, nicht die Zahl sechs. Diese Zahl ist somit einstweilen die höchste bekannte Grenze für die Atomigkeit von Säuren und Alkoholen, wie für die Basicität der ersteren.

Allgemeine Bemerkungen über die empirische Zusammensetzung der Säuren.

199. Die empirischen Formeln der Säuren von gleichem Sättigungsgrade und Kohlenstoffgehalte ändern sich, wie aus allem oben Gesagten zu ersehen ist, regelmässig (vgl. § 74) nach Atomigkeit und Basicität. Beide Veränderungen stehen in einem bestimmten Zusammenhange.

Nimmt die Atomigkeit, bei gleichbleibender Basicität, um Eins zu, so wird hierdurch bei den Säuren, wie auch bei den Alkoholen, eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes in der empirischen Formel um ein Atom bedingt, während der Wasserstoffgehalt derselbe bleibt. Ein solches Verhältniss besteht z. B. zwischen den Säuren:

	Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Milchsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	Glycerinsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$
	Bernsteinsäure oder $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	Aepfelsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	Weinsteinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

Eine Erhöhung der Basicität um Eins, ohne Aenderung der Atomigkeit, ist im Allgemeinen von einer Zunahme des Sauerstoffgehaltes und einer Abnahme des Wasserstoffgehaltes um zwei Atome begleitet. Als Beispiele können dienen:

396 II. Verbindungen des Kohlenstoffs mit bivalenten Elementen.

Capronsäure (einbasische)	Adipinsäure (zweibasische)	Carballylsäure (dreibasische)
$C_6H_{12}O_2$	$C_6H_{10}O_4$	$C_6H_8O_6$

Bei Veränderung der Atomigkeit und Basicität zugleich treten natürlich beide Veränderungen der empirischen Zusammensetzung gleichzeitig auf.

Auch für Säuren, deren Kohlenstoffgehalt verschieden ist, finden gewisse ähnliche Beziehungen statt.

In Säuren von gleicher Atomigkeit, welche Kohlenwasserstoffgruppen von einer und derselben empirischen Zusammensetzung enthalten, wächst mit Zunahme der Basicität sowohl der Kohlenstoff- als auch der Sauerstoffgehalt. Beide nehmen auch dann zu, und zwar der Sauerstoffgehalt rascher (um zwei Atome) als der Kohlenstoff, wenn der Kohlenstoffgehalt in der Kohlenwasserstoffgruppe derselbe bleibt und die Basicität der Säure wächst, d. h. wenn der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffgruppe durch die Gruppe $\left[\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right] \text{O}$ substituiert wird, während die Zahl der alkoholischen Hydroxyle, im Falle solche vorhanden waren, sich nicht ändert. Der Wasserstoffgehalt der Säuren bleibt dabei stets derselbe. Das erstere dieser beiden Verhältnisse besteht z. B. für

Milchsäure	und	Bernsteinsäure
$C_3H_6O_3$		$C_4H_6O_4$

und das zweite findet statt bei

Buttersäure	Pyroweinsteinsäure	Carballylsäure
$C_4H_8O_2$	$C_5H_8O_4$	$C_6H_8O_6$

oder auch bei

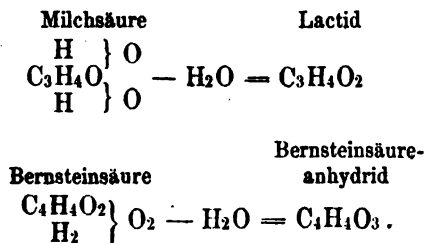
Oxybuttersäure	Oxypyroweinsäure	Citronensäure
$C_4H_6O_3$	$C_5H_6O_5$	$C_6H_6O_7$

Mit einem Wort, die Säuren können nach ihren empirischen Formeln Reihen bilden, in deren Gliedern gewisse elementare Bestandtheile in gleicher Atomzahl auftreten, während die Zahl der Atome anderer Bestandtheile sich regelmässig (übereinstimmend mit einer allmäligen bestimmten Veränderung in chemischen Eigenschaften) ändert. Zieht man nun zugleich die ungesättigten Säuren in Betracht, so tritt, ausser ähnlichen Beziehungen, auch noch die Möglichkeit von Metamerie- und Polymeriefällen ein (s. §§ 42, 43 und 44).

In der That sind z. B. Malein- und Fumarsäure $C_4H_4O_4$ der Aconitsäure $C_6H_6O_6$ polymer. — Allen diesen polymer wird auch die Säure $C_2H_2O_2$ (wenn eine solche existirt) sein, die das niedrigste Homolog der Acrylsäure vorstellt. — Metamer können einige ungesättigte Säuren mit gesättigten sein; z. B. die dreiatomige einbasische (noch nicht entdeckte) Säure $C_3H_4O_4$, die sich zur Glycerinsäure ebenso verhielte, wie die Acrylsäure zur Propionsäure, wäre mit der Malonsäure metamer u. s. w.

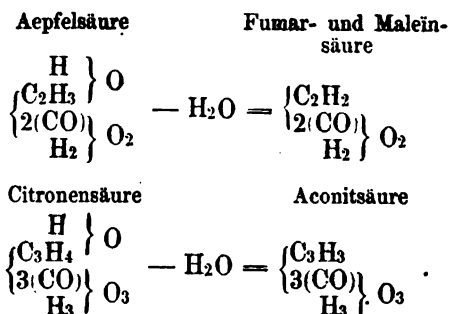
Allgemeine Bemerkungen über die Verwandlungen einer Säure in eine andere.

200. Aus der speciellen Beschreibung der einzelnen Säuren geht hervor, dass viele der vielatomigen vielbasischen Säuren bei Einwirkung erhöhter Temperatur, oder bestimmter Reagentien, oder beider zusammen, Zersetzungen unterliegen und neue Säuren von geringerer Atomigkeit und Basicität bilden können. Die Regelmässigkeit dieser Verwandlungen stimmt mit den soeben besprochenen Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung überein. So scheidet sich im Allgemeinen beim Erwärmen aus vielatomigen vielbasischen Säuren entweder Wasser oder Kohlensäure, häufig auch anfangs das erstere, später die letztere aus. Wenn an der Bildung des sich ausscheidenden Wassers die Säurewasserreste Theil nahmen, so vermindert sich die Basicität, scheiden sich aber diese Reste alle aus, so entsteht ein nicht saurer Körper von demselben Sättigungsgrade, wie die ursprüngliche Säure; das ist das vollkommene Anhydrid der Säure:

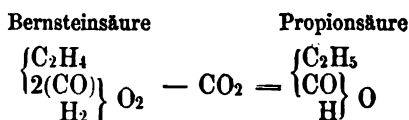


Ein anderer Fall, der dem ersteren zu gleichen scheint, seiner eigentlichen Bedeutung nach aber ganz und gar von ihm verschieden ist, findet statt, wenn die Wasserausscheidung auf Kosten der Alkoholwasserreste und des radicalen Wasser-

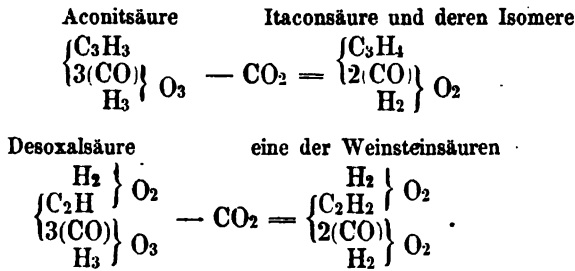
stoffs *) geschah, während die Säurewasserreste unberührt blieben. Eine gesättigte Säure giebt auf diese Weise eine ungesättigte zwar von geringerer Atomigkeit, jedoch von derselben Basicität, wie sie selbst war. Z. B.



Die Ausscheidung von Kohlensäure geschieht stets auf Kosten des oxydirten Kohlenstoffs. Den Verlust von Gruppen $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ bedingend, führt sie stets zu einer Verringerung der Basicität, proportional der Quantität der ausgeschiedenen Kohlensäure. Der Wasserstoff der Gruppe $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ vereinigt sich hier mit der Kohlenwasserstoffgruppe und sättigt die Affinität, welche die Gruppe $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ gebunden hielt. Der Sättigungsgrad der Säure bleibt hierbei unverändert. Eine solche Umwandlung wird häufig durch Alkalien begünstigt. Z. B.



*) Die Fähigkeit einer Kohlenwasserstoffgruppe, ihren Wasserstoff abzugeben, wird ohne Zweifel durch ihre Structur bedingt. Man könnte glauben, dass diese letztere der chemischen Structur der Radicale derjenigen Pseudoalkohole analog sei, die besonders leicht in Wasser und einen Kohlenwasserstoff zerfallen, wie dies z. B. mit dem *Amylenhydrat* (s. § 136) geschieht. Wahrscheinlich existiren Isomere der Aepfelsäure, Citronensäure u. a., die sich leichter nach einer anderen Richtung hin verwandeln, gerade so, wie es Alkohole giebt, die mit dem Amylenhydrat isomer sind und weniger leicht in Wasser und Amylen zerfallen.



Zuweilen geschieht eine Umwandlung mit Abscheidung von Wasser oder Kohlensäure bei Mitwirkung einer Oxydation, d. h. des von Aussen herzukommenden Sauerstoffs. In einem solchen Falle unterscheidet sich die entstandene Säure von der ursprünglichen durch eine geringere Differenz an Sauerstoff, als diejenigen, welche bei ähnlichen Umwandlungen, die aber ohne Mitwirkung oxydirender Substanzen vor sich gehen, entstehen.

Endlich findet eine allmälige Verringerung der Atomigkeit, mit Beibehaltung der Basicität, mit besonderer Leichtigkeit (wie dies viele der oben beschriebenen Fälle beweisen) bei Einwirkung von Jodwasserstoff statt.

Vielen dieser allgemeinen Umwandlungen, die sich überhaupt durch Verlust elementarer Atome im Molecul auszeichnen, entsprechen entgegengesetzte, synthetische Umwandlungen, wobei die Anzahl der Atome im Molecul wächst; solche sind die oben beschriebenen Uebergänge von Essig- und Propionsäure zu Malon- und Bernsteinsäure, oder von ebendenselben Säuren zu Glycolsäure und Milchsäure u. s. f.

Die unvollständige Analogie in den Umwandlungen, die an scheinbar analogen Säuren auftritt, lässt sich wahrscheinlich, ebenso wie in anderen Gruppen von Körpern, dadurch erklären, dass für jede Säure verschiedene isomere Modificationen bestehen können, die noch grössten Theils unbekannt, und die nicht immer wirklich analog sind, nicht immer einander ihrer chemischen Structur nach entsprechen.

Fünfte Gruppe.

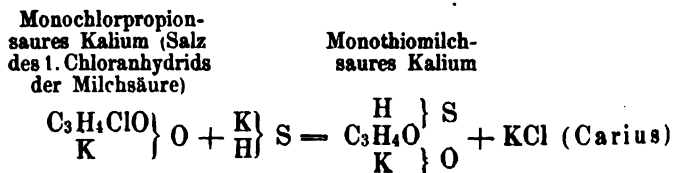
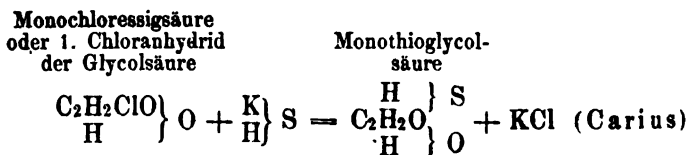
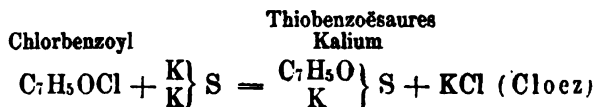
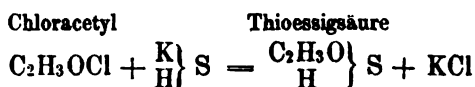
Thiosäuren oder Sulphydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale.

Allgemeine Charakteristik. Entstehungsweisen.

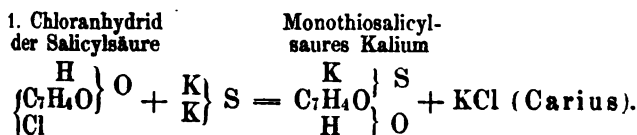
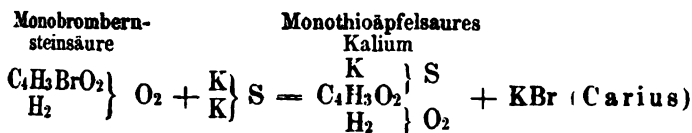
201. Die Thiosäuren verhalten sich zu den Säuren ebenso, wie die Mercaptane zu den Alkoholen, und in der That besteht zwischen den Thiosäuren und Mercaptanen eine Analogie, die sich in den meisten ihrer Entstehungsweisen und Umwandlungen kund giebt. Aus der Gruppe der Thiosäuren sind übrigens noch sehr wenige erforscht.

Nach den bis jetzt angestellten Beobachtungen zu urtheilen, können die Thiosäuren ziemlich allgemein durch doppelte Zersetzungen der entsprechenden Haloidanhydride mit Kaliumsulfhydrat oder Schwefelkalium erhalten werden.

Auf diese Weise sind Thiosäuren in folgenden Reactionen erhalten worden:

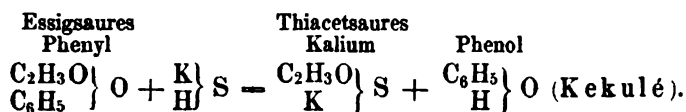


5. Thiosäuren oder Sulfhydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale. 401



Auf ähnliche Weise können, bei Anwendung vollkommener Haloidanhydride, ohne Zweifel auch vollkommene Sulfhydrate, d. h. solche Analoge der Säuren, in denen sich keine Wasserreste, sondern nur Reste (HS) vorfinden, erhalten werden.

Ein zusammengesetzter Aether, welcher mit Kaliumsulfhydrat eine doppelte Zersetzung eingeht, kann zuweilen auch zur Bildung von Thiosäure dienen:

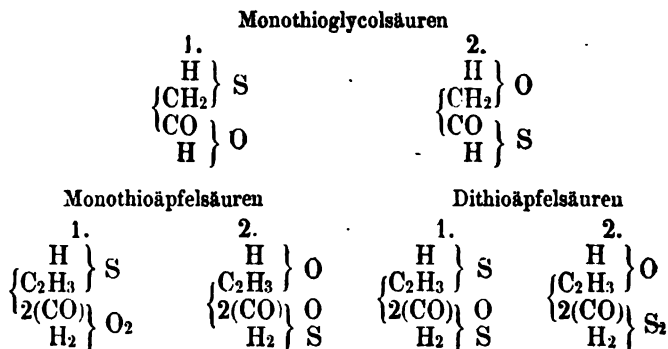


Durch einen Reductionsprocess, der an die Entstehung der Mercaptane erinnert, ist Thioessigsäure bei Einwirkung nascenten Wasserstoffs auf das Chloranhydrid der sogenannten Sulfoessigsäure erhalten worden.

Ausserdem können einige Thiosäuren aus den entsprechenden Sauerstoffsäuren, bei Einwirkung von Phosphorsulfür oder Phosphorsupersulfid, erhalten werden, indem dabei der Sauerstoff des Hydroxyls direct durch Schwefel substituirt wird. — Auf diese Weise sind eben Thioessig- (Kekulé) und Thiobuttersäure (Ulrich) bereitet worden, während Thioameisensäure bei Einwirkung von Phosphorsupersulfür oder -sulfid nicht entsteht (Hurst), und bis jetzt überhaupt noch unbekannt ist.

Es versteht sich von selbst, dass über die bei Thiosäuren theoretisch-möglichen Isomeriefälle im Allgemeinen dasselbe gesagt werden kann, was oben bezüglich der Isomerie der Säuren gesagt worden; ausserdem sind hier aber noch besondere Isomeriefälle derjenigen unvollkommenen Sulfhydrate (Thiosäuren, die noch Wasserreste enthalten) denkbar, welche Säuren, deren

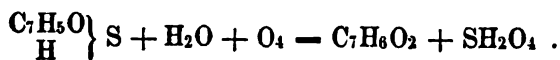
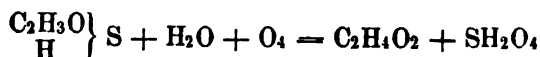
Basicität kleiner ist, als ihre Atomigkeit, entsprechen. In der That bieten die Derivate dieser letzteren solche Isomeriefälle dar, die dadurch bedingt werden, dass die Wasserreste bindenden, Affinitätseinheiten des Radicals ungleichartig sind, und theils oxydirten, theils hydrogenisirten Kohlenstoffatomen zukommen (vgl. §§ 178 und 191). Dieselbe Ursache kann offenbar auch eine Isomerie der Thiosäuren zur Folge haben. Für Glycolsäure z. B. sind zwei, und für irgend eine Varietät der Aepfelsäure mit bestimmter Structur der Gruppe C_2H_3 vier verschiedene Fälle einer unvollkommenen Substitution des Hydratsauerstoffs durch Schwefel theoretisch möglich:



Von den physikalischen Eigenschaften der bis jetzt bekannten Thiosäuren lässt sich kaum etwas Allgemeines sagen: *Thioessigsäure* ist eine Flüssigkeit, die nach Essig und Schwefelwasserstoff riecht, bei 90° siedet und in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist; *Thiobuttersäure* ist ebenfalls flüssig; *Thiobenzoësäure*, sowie auch *Monothiomilchsäure*, ist starr und krystallisationsfähig, und *Monothioglycol-* und *Monothiosalicylsäure* erscheinen als amorphe Substanzen.

Von den bis jetzt erforschten chemischen Umwandlungen der Thiosäuren verdient besonders erwähnt zu werden, dass nur einige von ihnen, und zwar nur die unvollkommenen Sulphydrate, sowie die Mercaptane durch Addition von drei Atomen Sauerstoff auf jedes Atom Schwefel oxydirt werden können. — Monothioglycolsäure $C_2H_4SO_2$ giebt auf diese Weise die sogenannte *Sulfoessigsäure* $C_2H_4SO_5$ ($= C_2H_4 \begin{cases} SO_2(HO) \\ CO(HO) \end{cases} = C_2H_4O_2 + SO_3$), einen Körper, der auch bei Einwirkung von Schwefel-

säureanhydrid auf Essigsäure erhalten werden kann; Monothio-
milchsäure bildet beim Oxydiren *Sulfopropionsäure*. Zugleich
haben sich die einatomigen Sulphydrate der Kohlenwasser-
sauerstoffradicale, Thioessig- und Thiobenzoësäure, wenig-
stens unter gewöhnlichen Bedingungen, zu einer entsprechenden
Umwandlung durch Oxydation als unfähig herausgestellt: beide
treten unter oxydirenden Einflüssen mit Wasser in Reaction
und bilden neben Schwefelsäure entweder Essig- oder Benzoë-
säure:



Diese Umwandlungsweise begränzt ziemlich scharf die
Analogie zwischen einatomigen Thiosäuren und ebensolchen
Mercaptanen.

Sechste Gruppe.

Haloïd- und Nitroderivate der Säuren.

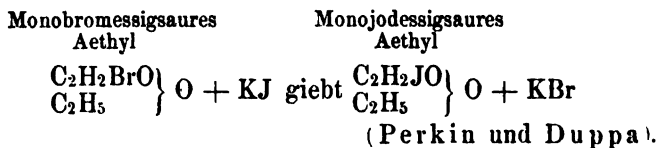
Entstehungsweisen der Haloïdderivate der Säuren.

202. Das Molecul der Säuren, nicht nur der überhaupt
zu Substitutionen geneigten gesättigten, sondern auch der un-
gesättigten, erscheint gewöhnlich in seinem Verhalten gegen
Haloïde beständiger, als das Molecul der (primären) Alkohole.
Die meisten Säuren nähern sich hierin den Kohlenwasser-
stoffen und können Haloïdderivate durch directe Substitution
bilden, wie dies auch bei den Kohlenwasserstoffen der Fall
ist. Andererseits treten hier auch diejenigen indirecten Bil-
dungsweisen der Haloïdderivate auf, die schon bei den Alko-
holen erwähnt wurden.

Chlor, wenn es unter Mitwirkung von Licht oder erhöhter
Temperatur, und besonders in Gegenwart von Jod auf Säuren
reagirt, substituirt den Wasserstoff in diesen letzteren gerade
so, wie in den Hydrocarburen. — Brom substituirt ihn beim
Erwärmen ebenfalls. Die Quantität des substituirtten Wasser-

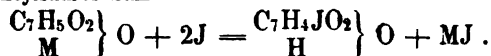
stoffs wird durch die relativen Mengen der reagirenden Substanzen, durch die Energie und Dauer des Einwirkens bedingt. So entstehen z. B. *Monochloressigsäure* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, *Dichloressigsäure* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{HCl}_2\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ und *Trichloressigsäure* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, oder *Monobrombernsteinsäure* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ und *Dibrombernsteinsäure* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$, sowie auch *Bromessigsäure*, *Brombuttersäure*, *Brombenzoësäure* u. a.

Da bei diesen Reactionen der Wasserstoff als Haloïdwasserstoffsäure ausgeschieden wird, und Jodwasserstoffsäure die Fähigkeit besitzt, wenn sie auf Jodderivate einwirkt, freies Jod zu eliminiren und es durch Wasserstoff zu substituiren (§§ 119 und 166), so ist einleuchtend, dass Jodderivate nicht, wie Chlor- und Bromderivate, bei der Einwirkung des freien Haloïds entstehen können. Sie werden jedoch durch besondere Reactionen erhalten; z. B.



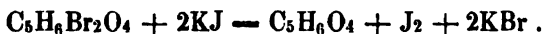
Jod kann übrigens auch den Wasserstoff der Säuren direct substituiren, wenn diesem die Möglichkeit geboten ist, sich in einer anderen, als in der Form von Jodwasserstoff zu eliminiren. Ein solcher Fall tritt z. B. ein bei der Bildung der Jodbenzoësäure durch Einwirkung von Jodsäure auf Benzoësäure (Peltzer), der Jodsalicylsäuren durch Einwirkung von Jod und Jodsäure (Kekulé) oder von Jod und einem Alkali (Kolbe und Lautemann). — Das Jod tritt dann an Stelle des Wasserstoffs, welcher, indem er sich auf Kosten des Sauerstoffs der Jodsäure oxydirt, sich als Wasser ausscheidet. — Bei Mitwirkung eines Alkali wird die Reaction wahrscheinlich durch die Möglichkeit der Bildung von Jodsäure, oder vielleicht auch dadurch bedingt, dass hier das Haloïd eigentlich nicht auf die Säure, sondern auf ihr Salz wirkt, aus welchem das Haloïdderivat entstehen kann, ohne dass sich Haloïdwasserstoff ausscheidet:

Salicylsaures Salz



In der That besteht auch für Brom ein entsprechender Fall, wo das Haloid auf Salze einwirkt und eine Vertretung des Wasserstoffs im Molecul veranlasst (s. § 177).

Aus ungesättigten Säuren, die zur directen Vereinigung fähig sind, können durch Addition eines Moleculs Haloïd oder Haloïdwasserstoffsäure gesättigte oder dem Sättigungspuncte näher stehende Haloïdderivate entstehen. Es versteht sich von selbst, dass aus einer und derselben Säure im erstern Falle ein Derivat mit doppelt so grossem Haloïdgehalt entsteht, als im zweiten (vgl. §§ 174, 177, 187). — Recht interessant ist der Umstand, dass, obgleich Jodwasserstoffsäure, so gut wie Chlor- und Bromwasserstoffsäure in Verbindung tritt, sich freies Jod (in einigen Fällen wenigstens) doch anders verhält: es tritt z. B. mit der Itaconsäure nicht nur nicht in Verbindung, sondern die Verbindung dieser Säure mit Brom (*Itadibrompyroreinstensäure*) giebt, wenn sie auf Jodkalium einwirkt, Itaconsäure und freies Jod (Swarts):



Dieser Fall scheint darauf hinzuweisen, dass das Bestreben zur directen Vereinigung bei den ungesättigten Säuren geringer ist, als bei den ungesättigten Hydrocarburen, die, wie z. B. Aethylen, sich direct Jod aneignen können.

Auch die Bildung einiger unvollkommener Chloranhydride der Säuren muss zu den Entstehungsweisen der in Rede stehenden Haloïdderivate gerechnet werden. In der That können hier, wie bei den Alkoholen, die unvollkommenen Haloïdanhydride der Säuren höherer Atomigkeit als Haloïdderivate von Säuren niederer Atomigkeit erscheinen; z. B. diejenigen Chloranhydride der Glycol- und Milchsäure, in denen der Alkoholwasserrest durch ein Haloïd substituirt ist, stellen Monochloressigsäure und Monochlorpropionsäure vor, ein ähnliches Chloranhydrid der Salicylsäure wird eine der isomeren Modificationen von monochlorirter Benzoësäure sein u. s. w. Solche unvollkommene Chloranhydride können unter dem Einfluss von Wasser auf einige vollkommene Chloranhydride entstehen (vgl. § 178); bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf milchsaures

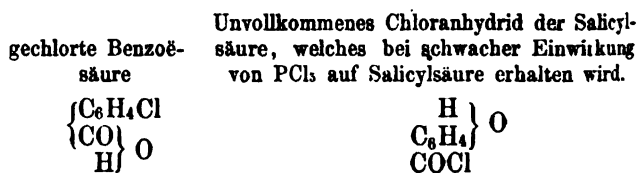
Calcium erhält man z. B. das Chloranhydrid $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl} \\ \text{COCl} \end{array} \right.$, welches

mit Wasser Alphachlorpropionsäure $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl} \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ giebt. Eben solche

unvollkommene Chloranhydride können bei Einwirkung einer Haloïdwasserstoffsäure auf vielatomige Säuren, deren Alkoholreste durch Haloïd substituirt werden (vgl. §§ 178 und 191), entstehen. Zuweilen kann bei der Einwirkung zuerst von Haloïdverbindungen des Phosphors, und dann von Wasser, ein Theil der Wasserreste in einer mehratomigen Säure durch Haloïd und ein anderer Theil durch Wasserstoff vertreten werden. Auf diese Weise entstehen z. B. aus Glycerinsäure eine besondere Jodpropionsäure (Beilstein) und Betachlorpropionsäure

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right.$, welche mit der soeben erwähnten, aus Milchsäure

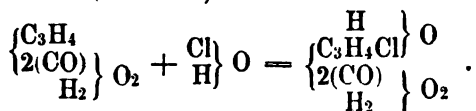
oder durch directe Einwirkung von Chlor auf Propionsäure entstehenden Alphachlorpropionsäure nur isomer und nicht identisch ist. — Unvollkommene Chloranhydride von der Zusammensetzung gechlorter Säuren können ausserdem auch dann entstehen, wenn Chlorphosphor nicht energisch genug auf einige Säuren reagirt; Salicylsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ giebt z. B. unter diesen Bedingungen den Körper $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$ von derselben empirischen Zusammensetzung, wie derjenige, welcher sich bei Einwirkung von Wasser auf das vollkommene Salicylsäureanhydrid bildet: dieser Körper besitzt jedoch keine sauren Eigenschaften, er enthält nur einen Alkoholwasserrest und darf nicht für gechlorte Säure gehalten werden:



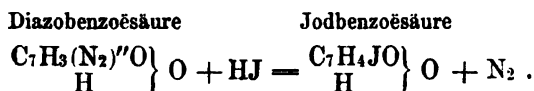
Dasselbe kann sich natürlich auch bei Säuren höherer Atomigkeit wiederholen.

Eine Entstehungsweise von Haloïdderivaten der Säuren,

bei der im Product die Zahl der Wasserreste zunimmt, ist die Addition von Unterchlorigsäure zu ungesättigten Säuren; Citraconsäure giebt z. B. mit Unterchlorigsäure (vgl. § 191) *Monochlorcitramalsäure* (Carius):



Eine eigenthümliche allgemeine Entstehungsweise von Haloïdderivaten der aromatischen Säuren bietet die Einwirkung von Haloïdwasserstoffsäuren auf Diazoderivate (Griess); z. B.:



Endlich können die substituirtten Derivate von aromatischen Säuren sich im Allgemeinen bei der Oxydation der substituirtten Derivate der Kohlenwasserstoffe bilden. Führt die Oxydation des Kohlenwasserstoffs selbst zur Bildung einer bestimmten Säure, so können gewöhnlich durch Oxydation von substituirtten Derivaten dieses Kohlenwasserstoffs die entsprechenden substituirtten Säuren erhalten werden, deren Structur je nach der Structur der oxydirten Substanz verschieden sein kann. Aus den isomeren substituirtten Kohlenwasserstoffderivaten werden auf diese Weise isomere substituirtte Säuren gebildet (Fittig, Beilstein).

Der Uebergang von Haloïdderivaten mit grösserem Haloïdgehalt zu Derivaten mit geringerem Haloïdgehalt ist der entsprechenden Reaction bei den Haloïdderivaten der Kohlenwasserstoffe analog: entweder ein Theil oder alles Haloïd kann bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff oder unter dem Einfluss von Jodwasserstoffsäure (s. oben) durch Wasserstoff substituirt werden; der Sättigungsgrad der Körper bleibt bei diesen Reactionen unverändert. Andererseits kann eine Abnahme des Haloïdgehalts zugleich mit dem Uebergang in Derivate von geringerer Sättigung stattfinden; einige Haloïdderivate der Säuren vertauschen zwar bei Einwirkung von Alkalien ihr Haloïd gegen Wasserreste, doch giebt es auch Fälle, wo die Haloïdderivate unter gewissen Bedingungen Haloïd und Wasserstoff verlieren. Ein solches Verhalten zeigen z. B. bei der

Einwirkung von Alkali die Varietäten der Brombuttersäure, die durch Addition von Brom zur Crotonsäure entstehen; sie geben namentlich dabei gebromte Crotonsäure, z. B.



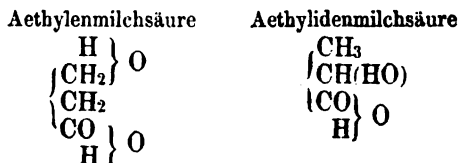
Isomerie der Haloïdderivate der Säuren. Ihre Eigenschaften und Umwandlungen.

203. Obgleich die Zahl der erforschten isomeren Haloïd-derivate der Säuren noch ziemlich gering ist, so weisen die bestehenden Thatsachen doch unzweifelhaft und mit der Theorie in vollkommener Uebereinstimmung darauf hin, dass hier Isomeriefälle zahlreicher sind, als bei den Säuren selbst. Die Ursache dieser Erscheinung ist offenbar dieselbe, wie bei der Isomerie der Haloïdderivate der Hydrocarbüre (s. § 120). Die

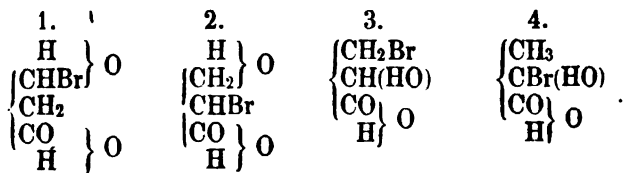
Propionsäure $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ z. B. hat keine Isomere, Monojod- oder

Monochlorpropionsäuren muss es jedoch offenbar, wie oben erwähnt, zwei geben.

Auf ähnliche Weise sind für die beiden Milchsäuren vier verschiedene Monohaloïdderivate denkbar, zwei für die Aethylen- und zwei für die Aethylidenmilchsäure:

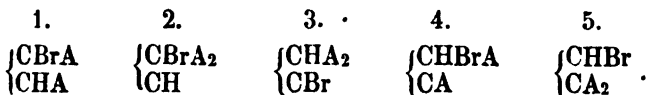


Monohaloïdderivate



Für die vier theoretisch-möglichen isomeren ungesättigten Säuren $C_4H_4O_4 = \left\{ \begin{matrix} C_2H_2 \\ 2(CO) \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ (vgl. § 187) erscheinen ferner

fünf Isomere $C_4H_5BrO_4 = C_2HBrA_2$ (wo $A = CO, HO$) theoretisch-möglich, deren chemische Structur durch folgende Formeln versinnlicht werden kann:



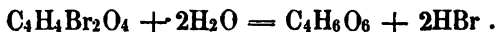
Auch ist einleuchtend, dass gewisse Isomere, bei Substitution des Haloids durch Wasserstoff (bei Umbildung zur normalen Säure), identische Producte geben müssen (vgl. § 182). Das schlagendste Beispiel eines solchen Verhaltens bieten die drei jetzt thatsächlich bekannten isomeren *monochlorirten Benzoesäuren* (Beilstein und Schlun).

Die Bildung verschiedener Isomere der Haloïdsäuren ist zuweilen (wie es aus den oben angeführten Beispielen ersichtlich) ganz abweichend, zuweilen können sie aber auch ganz analog sein. Ein Beispiel der letzteren Art bildet die Vereinigung der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure (s. § 187) mit Haloïdwasserstoffsäuren oder mit den Haloïden selbst; mit Brom geben sie z. B. unter sich isomere *Itadibrompyroweinstein-, Citradibrompyroweinstein- und Mesadibrompyroweinsteinsäure* (Kekulé).

Was die physikalischen Eigenschaften der Haloïdderivate der Säuren anbelangt, so kann bemerkt werden, dass sie im Vergleich mit den entsprechenden normalen Säuren grössten Theils weniger flüchtig und weniger löslich sind. Alle Haloïdderivate der Essigsäure z. B. sind krystallinische Substanzen; der Siedepunct der Chloressigsäure ist nahezu 200° ; die Haloïdderivate der Benzoesäure sind sehr schwer löslich u. s. w.

Der chemische Character der Säuren tritt mit der Substitution ihres Wasserstoffs durch Haloïd schroffer hervor: mit Zunahme des Haloïdgehalts werden sie saurer und (wie die Derivate der Essigsäure) sogar auch ätzender. Die Haloïdderivate der Säuren zeigen im Allgemeinen in ihrem chemischen Verhalten eine grosse Analogie mit den entsprechenden Säuren, das in ihnen enthaltene Haloïd befähigt sie aber gewöhnlich zu neuen interessanten Umwandlungen. Indem die Haloïdderivate der Säuren ihr Haloïd gegen Wasser- oder Ammoniakreste austauschen, oder dasselbe nebst einer entsprechenden Menge Wasserstoff ganz und gar verlieren, bieten sie ein Mittel zur

Gewinnung neuer Derivate (vgl. § 179 u. f.). — Die Richtung der Reaction kann für eine und dieselbe Haloïdsäure durch die Natur der Substanz, unter deren Einfluss sie vor sich geht, bedingt werden. So z. B. giebt die Dibrombernsteinsäure beim Erwärmen mit Natron *Monobromäpfelsäure*, beim Erwärmen mit Baryt *Monobrommaleinsäure*, und beim Erwärmen mit Kalk oder Silberoxyd eine Varietät der *Weinsteinsäure* (Kekulé):



Nach Analogien zu urtheilen, lässt sich unter gewissen Bedingungen für die Brombernsteinsäure noch folgende Umwandlung erwarten:



Haloïdderivate von bedeutendem Haloïdgehalt äussern auch zuweilen eine Neigung zum gänzlichen Zerfallen; einen solchen Fall bietet z. B. die Zersetzung von Dichloressigsäure, bei Einwirkung von Silberoxyd, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, wobei ein Theil des Silbers reducirt wird und ein anderer sich mit Chlor vereinigt; oder auch das Zerfallen der Citradibrompyroweinsteinsäure, beim Kochen mit Alkalien, in Monobromcrotonsäure, Kohlensäure und Bromwasserstoff:



Verschiedene isomere Varietäten der Haloïdsäuren unterscheiden sich gewöhnlich nicht nur durch ihre physikalischen Eigenschaften, sondern auch durch ihr chemisches Verhalten: entweder durch verschiedenen Beständigkeitsgrad, wie z. B. die Monojodpropionsäuren, oder durch die Fähigkeit, sich hauptsächlich nach dieser oder jener Richtung hin zu zersetzen.

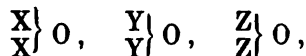
Endlich bleibt noch zu erwähnen übrig, dass für einige Säuren von einfacherer Zusammensetzung, wie z. B. für die Ameisensäure, zuweilen aber auch für ziemlich complicirte Säuren (z. B. Schleimsäure) Haloïdderivate, wie es scheint, nicht existiren können, oder wenigstens nicht direct erhalten werden; solche Säuren werden bei Einwirkung von Haloïden zerstört.

Nitroderivate der Säuren.

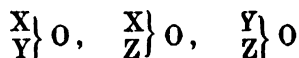
204. Nitroderivate der Säuren sind bis jetzt hauptsächlich durch directes Nitriren, und fast ausschliesslich aus aromatischen Säuren erhalten worden. Zwar bestehen einige Beispiele, wo die sogenannten Nitroproducte aus gesättigten Säuren erhalten wurden (Nitropropionsäure, Dinitroweinsteinsäure), doch ist es wahrscheinlicher, dass hier Körper entstehen, in denen die Gruppe NO_2 an Kohlenstoff durch ihre Sauerstoffaffinität gebunden ist, oder solche, wo diese Gruppe, (in vielatomigen Säuren) den Wasserstoff der Alkoholwasserreste substituirt. Die ersteren wären bei einer solchen Voraussetzung gemischte Anhydride der Salpetrigsäure und einer organischen Säure, die zweiten die der Salpetersäure und einer organischen Säure, d. h. sie wären Körper, in denen NO oder NO_2 mit dem Kohlenstoff des organischen Radicals vermittelt Sauerstoff verbunden erschiene. Was die Nitroderivate der aromatischen Säuren anbelangt, so entstehen diese Körper mit derselben Leichtigkeit, wie andere substituirte Derivate aromatischer Körper. Solche sind *Nitrobenzoë*-, *Dinitrobenzoë*-, *Nitrosalicyl*-, *Dinitrosalicylsäure* u. a. — Es ist selbstverständlich, dass an ihnen sich dieselben Isomeriefälle wiederholen können, die für die Haloïdderivate möglich waren. In physikalischer Hinsicht bieten die Nitroderivate der Säuren nichts Besonderes, in chemischer Beziehung jedoch sind sie durch ihre Umwandlungen interessant, die den Umwandlungen der Nitroderivate der Hydrocarbüre vollkommen analog sind (vgl. § 126) und neuen interessanten Körpern ihren Ursprung geben. Von der Nitrobenzoësäure kann man z. B. (durch reducirende Reactionen) zur Amidobenzoëssäure (vgl. §§ 175 und 182) und von dieser letztern (durch mehr oder weniger anhaltende Einwirkung von Untersalpetersäure in alkoholischer oder wässriger Lösung) zu den Derivaten der Diazobenzoë- oder zur Oxybenzoëssäure übergehen, oder wieder zur normalen (Benzoë-)Säure zurückkehren. Durch Natriumamalgam kann man andererseits aus Nitrobenzoëssäure *Azobenzoë*-, *Azoxybenzoë*- und *Hydrazobenzoëssäure* erhalten, die dasselbe Verhalten zeigen wie die Körper, welche durch analoge Reactionen aus den Nitroderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe erhalten werden.

Einheitliche Molecüle und Molecüle mit mittelbar verbundenen Atomen.

205. Alle Körper, welche oben beschrieben sind, erscheinen als *einheitliche* Molecüle: die Kohlenstoffatome sind in ihnen *unmittelbar* mit einander verbunden. Die Verschiedenartigkeit dieser Körper wird einerseits durch die Menge der im Molecül befindlichen Kohlenstoffatome und durch die Reihenfolge, in der diese Atome eins auf das andere einwirken, andererseits durch die verschiedene Natur und Menge der Atome anderer Elemente und durch die Art und Weise, wie diese direct an die Kohlenstoffatome gebunden sind, bedingt. Die oben beschriebenen Körper erschöpfen fast alle Fälle chemischer Structur solcher *einheitlicher* Molecüle, welche nur unmittelbar mit einander zusammenhängende Kohlenstoffatome enthalten. Die Verbindungen hingegen, von denen weiter unten die Rede sein wird, bestehen fast alle aus kohlenstoffhaltigen Gruppen, Radicalen, die nicht direct durch ihre Kohlenstoffaffinität, sondern durch polyvalente Atome anderer Elemente zu einem Molecül vereinigt sind. Die Art und Weise dieser Bindung verleiht ihnen hauptsächlich eine bestimmte Eigenthümlichkeit, diesen oder jenen chemischen Character. Der Leser wird in diesen Verbindungen stets ihm bereits bekannte Radicale wiederfinden, dieselben z. B., die er in der Zusammensetzung der Alkohole und Säuren u. s. w. antraf. Die Mannichfaltigkeit der nun zu beschreibenden Körper wird also direct im Zusammenhange mit der Verschiedenartigkeit der bereits beschriebenen stehen, und sich noch durch die Möglichkeit gemischter Fälle vergrößern. In der That können z. B. für die drei einatomigen Radicale X, Y, Z und ein Atom Sauerstoff nicht nur die Molecüle:



sondern auch die gemischten Fälle:



bestehen. Kennt man die verschiedenartigen Radicale (Reste der oben beschriebenen Molecüle) und die für eine gewisse Körpergruppe charakteristische Art und Weise ihrer indirecten Bindung zu neuen Molecülen, so ist es offenbar nicht schwer,

sich einen allgemeinen Begriff von allen Gliedern dieser Gruppe zu machen. Daher eben sollen in den weiter unten beschriebenen Gruppen von Körpern nicht alle Glieder mit zunehmender Complication und abnehmender Sättigung, sondern nur die charakteristischen Repräsentanten angeführt werden. Eine solche Darstellung wird besser dem Zwecke dieses Werkes entsprechen, dessen specieller Theil nicht zu einer genauen Aufzählung jeder Kohlenstoffverbindung im Einzelnen, sondern dazu bestimmt ist, mit scharfen Umrissen das ganze System dieser Verbindungen nebst ihren gegenseitigen Beziehungen zu schildern und die Basis zu zeigen, auf welche die neuesten theoretischen Anschauungen gegründet sind. — Jeder Körper der oben beschriebenen Gruppen erscheint als Repräsentant gewisser Radicale, die mit anderen Radicalen in mittelbare Verbindung treten können; um jeden dieser Körper lassen sich, wie um ein Centrum herum, verschiedene, das Radical derselben enthaltende Körper der unten beschriebenen Gruppen stellen, und wenn es, um mit der Mannichfaltigkeit der Radicale bekannt zu werden, nothwendig erschien, in den vorigen Gruppen auf jedes Glied der homologen oder isologen Reihen hinzuweisen, so wird ein solches Aufzählen unnöthig in den folgenden Gruppen, welche Substanzen enthalten, deren Reste keine selbständige, *einheitliche*, neue Radicale vorstellen.

Vollkommene Anhydride oder Oxyde einfacher Radicale.

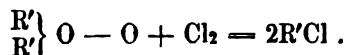
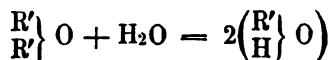
Oxyde der Kohlenwasserstoffgruppen im Allgemeinen.

206. Unter dem Namen Oxyde werden hier überhaupt Substanzen verstanden, welche Sauerstoff, durch seine beiden Affinitätseinheiten an Kohlenstoff gebunden, aber keine Wasserreste enthalten. In dieser letzteren Beziehung verdienen sie, im Gegensatz zu den Hydraten (Wasserreste enthaltenden Körpern), *Anhydride* genannt zu werden, eine Benennung, die auch in Thatsachen Bestätigung findet. In der That können sehr viele Anhydride aus Hydraten durch Wasserausscheidung entstehen, und umgekehrt sich in Hydrate verwandeln, wenn sie sich mit Wasser vereinigen, oder mit diesem in doppelte Zersetzung treten. Gewöhnlich scheidet sich als Wasser die Hälfte

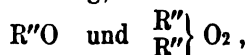
der Wasserreste nebst dem Wasserstoff der anderen Hälfte Wasserreste aus, während der Sauerstoff dieser letzteren mit dem Kohlenstoff verbunden bleibt. Dies geschieht z. B. bei Bildung von Lactid aus Milchsäure, von Bernsteinsäureanhydrid aus Bernsteinsäure (s. §§ 180 und 200), von Maleinsäureanhydrid aus Malein- und Fumarsäure (s. § 187) u. s. w. Der Sättigungsgrad des Molecüls bleibt hierbei natürlich unverändert. Die Anzahl der im Anhydrid zurückbleibenden Sauerstoffatome hängt offenbar von der Anzahl Hydroxyle ab, die im Hydrat enthalten waren, oder, was dasselbe ist, von der Atomigkeit derjenigen Radicale, mit denen sich der von Hydroxylen zurückbleibende Sauerstoff verbindet. Waren die Radicale einatomig, so ist nur *ein* Fall möglich:



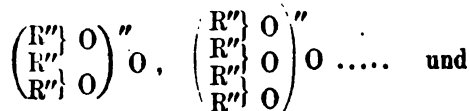
Die Radicale R' sind hier nur vermittelt des Sauerstoffatoms mit einander verbunden, und beim Uebergang einer solchen Verbindung in das Hydrat oder in ein Haloidderivat, z. B. in R'Cl, bilden sich aus *einem* Molecül Anhydrid zwei Molecüle dieser letzteren Substanzen, weil hierbei die bindende Wirkung des Sauerstoffatoms aufhört:



Sind die Radicale zweiatomig, so sind zwei Fälle möglich:



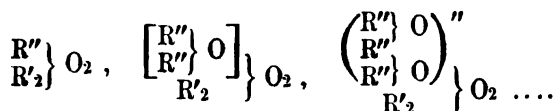
und ausserdem können auch noch folgende Fälle eintreten:



allgemein $(R''_n O_{n-1})'' O$.

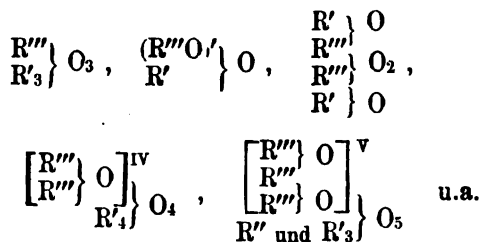
Diejenigen dieser Molecüle, in welchen die kohlenstoffhaltigen Radicale in Folge des bindenden Einflusses von Sauerstoffatomen angehäuft sind, müssen ebenfalls bei Entfernung dieser Atome zerfallen.

Für ein ein- und ein zweiatomiges Radical zusammen erhält man die Fälle:



allgemein: $\left(\begin{matrix} R''_n \\ R'_2 \\ O_{n-1} \end{matrix} \right) \left. \right\} O_2$ u. s. w.

Dreiatomige Radicale unter sich sollen das Molecul $\left. \begin{matrix} R'''O \\ R'''O \end{matrix} \right\} O$ oder das mit dem erstern metamere Molecul $\left. \begin{matrix} R''' \\ R''' \end{matrix} \right\} O_3$ geben können, mit ein- und zweiatomigen Radicalen jedoch können für sie noch viele andere Anhydride entstehen:



Merkwürdig ist jedoch, dass Anhydride, die aus zwei *vieltatomigen*, durch eine entsprechende Anzahl Sauerstoffatome verbundenen Radicalen von gleicher Atomigkeit im Allgemeinen ziemlich selten sind, und nicht so leicht entstehen, wie man es, gestützt auf die herrschenden theoretischen Anschauungen, erwarten sollte (vgl. § 142).

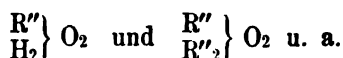
Es ist einleuchtend, dass für vier- und mehratomige Radicale die Zahl der Anhydride noch grösser und die möglichen Fälle ungemein mannichfaltig sein müssen. Zieht man nun noch in Betracht, dass die Radicale R' , R'' , R''' u. a. in allen diesen Moleculen ihrerseits sehr verschiedenartig sein können, indem sie sich entweder durch die Natur der Elemente, aus denen sie bestehen, oder durch die Zahl der in ihnen enthaltenen elementaren Atome, oder durch den Grad ihrer Sättigung, oder, bei gleicher empirischer Zusammensetzung, durch ihre chemische Structur unterscheiden, so sieht man leicht ein, wie gross die Zahl der verschiedenen Oxyde sein muss, ungeachtet der Einfachheit der Gesetze, durch welche ihre Bildung bedingt wird.

Beim Vergleich der Anhydride mit denjenigen Hydraten, deren Radicale in jenen enthalten sind, kann man die ersteren

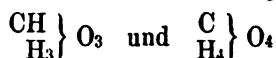
im Allgemeinen als Substitutionsproducte der letzteren betrachten, in denen der Wasserstoff der Wasserreste substituirt ist. Ein solches Verhältniss findet z. B. statt zwischen



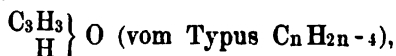
oder zwischen



Dieser Anschauungsweise entsprechen in vielen Fällen auch wirklich Thatsachen: factisch lassen sich Anhydride durch Substitution des Hydratwasserstoffs in den Hydraten darstellen, und umgekehrt gelingt es zuweilen, durch eine entgegengesetzte Substitutionsreaction von Anhydriden zu Hydraten überzugehen. Auf diese Weise kann man nicht nur, wenn man das Hydrat kennt, verschiedene Anhydride vorausbestimmen, sondern auch ein Anhydrid als Bild eines bestimmten Hydrats betrachten, welches weder bekannt, noch für sich existenzfähig sein mag. Einige Anhydride werden in der That, von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet, besonders interessant. Z. B. die einfachsten gesättigten drei- und vieratomigen Alkohole



sind nicht bekannt; unbekannt ist auch der ungesättigte einatomige Alkohol



doch sind Anhydride bekannt, die diesen Formeln entsprechen und an Stelle des Hydratwasserstoffs einatomige gesättigte Alkoholradicale enthalten.

Siebente Gruppe.

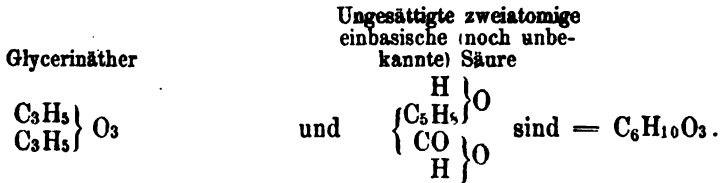
Anhydride der Alkohole oder Oxyde der Alkoholradicale.

Anhydride der Alkohole. Isomerie und Metamerie derselben.

207. Die Oxyde der Alkoholradicale werden im Allgemeinen *Aether* der Alkohole genannt, und wenn ihr Molecül

kein einheitliches ist, d. h. mittelst Sauerstoff mit einander verbundene Radicale enthält, so unterscheidet man Aether im engeren Sinne oder *einfache Aether*, in denen diese Radicale identisch sind, und *gemischte Aether*, insofern sie von verschiedenen Alkoholen abstammen. Isomere Radicale werden natürlich auch isomere Aether geben, und die Zahl der isomeren Aether wird sogar noch grösser sein, als die Zahl der isomeren Alkohole. Z. B. für die zwei isomeren Propylalkohole muss es offenbar drei Aether $\left. \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} \right\} O$ geben: *Propyläther*, *Pseudopropyläther* und *Propylpseudopropyläther*. Ausserdem bieten die Aether, die aus mehreren einfachen Radicalen bestehen, zahlreiche Metameriefälle sowohl unter einander, als auch mit den Alkoholen, Aldehyden und Säuren dar. Diese Metamerie ist leicht voraussehen. Z. B.

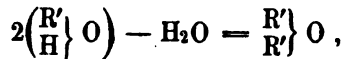
Methylpropyläther	Aethyläther	Butylalkohol
$\left. \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} \right\} O$,	$\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} O$	und $\left. \begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix} \right\} O$ sind = $C_8H_{18}O$
Methyläther		Aethylalkohol
$\left. \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right\} O$	und	$\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} \right\} O$ sind = $C_4H_{10}O$
Methyläthyläther		Propylalkohol
$\left. \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} O$	und	$\left. \begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix} \right\} O$ sind = $C_6H_{14}O$
Aethylallyläther	Valeraldehyd	Angelikaalkohol
$\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix} \right\} O$,	$\left\{ \begin{matrix} C_4H_9 \\ CHO \end{matrix} \right.$	und $\left. \begin{matrix} C_5H_9 \\ H \end{matrix} \right\} O$ sind = $C_9H_{18}O$
Dimethyläther (Dioxymethylen)		Essigsäure
$\left. \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \right\} O_2$	und	$\left. \begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix} \right\} O$ sind = $C_2H_4O_2$
Aethylglycoldiäthylin		Hexylglycol
$\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_4 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} O$	und	$\left. \begin{matrix} C_6H_{12} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ sind = $C_6H_{14}O_2$
Triäthylin von Glycerin		Nonylglycerin (noch nicht entdeckt)
$\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix} \right\} O_3$	und	$\left. \begin{matrix} C_9H_{17} \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$ sind = $C_9H_{20}O_3$



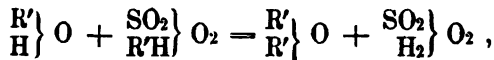
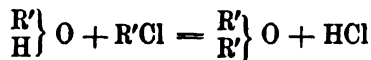
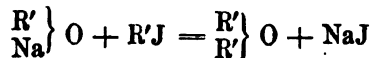
a. Aether einatomiger Alkohole.

Bildung der Aether einatomiger Alkohole.

208. Einatomige Aether, gesättigte sowohl wie ungesättigte, entstehen hauptsächlich entweder bei Einwirkung von Wasser entziehenden Substanzen auf den Alkohol:



oder durch doppelte Zersetzung eines Metallderivats des Alkohols, in einigen Fällen auch des Alkohols selbst, mit dem Haloïdanhydrid oder mit dem sauren Schwefelsäureäther:

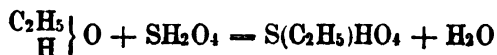


oder auch durch doppelte Zersetzung von Haloïdderivaten mit einigen wasserfreien Metalloxyden, z. B.:

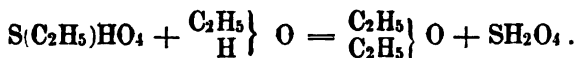


Die Substanzen, welche den Alkoholen Wasser entziehen und sie in Aether verwandeln (ätherificirende Substanzen), können sehr verschieden sein. Solche sind: Schwefelsäure, Borsäure, Chlorzink, Chlorblei, Eisen- und Zinkvitriol und viele andere. Chmerkenswerth ist, dass eine bestimmte und relativ geringe Menge dieser Substanzen häufig, wie dies der Versuch lehrt, eine unbestimmt grosse Quantität Alkohol ätherificiren kann. Wenn z. B. Aethylalkohol beständig zu einem siedenden Gemenge von demselben Alkohol und Schwefelsäure fliesst, so destil-

liren Aether und Wasser zugleich in demselben Verhältniss über, in welchem sie sich bilden. Diese Reaction sucht man sich dadurch zu erklären, dass man auch hier zwei auf einander folgende doppelte Zersetzungen annimmt:



und



Die Möglichkeit dieser Zersetzungen wird, wie man glaubt, bewirkt durch die Ungleichheit der Bedingungen (Ungleichheit von Temperatur und von relativen Quantitäten der sich mischenden Substanzen), welche sich an verschiedenen Stellen der siedenden Flüssigkeit, zu der ein Strom Alkohols fliesst, kundgiebt.

Es versteht sich von selbst, dass, wenn sich an doppelten Zersetzungen, bei denen Aether entstehen, Radicale verschiedener Alkohole betheiligen, statt einfacher gemischte Aether gebildet werden.

In einzelnen Fällen können Aether auch bei ganz eigenthümlichen Reactionen entstehen; so kann man z. B., analog der Bildung des Phenols aus Salicyl- und Paraoxybenzoësäure durch Verlust von Kohlensäure, die gemischten *Methylphenyläther* (*Anisol*) und *Aethylphenyläther* (*Phenetol*) durch Abspaltung von Kohlensäure, den ersteren aus *Anissäure* (Methylparaoxybenzoësäure) oder aus salicylsaurem Methyl, und den zweiten aus salicylsaurem Aethyl (s. § 246) erhalten.

In einigen Fällen können weiter vom Sättigungspunct entfernte Aether aus Haloïdderivaten von dem Sättigungspunct näher stehenden Aethern, durch Abspaltung von Haloïdwasserstoffsäure mittelst Alkalien, erhalten werden. Diese Reaction entspricht offenbar der Bildung einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B. des Acetylens aus Bromäthylen (s. § 110).

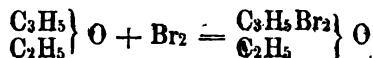
Eigenschaften der Aether einatomiger Alkohole.

209. Die Aether von einfacherer Zusammensetzung oder mittlerer Complication, gesättigte sowohl wie ungesättigte, sind im Allgemeinen flüchtige Flüssigkeiten von charakteristischem, mehr oder weniger durchdringendem Geruch. Sehr complicirte Aether können auch feste krystallinische Körper sein; ein solcher ist z. B. der *Cetyläther* $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{O}$. — Der Siedepunct

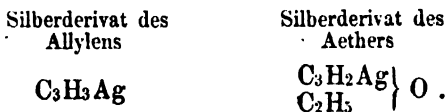
der Aether der einatomigen Alkohole steigt regelmässig mit Zunahme der Complication, ähnlich wie dies in den meisten anderen Reihen der Fall ist, und überhaupt liegt er bei den gesättigten Aethern, sowie auch beim Allyläther niedriger, als der Siedepunct derjenigen Alkohole, denen diese Aether entsprechen: Methyläther siedet bei -21° , Methyläthyläther bei $+11^{\circ}$, Aethyläther bei $+34^{\circ}$ u. s. w. In der aromatischen Reihe hingegen sieden die Aether bei einer höheren Temperatur, als die Alkohole.

Beim Oxydiren geben die Aether, soviel bekannt, dieselben Aldehyde und Säuren, die sich unter denselben Bedingungen aus ihren Alkoholen bilden. Wird in einem Aether der Sauerstoff durch zwei univalente Atome substituirt, so zerfällt sein Molecül in zwei. So geben ein Molecül Aethyläther mit Chlorwasserstoff, oder ein Molecül Amyläthyläther mit Jodphosphor: das erstere $2C_2H_5Cl$, das letztere $C_5H_{11}J$ und C_2H_5J (vgl. § 18).

Wirken auf gesättigte Aether Chlor oder Brom ein, so kann der Wasserstoff des Radicals durch Haloid substituirt werden. Ungesättigte Aether sind auch noch zu Additionen fähig; z. B.



Weiter vom Sättigungspunct entfernte Aether können sich auch eine grössere Anzahl Haloidatome aneignen. Ungesättigte Aether, die den Rest eines Hydrocarbidmolecüls C_nH_{2n-2} enthalten, welches seinen Wasserstoff gegen Metall zu vertauschen fähig ist, können auch diese Eigenschaft beibehalten. Einen solchen Fall bietet der ungesättigte gemischte Aether $\left. \begin{array}{l} C_3H_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right\} O$ (*Propargyläthyläther*, Liebermann), welcher einen Allylenrest enthält und mit der ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber einen weissen krystallinischen Niederschlag des Silberderivats giebt:



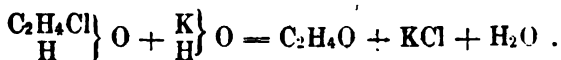
b. Aether zweiatomiger Alkohole.

Aether R''O zweiatomiger Alkohole.

210. Körper, welche den einfachsten Fall einer Vereinigung eines zweiatomigen Radicals mit Sauerstoff vorstellen, also der Formel $R''O$ entsprechen, wo R'' das Radical irgend eines Glycols bezeichnet, werden gewöhnlich Oxyde dieser Radicale genannt. So giebt es: *Aethylenoxyd* C_2H_4O , *Propylenoxyd* C_3H_6O u. a. Da für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} verschiedene Fälle chemischer Structur möglich sind, so lässt sich a priori für jede Formel C_nH_{2n} eine grössere oder geringere Anzahl von Isomeren voraussehen, von denen, dem Anschein nach zu urtheilen, ein jedes einem besonderen Glycol entsprechen müsste. Es sind in der That Körper bekannt, die den Oxyden der Radicale C_nH_{2n} isomer sind, doch bestehen, wie es scheint, die ihnen entsprechenden Glycole gar nicht. Ausserdem unterscheiden sich diese Körper so scharf von den Aethern der bereits bekannten Glycole und besitzen so viele charakteristische Eigenthümlichkeiten, dass es angemessen erscheint, sie als besondere Gruppe auszuscheiden (s. § 213 Aldehyde und Ketone).

Es ist jedoch ein Fall bekannt, der auf die Möglichkeit der Gewinnung isomerer Oxyde, welche isomeren zweiatomigen Alkoholen entsprechen, hinweist; hiermit ist die Existenz des Körpers $C_6H_{12}O$, der Pseudohexyloxyd genannt worden, gemeint. Dieser Körper ist bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Diallyldijodhydrat $C_6H_{12}J_2$ (Würtz) erhalten worden und verhält sich zum Diallyldihydrat (s. § 144) wahrscheinlich ebenso, wie Hexylenoxyd zu Hexylglycol.

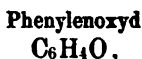
Die allgemeine Darstellungsweise der Glycoläther, oder Oxyde der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , besteht in der Einwirkung von Alkali, z. B. KHO , auf Glycolchlorhydrine (vgl. §§ 160 und 145) z. B.



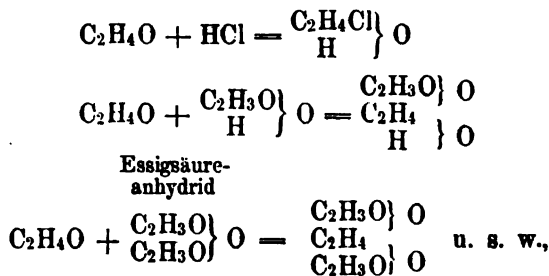
Für einige Radicale können sie auch aus andern Derivaten entstehen, so bildet sich z. B. Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$ (Bauer,

vgl. § 144 Anmerkung), wenn Aetzkali auf zweifachessigsäures Diamylen einwirkt.

Eine eigenthümliche und interessante Bildung eines Oxydes vom Typus $R''O$ bietet die Zersetzung des sogenannten Salicylanhydrids (eigentlich Salicylanhydridhydrats) bei trockener Destillation (Limpricht, Märker), wobei sich



ein Körper, dessen chemische Beziehungen noch unerforscht geblieben, bilden soll. Diese Reaction erinnert an die Bildung von Phenol aus Salicylsäure, und seiner gemischten Aether aus den Aethern derselben Säure (vgl. § 208). — Der bekannteste Repräsentant der zweiatomigen Aether ist Aethylenoxyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ — (wahrscheinlich) $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{O}$ (vgl. § 108), welches eine flüchtige, farblose Flüssigkeit ist, die leichter als Wasser, mit diesem in jedem Verhältniss mischbar ist und bei $+13,5^\circ$ siedet (Würtz). — Aethylenoxyd vereinigt sich nicht mit zweifachschwefligsauren Alkalien (Unterschied von Aldehyden und Ketonen); mit PCl_5 giebt es Chloräthylen $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, beim Erwärmen mit Wasser Glycol; bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (von Natriumamalgam und Wasser) geht es, wie sein Isomer, Aldehyd, in Aethylalkohol über; mit Br vereinigt es sich zu einer rothen krystallinischen Substanz $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{Br}_2$. Bemerkenswerth ist das Bestreben des Aethylenoxyds zur Bildung zusammengesetzter Glycoläther und die sich hierbei kundgebende Beweglichkeit seines Sauerstoffs. Nicht nur, dass es sich mit Säuren oder deren Anhydriden direct vereinigt:



schlägt sogar aus Salzen die Hydrate schwacher Metalle, wie z. B. Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd u. a. nieder.

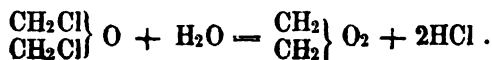
Aethylenoxyd vereinigt sich auch mit Ammoniak und bildet ein Hydratamin (s. unten); der Sauerstoff des Aethylenoxyds giebt hierbei mit dem Wasserstoff des Ammoniaks einen Wasserrest, wodurch die einatomige Gruppe $[(C_2H_4)''(HO)']$ entsteht.

Aether zweiatomiger Alkohole mit mehreren Radicalen im Molecul.

211. Aether zweiatomiger Alkohole von der Formel $\left. \begin{matrix} R'' \\ R'' \end{matrix} \right\} O_2$ sind fast ganz unbekannt. Hierher gehören vielleicht *Dioxy-methylen* $C_2H_4O_2$ (Butlerow), *Dioxyäthylen* $C_4H_8O_2$ (Würtz) und das dem letzteren isomere *Aethylenäthylidenoxyd* (Würtz). Das erstere erhält man durch Einwirkung von Jodmethylen auf oxalsaures Silber:

$$2CH_2J_2 + 2\left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ Ag_2 \end{matrix}\right) O_2 = C_2H_4O_2 + 4AgJ + 2CO_2 + 2CO,$$

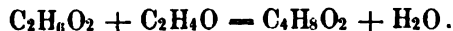
oder bei Einwirkung von Wasser auf gechlorten Methyläther, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Diese letztere Entstehungsweise und die Fähigkeit des Dioxymethylens, bei Einwirkung von Jodphosphor Jodmethylen zu bilden d. h. in zwei Moleküle zu zerfallen, sprechen zu Gunsten der Formel $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \left. \right\} O_2$.

Dioxyäthylen entsteht auch bei Einwirkung von Schwefelsäure, beim Erwärmen, auf glycolsäure und diglycolsäure Salze (Heintz). Während die Gruppen $\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \left. \right\} O$ zerfallen, dienen hier, wie es scheint, die Reste $CH_2(HO)$ von zwei Molekülen glycolsäuren Calcium's oder der Rest $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \left. \right\} O$ der Diglycolsäure zur Bildung von Dioxyäthylen.

Dioxyäthylen ist durch Abspaltung von Brom, bei Einwirkung von Quecksilber, aus der oben erwähnten Bromverbindung des Oxyäthylens bereitet worden, und Aethylenäthylidenoxyd erhielt man beim Erwärmen von Essigsäurealdehyd mit Glycol:



Noch kann die Formel $\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} \left. \right\} O_2$ nicht mit Bestimmtheit als rationelle Formel des Dioxyäthylens angenommen werden.

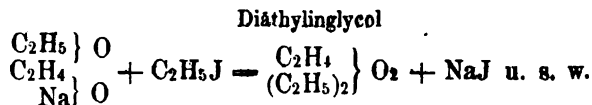
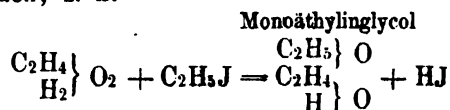
Dioxymethylen ist eine feste, weisse, flüchtige Substanz, die bei circa 100° schmilzt und siedet, die sich aber auch schon bei niedrigeren Temperaturen verflüchtigt. Es besitzt einen eigenthümlichen, charakteristischen, stechenden Geruch.

Dioxyäthylen ist eine Flüssigkeit von schwachem Geruch, die bei circa $+9^{\circ}$ zu Krystallen erstarrt und bei 102° siedet; Aethylenäthylidenoxyd ist ebenfalls flüssig, riecht angenehm und siedet bei circa 82° . — Mit einer alkalischen Lösung (Kalk- oder Barytwasser) einige Minuten lang gekocht, giebt Dioxymethylen ameisensaures Salz und eine complicirte zuckerähnliche Substanz (*Methylenitan*, vgl. § 242), wobei die Lösung sich in einem gewissen Moment, selbst bei Anwendung sehr geringer Mengen von Dioxymethylen, plötzlich gelb färbt und den stechenden Dioxymethylengeruch verliert.

Mit Ammoniak tritt Dioxymethylen, ähnlich den Aldehyden (vgl. § 219), leicht in doppelte Zersetzung, wobei, unter Wärmentwicklung, das Alkali Hexamethylenamin (Butlerow) und Wasser entstehen:



Aether, die zwei- und einatomige Radicale zugleich enthalten, können im Allgemeinen durch doppelte Zersetzungen erhalten werden; z. B.



c. Aether drei- und vielatomiger Alkohole.

Aether mit drei- und mehratomigen Alkoholradicalen im Molecul.

212. Als Repräsentanten der einfacheren Formen ist hier der eigentliche sogenannte *Glycerinäther* $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \} \text{O}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \} \end{array}$ einigermaßen bekannt. Es ist eine Flüssigkeit, die ohne Zersetzung verdampfen kann, und die bei Einwirkung von Aetzkali auf

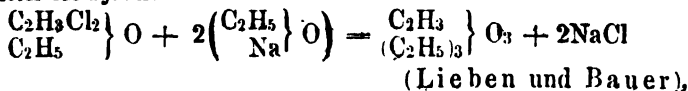
ein besonderes complicirtes Anhydridhydrat (vgl. § 242) des Glycerins $C_6H_{11}JO_3$, dem wahrscheinlich die chemische Structur



Von den Aethern, welche dreiatomige und einatomige Alkoholradicale enthalten, ist die Existenz des Körpers $\begin{array}{l} CH''' \\ (C_2H_5)_3 \} O_3 \end{array}$ (Kay und Williamson) bemerkenswerth, welcher das Aethylin des unbekanntes und schwerlich wohl für sich bestehenden, einfachsten dreiatomigen Alkohols $\begin{array}{l} CH \\ H_3 \} O_3 \end{array}$ vorstellt. Dieser Aether hat die Form einer Flüssigkeit, die bei circa 145° siedet und bei Wechselwirkung von Natriumalkoholat $\begin{array}{l} C_2H_5 \\ Na \} O \end{array}$ mit Chloroform $CHCl_3$ erhalten wird. — Ferner sind Derivate von Propylglycerin bekannt, in dem an Stelle eines oder aller Hydratwasserstoffatome Aethyl getreten ist. Von ihnen gehört zur vorliegenden Reihe das Triäthylin $\begin{array}{l} C_3H_5 \\ 3(C_2H_5) \} O_3 \end{array}$. Die Gewinnung dieser Substanzen beruht auf der doppelten Zersetzung der Glycerinchlorhydrine (s. § 160) mit Natriumalkoholat.

Ähnliche Substanzen scheinen auch durch doppelte Zersetzungen von Haloidderivaten einatomiger Aether sich bilden zu lassen; z. B.

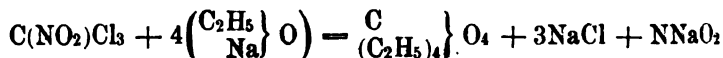
rechlorter Aethyläther



Die Aether dreiatomiger Alkohole von der Formel $\begin{array}{l} R'''O \\ R''O \} O \end{array}$ müssen als Anhydride einatomiger Säuren (s. § 227), und die Anhydride der Formel $\begin{array}{l} R'''O \\ R' \} O \end{array}$ als zusammengesetzte Aether (s. § 232) erscheinen, wenn nur in der Gruppe $(R''O)'$ die freie Affinitätseinheit dem oxydirten Kohlenstoffatom zukommt. Directe Uebergänge von dreiatomigen Alkoholen zu solchen Anhydriden sind jedoch unbekannt.

Die Aether der mehr als dreiatomigen Alkohole sind fast noch gar nicht erforscht. Von solchen, die ein vielatomiges und mehrere einatomige Alkoholradicale enthalten, sind jedoch

Teträthylpropylfocit $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \end{array} \right\} \text{O}_4$ (Carius) und der Aether $\left. \begin{array}{l} \text{C}^{\text{IV}} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \end{array} \right\} \text{O}_4$ (Bosset) dargestellt. Der letztere, welcher besonders durch die Einfachheit seiner Zusammensetzung interessant ist, entspricht dem unbekanntem Kohlenstoffhydrat $\left. \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{O}_4$. Er ist durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Chlorpikrin (s. § 126) erhalten worden:



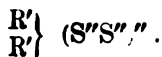
und ist eine Flüssigkeit von geringerem specifischen Gewicht als Wasser, welche bei circa 160° siedet.

Thioäther und Haloätherivate der Aether.

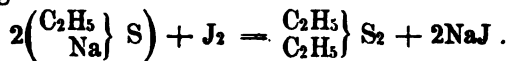
213. Die Thioäther verhalten sich zu den Aethern, wie die Mercaptane zu den Alkoholen, d. h. die in den Aethern dem Sauerstoff zukommende Rolle übernimmt in den Thioäthern der Schwefel, der in diesem Falle mit zwei Affinitätseinheiten wirksam ist. — Hier sowohl, wie in den Mercaptanen theilt der Schwefel den Substanzen seine charakteristischen Eigenschaften (die Fähigkeit, sich direct mit Sauerstoff zu verbinden) mit, was sich dadurch erklären lässt, dass das Schwefelatom nicht nur mit zwei, sondern auch mit vier und sechs Affinitätseinheiten wirksam sein kann. — Ferner giebt es, ausser den Thioäthern, die ihrem Schwefelgehalt nach direct den Aethern entsprechen, auch noch solche, die doppelt soviel Schwefel enthalten. Die letztern stehen zu den Thioäthern von geringerem Schwefelgehalt in demselben Verhältniss, wie die Hyperoxyde*) zu den Oxyden. Da in den Verbindungen $\left. \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R} \end{array} \right\} \text{S}_2$ u. a. die beiden Schwefelatome offenbar nicht durch die Affinität der einatomigen Radicale im Molecul zurückgehalten werden können.

*) Hyperoxyde der Alkoholradicale sind unbekannt; Versuche (Brodie) haben einstweilen nur auf die Existenz von Aethylenhyperoxyd hingewiesen, dafür giebt es aber Hyperoxyde von Säure- (Oxykohlenwasserstoff-) Radicalen (s. § 230). Die zweifachgeschwefelten Thioäther sind bis zu einem gewissen Grade diesen letztern analog.

so ist man zu der Annahme gezwungen, dass hier, wie in den mehrfachgeschwefelten Verbindungen des Wasserstoffs und einatomiger Metalle, die Schwefelatome unmittelbar mit einander verbunden sind:



Eine solche Anschauungsweise wird durch die Umwandlung dieser Molecüle in Mercaptane (s. § 157), wobei jedes in zwei Molecüle zerfällt, und durch ihre Entstehung aus Mercaptiden bei Einwirkung von Jod (Kekulé und Linnemann) gerechtfertigt:



Thioäther werden gewöhnlich durch doppelte Zersetzungen, die den zur Gewinnung der Mercaptane angewandten entsprechen, bereitet, doch nimmt man hier, statt der Sulphydrate, die Schwefelmetalle. Der hierbei entstehende Thioäther ist einfachgeschwefelt, bei Anwendung eines Einfachschwefelmetalls, und doppeltgeschwefelt, wenn ein Mehrfachschwefelmetall angewandt wurde. Einige Thioäther können sich auch bei Oxydation von Mercaptanen bilden. Aus einatomigen Radicalen sind z. B. folgende durch doppelte Zersetzung bereitet worden:

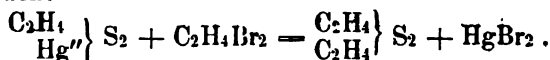
Schwefelmethyl $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \} S$, *Schwefeläthyl* $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \} S$, *Schwefelamyl*

$\begin{array}{c} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{array} \} S$, *Schwefelallyl* $\begin{array}{c} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{array} \} S$ (das flüchtige Knoblauchöl

u. a.); *Schwefelphenyl* (Benzolsulfid) $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \} S$ lässt sich, zu-

sammen mit Thiophenol (Phenylmercaptan), durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol oder durch trockene Destillation der Phenylmercaptide gewinnen (Kekulé, vgl. § 157). *Zweifachschwefeläthyl* $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \} S_2$ kann entweder aus Mercaptid durch Einwirkung von Jod, oder durch die oben erwähnte doppelte Zersetzung erhalten werden, und *Zweifachschwefelphenyl* ist durch Oxydation des entsprechenden Mercaptans (s. § 157) dargestellt worden. Diese Verbindungen sind im Allgemeinen unangenehm riechende, flüchtige Flüssigkeiten, die höheren Homologe jedoch, z. B. Schwefelcetyl, sind starr und krystallinisch.

Von den Thioäthern zweiatomiger Radicale sind hauptsächlich die Schwefelverbindungen des Aethylens C_2H_4S und $(C_2H_4)_2S_2$ (Löwig und Weidmann, Krafts, Husemann) bekannt. Beide sind starr; die erstere ist amorph und wird durch doppelte Zersetzungen erhalten, die zweite ist krystallinisch und bildet sich aus der erstern beim Erwärmen, kann fñbrigens auch durch reine doppelte Zersetzung aus der Quecksilberverbindung des Aethylenmercaptans (Husemann) erhalten werden:



Für vielatomige Radicale müssen natürlich auch solche Verbindungen möglich sein, in denen Sauerstoff und Schwefel zugleich auftreten, einstweilen mangelt es jedoch an Thatsachen hierüber.*)

Die für Thioäther charakteristische Absorption von Sauerstoff geschieht bei Einwirkung oxydirender Reagentien. Je nach der Natur des Reagens und des Thioäthers und den während der Reaction obwaltenden Umständen werden entweder ein oder zwei Atome Sauerstoff gebunden. So entstehen z. B. aus Schwefelmethyl und Schwefeläthyl entweder Oxyde $(CH_3)_2SO$, $(C_2H_5)_2SO$ oder Dioxyde (*Sulphone*) $(CH_3)_2SO_2$, $(C_2H_5)_2SO_2$ (v. Oefele, A. Saytzeff jun.). Haloide, z. B. Brom, können ebenfalls von Thioäthern gebunden werden. Solche Vereinigungsreactionen finden nicht nur für Thioäther mit einatomigen Radicalen, sondern auch für Aethylenthioäther statt. — Parallel den Schwefelverbindungen können durch entsprechende Reactionen auch die Selen- und Tellurverbindungen erhalten werden.

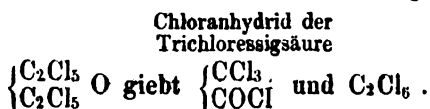
Was die Haloïdderivate der Aether anbelangt, so lassen sich dieselben ziemlich leicht durch directe Substitution bilden. Es ist aber immer schwer, die zugleich entstehenden Producte von verschiedenem Substitutionsgrade von einander zu trennen. Hierbei gelang es bis jetzt nur die, eine paare Anzahl von Haloïd-

*) Die neulich erhaltene, Schwefel und Sauerstoff zu je einem Atom enthaltende und keine saure Eigenschaften besitzende Substanz C_7H_8SO (Otto) könnte, der empirischen Zusammensetzung nach, ein solcher Aether sein. Wahrscheinlich ist es jedoch, dass der Sauerstoff hier ganz oder theilweise mit dem Schwefel direct zusammenhängt.

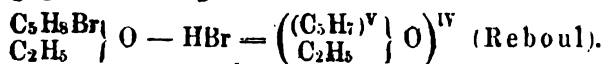
(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

atomen enthaltenden Körper, z. B. $C_4H_8Cl_2O$, $C_4H_8Cl_4O$ u. s. w. und zuletzt sogar $C_4Cl_{10}O = (C_2Cl_5)_2O$ (Malaguti) zu erhalten. In dem zuerst entstehenden, hier angeführten, *zweifachgechlorten Aethyläther* (betreffend den Methyläther s. § 211) sind die beiden Chloratome in einem und demselben Radical Aethyl enthalten, was durch die Umwandlungen dieses Körpers bewiesen wird (Lieben, vgl. § 128). Demgemäss kommt dem zweifachgechlorten Aethyläther die Formel $\left. \begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} O$ zu, in der das Radical $(C_2H_3Cl_2)'$ wahrscheinlich $= \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CCl \end{matrix} \right.$ ist.

Die höheren Substitutionsproducte von Aether unterliegen zuweilen beim Erwärmen besonderen Zersetzungen; z. B.



Einige Haloïdderivate können, unter Einwirkung von Alkalien, Haloïdwasserstoffsäure abgeben, wodurch sie es möglich machen, ungesättigte Aether darzustellen, oder von ungesättigten haloïdhaltigen Aethern zu Aethern von noch niedrigerem Sättigungsgrade überzugehen, z. B.



Eine Substitution des Wasserstoffs durch Haloïde scheint auch bei den Thioäthern zu gelingen.

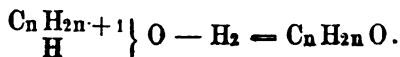
Achte Gruppe.

Aldehyde und Ketone.

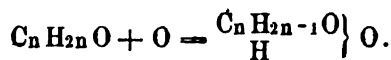
Allgemeine Charakteristik der Aldehyde und Ketone.

214. Ausser den eigentlichen Oxyden zweiatomiger Alkoholradicale $R''O$ giebt es noch, wie schon oben erwähnt, eine zahlreiche Classe von Substanzen, die mit den genannten Oxyden isomer sind, sich jedoch durch besondere Eigenschaften auszeichnen. Diese Substanzen stehen in eigenthümlichen bestimmten Beziehungen zu den einatomigen Alkoholen und Säuren.

Die einen dieser Körper, *Aldehyde* genannt, entstehen aus *primären* Alkoholen durch Ausscheidung zweier Wasserstoffatome bei schwachem Oxydiren, z. B.



Sie besitzen die Fähigkeit, sich weiter oxydierend, ein Atom Sauerstoff zu binden und in eine Säure überzugehen (vgl. § 131):



Die Körper der zweiten Art, welche unter dem Namen *Ketone* bekannt sind, können unter andern auch durch Ausscheidung von H_2 beim Oxydiren der Alkohole, aber nur *secundärer*, erhalten werden. Beim Oxydiren vereinigt sich das Ketonmolecul nicht, so wie das der Alkohole, direct mit O, sondern zerfällt und bildet einatomige Säuren.

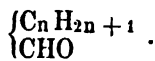
Aldehyde sowohl, wie Ketone können nascirenden Wasserstoff binden und in diejenigen Alkohole, aus denen sie entstanden (vgl. § 132), d. h. Aldehyde in *primäre*, die Ketone in *secundäre* Alkohole übergehen. Weder Aldehyde noch Ketone besitzen einen ausgesprochenen Anhydridcharacter: sie vereinigen sich mit Wasser nicht direct, wie dies die Oxyde zweiatomiger Alkoholradicale thun (s. § 210), obgleich sie der Fähigkeit nicht entbehren, sich mit einigen Substanzen verbindend, Hydroxyl enthaltende Körper zu bilden.

Die erwähnten Eigenschaften und Beziehungen heben die zwischen Aldehyden und Ketonen bestehende Analogie genugsam hervor, weisen aber zugleich auch auf die charakteristischen Verschiedenheiten beider hin. Dasselbe offenbart sich auch, wie weiter unten gezeigt werden wird, in verschiedenen anderen Beziehungen.

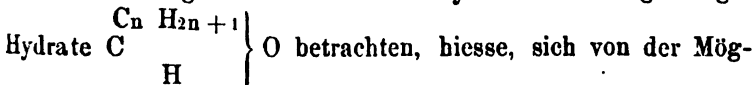
Chemische Structur der Aldehyde und Ketone.

215. Auch in der chemischen Structur der Molecul der Aldehyde und Ketone giebt sich einerseits eine Analogie, andererseits ein Unterschied zwischen beiden zu erkennen. Auf diese Structur kann aus einigen Entstehungsweisen und Umwandlungen dieser Körper mit genügender Gründlichkeit geschlossen werden.

Wirkt Chlor auf Aldehyde ein, so vertauschen sie ein Atom Wasserstoff gegen das Haloïd und gehen in Chloranhydride der Säuren über. Umgekehrt giebt es Beispiele, wo Aldehyd (Benzoësäurealdehyd, Bittermandelöl) bei Substitution von Chlor durch Wasserstoff im Chloranhydrid der Säure (Chlorbenzoyl) erhalten wird, indem auf dieses Letztere Kupferwasserstoff (Chiozza) oder Natriumamalgam und trockener Chlorwasserstoff (Lippmann) einwirkt, oder wenn das Chlor des Chloranhydrids gegen Cyan ausgetauscht wird und das entstandene Cyananhydrid (Cyanbenzoyl), bei Einwirkung von Zink und verdünnter Salzsäure, sein Cyan gegen Wasserstoff austauscht (Kolbe). Zugleich ist es aber bekannt, dass Chloranhydride nichts weiter, als Säureradiale in Verbindung mit Chlor, oder, was dasselbe ist, Säuren sind, in denen der Wasserrest durch Chlor substituirt ist (vgl. §§ 163 und 166). Dem entsprechend müssen die Aldehyde als Wasserstoffverbindungen des Radicals einatomiger Säuren, welches, wie man weiss, aus einer Kohlenwasserstoffgruppe (einem Alkoholradical) und der Gruppe CO besteht, betrachtet werden. Das Kohlenstoffatom dieser letztern Gruppe ist in den Säuren unmittelbar mit einem Wasserrest vereinigt und in den Haloïdanhydriden mit dem Haloïd; dasselbe Kohlenstoffatom muss in den Aldehyden offenbar mit einem Atom Wasserstoff verbunden sein. Hierdurch wird es einleuchtend, dass die Aldehyde ein Alkoholradical in Verbindung mit der Gruppe (CHO), dem Radical der Ameisensäure (s. § 165), enthalten, und dass ihre allgemeine Formel folgende ist:



Freilich zeichnet sich das Aldehydmolecul durch grosse Beweglichkeit einiger seiner elementaren Bestandtheile aus (s. § 218). Diese Beweglichkeit äussert sich z. B. in der Leichtigkeit, mit welcher der Wasserstoff der Gruppe (CHO), beim Oxydiren des Aldehyds (beim Uebergang in eine Säure) sich in einen Wasserrest verwandelt; sie ist es, die den Aldehyden die Fähigkeit verleiht, einigen solchen Verwandlungen zu unterliegen, die man an den Hydraten oder ungesättigten Körpern wahrzunehmen gewöhnt ist. Die Aldehyde aber als ungesättigte



lichkeit lossagen, sowohl den schroffen Unterschied derselben, hinsichtlich des chemischen Verhaltens, von den ihnen metameren ungesättigten Alkoholen (z. B. Propionsäurealdehyd und ihm metamerer Allylalkohol u. s. w.), als auch ihre Verwandtschaft mit den Ketonen erklären zu können. Ausserdem vertauschen die Hydrate allgemöin, bei Einwirkung von PCl_5 ihren Wasserrest gegen ein Atom Chlor, in den Aldehyden hingegen, wie auch in den Ketonen wird, bei Einwirkung desselben Reagens, das Sauerstoffatom durch zwei Atome Chlor substituirt: Essigsäurealdehyd giebt hierbei *Chloräthyliden* $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, einen Körper, der identisch mit *einfachgechlortem Chloräthyl*, aber nur isomer mit dem *Chloräthyl* (s. § 119) ist. Benzoesäurealdehyd, mit Fünffachchlorphosphor behandelt,

verwandelt sich in Chlorobenzol $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2 = \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CHCl}_2 \end{Bmatrix}$.

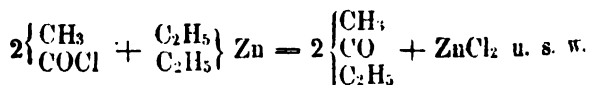
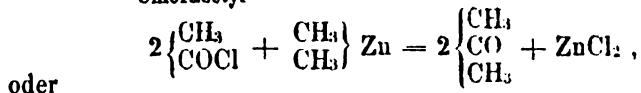
Zu Gunsten der oben angenommenen rationellen Formel der Aldehyde spricht ferner die bereits erwähnte (§ 168) Entstehungsweise derselben, bei trockener Destillation von Salzen. Ein Salz, das an und für sich ein Keton giebt, bildet Aldehyd, wenn es im Gemenge mit einer gleichen Anzahl von Moleculen des Ameisensauren Salzes erhitzt wird. Man weiss aber, dass dieses letztere ein Wasserstoffatom an der Stelle enthält, wo in den höheren Säuren ein Alkoholradical R' steht, und es ist ganz natürlich, dass, indem zwei Moleculé einer höheren Säure

$\begin{Bmatrix} \text{R}' \\ \text{CO} \\ \text{R}' \end{Bmatrix}$ (Keton) liefern, das Gemenge von einem Molecul dieses

Salzes mit einem Molecul Ameisensäuresalz $\begin{Bmatrix} \text{R}' \\ \text{CHO} \end{Bmatrix}$ (Aldehyd) geben kann.

Dass die Ketone ihrerseits Verbindungen von Alkoholradicalen mit der Gruppe CO sind, daran lässt sich kaum zweifeln, wenn man ihre allgemeine, rein synthetische Entstehungsweise, bei Einwirkung von Säurechloranhydriden auf Zinkverbindungen der Alkoholradicale (Freund), in Betracht zieht, z. B.

Chloracetyl



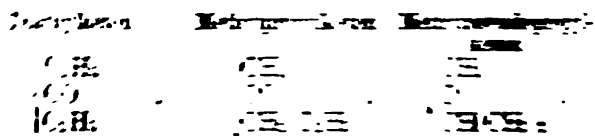
Somit werden durch die chemische Structur der Aldehyde und Ketone sowohl die Analogien, als auch die Unterschiede, die zwischen beiderlei Arten von Körpern stattfinden, erklärt. Jedes Aldehyd besteht aus einem Alkoholradical und einem Atom Wasserstoff, die mittelst der Gruppe CO mit einander verbunden sind. Ketone dagegen bestehen aus zwei (verschiedenen oder identischen), durch dieselbe Gruppe verbundenen Alkoholradicalen; die ersteren können bei Einwirkung von Chloranhydriden auf eine Verbindung von einem Metall mit Wasserstoff, die letzteren auf eine Metallverbindung eines Alkoholradicals erhalten werden. — Die Ketone stellen also Aldehyde dar, in denen Wasserstoff durch ein Alkoholradical substituiert ist, und dieser Anschauungsweise ganz entsprechend unterscheiden sich die secundären, bei der Oxydation Ketone bildenden Alkohole von den primären, welche Aldehyde geben, dadurch, dass sie ein eben solches Radical statt eines Wasserstoffatoms enthalten. Der Wasserstoff der Gruppe CHO in Aldehyden kann bei Einwirkung von Natrium durch dieses Metall substituiert werden, und das erhaltene Product giebt, mit einem Alkoholhaloïdanhydrid behandelt, ein Keton (Olewinsky). Das Resultat dieser letzteren Reactionen ist, wie leicht einzusehen, eine thatsächliche Substitution von Wasserstoff im Aldehyd durch ein Alkoholradical.

Isomerie der Aldehyde und Ketone.

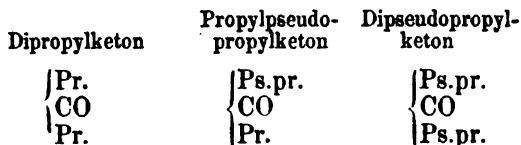
216. Ausser der Isomerie der Aldehyde mit den Ketonen und verschiedenen anderen Oxyden zweiatomiger Radicale, und ausser ihrer Metamerie mit ungesättigten einatomigen Alkoholen sind noch Isomeriefälle der Aldehyde unter sich denkbar. Für jedes Aldehyd ist die Anwesenheit der Gruppe CHO im Molecül charakteristisch, folglich kann die Isomerie der Aldehyde, so gut wie bei den ihnen entsprechenden Säuren, von der Isomerie derjenigen Alkoholradicale abhängen, die mit dieser Gruppe vereinigt sind; die Isomeriefälle der Alkoholradicale jedoch sind dem Leser bereits aus dem Früheren bekannt. — Hierher gehörige Thatsachen sind leider noch nicht entdeckt, doch ist es einleuchtend, dass nach der Zahl der isomeren Alkohole *theoretisch möglich* sind: ein Propionsäurealdehyd, zwei Buttersäurealdehyde:

Die Bildung dieses Aldehyds bei der Oxydation von Isobutylalcohol
 (Pseudopropylalcohol) und seine Verwandlung in die Isobuttersäure unter
 Einwirkung von Silberoxyd sind nun bereits festgestellte Thatsachen
 (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Jahresber.)

Zwischen dem ersten dieser Ketone und den beiden tieferen
 wird offenbar ein Unterschied der ersten Art, und zwischen
 dem zweiten und dritten Keton ein Unterschied der zweiten
 Art bestehen. Für complicirtere Ketone wird die Zahl der
 Isomere natürlich bedeutend größer sein: für die Formel
 $C_6H_{12}O$ erscheinen z. B. ausser den sich durch verschiedene
 Zusammensetzung der Radicale unterscheidenden Isomeren
 noch drei Isomere möglich, die alle das Radical $C_3H_7 - Pr$
 (Propyl), oder $- Ps.pr.$ (Pseudopropyl) enthalten:



*) Die Bildung dieses Aldehyds bei der Oxydation von Isobutylalcohol
 (Pseudopropylalcohol) und seine Verwandlung in die Isobuttersäure unter
 Einwirkung von Silberoxyd sind nun bereits festgestellte Thatsachen
 (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Jahresber.)



Berücksichtigt man nur die Beziehungen der Ketone zu den Aldehyden, indem man die ersteren, wie dies schon von Gerhardt geschah, als Verbindungen von Säureradicalen mit Alkoholradicalen, die letzteren als Verbindungen von Säureradicalen mit Wasserstoff betrachtet, und die chemische Structur dieser Radicale bei Seite lässt, so können Ketone, die, im Grunde genommen, gleiche Structur besitzen, auf den ersten Blick verschiedenartig erscheinen. Ein solcher Fall findet statt z. B. für das Keton, welches bei Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkamyl, oder von Chlorcaproyl (welches von der synthetisch aus Cyanamyl dargestellten Capronsäure abstammt) auf Zinkmethyl erhalten wird. Das erstere erscheint als Acetylamyl $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array} \right.$, das letztere als Caproylmethyl $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$; dieser scheinbare Unterschied aber schwindet, sobald man in Anschlag bringt, dass im Acetyl Methyl, und im Caproyl dasselbe Amyl wie im Zinkamyl enthalten ist. Die beiden, dem Anschein nach verschiedenen Körper werden dann zu Methylamylketon

$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array} \right.$, oder, was dasselbe ist, $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$, und eine Verschieden-

artigkeit derselben wird nur in dem Falle möglich, wenn man zulässt, dass die zwei Affinitätseinheiten der Gruppe CO" ungleich wirken. Zur Annahme einer solchen Hypothese fehlen jedoch noch genügende Gründe. — Ganz dasselbe lässt sich auch von anderen Ketonen sagen, z. B. von dem Methyläthylketon

$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$, welches ein Mal durch Einwirkung von Chlorpropionyl

auf Zinkmethyl, ein anderes Mal durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkäthyl dargestellt werden kann. In der That zeigte die sorgfältige Vergleichung der zwei auf verschiedene, oben erwähnte Weisen bereiteten Mengen von Methylamylketon, wie die der zwei eben solchen Mengen von Methyläthylketon, dass das eine wie das andere dieser Ketone, un-

geachtet der Darstellungsweise, stets und vollkommen ein und derselbe Körper ist (P o p o f f).

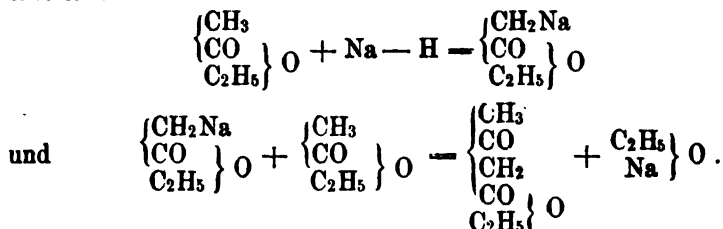
Entstehungsweise der Aldehyde und Ketone.

217. Ausser den oben erwähnten allgemeinen Entstehungsweisen der Aldehyde giebt es noch andere, mehr specielle. So giebt Glycol unter dem entwässernden Einfluss von Chlorzink Essigsäurealdehyd (W ü r t z); dasselbe Aldehyd kann sich auch bei starkem Erwärmen von Bromäthylen mit Wasser bilden (C a r i u s), wobei sich 2HBr ausscheidet. In beiden Fällen geht, wie es scheint, eine Umlagerung der Wasserstoffatome, eine Umwandlung der Gruppe $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{Bmatrix}$ in die Gruppe $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{Bmatrix}$ vor sich. Essigsäurealdehyd bildet sich auch, wenn Bromvinyl mit essigsaurem Silberoxyd in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wird (G l i n s k y). Ferner können Aldehyde beim Oxydiren bestimmter zweiatomiger einbasischer Säuren oder ihrer Amid-derivate erhalten werden: Aethylidenmilchsäure und Alanin (s. § 179) geben hierbei Essigsäurealdehyd. — Eine ganze Reihe von Aldehyden entsteht aus Proteinverbindungen (Käsestoff u. a.) bei Einwirkung oxydirender Agentien (G u c k e l b e r g e r). Das einzige bekannte ungesättigte Aldehyd der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$, Acrolein $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, bildet sich nicht nur beim Oxydiren von Allylalkohol, sondern auch aus Glycerin durch Verlust von Wasser (s. § 149). — Einige ungesättigte Aldehyde finden sich in der Natur fertig gebildet vor, oder entstehen bei besonderen Umwandlungen natürlicher Körper: *Angelikasturealdehyd* ist in dem flüchtigen Oel der römischen Kamille (*Anthemis nobilis*) enthalten, gewöhnlicher (Laurineen-) Campher $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, welcher das Aldehyd des Borneol's vorstellt und sich durch Oxydation entweder aus diesem, oder (nach den Angaben Berthelot's) aus dem starren Camphen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ bilden kann, wird gewöhnlich aus der Pflanze *Laurus Camphora* gewonnen. Von den aromatischen Aldehyden $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}$ bildet das Cuminsäurealdehyd $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ den sauerstoffhaltigen Theil der flüchtigen Oele des römischen Kümmels (*Cuminum cyminum*) und des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*) (T r a p p), und das noch weiter vom Sättigungspunct entfernte *Zimmtsäurealdehyd* $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ ist in dem flüchtigen Zimmtöl ent-

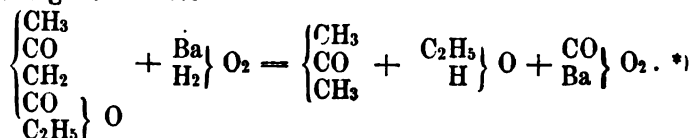
halten. — Das Benzoëssäurealdehyd C_7H_6O (flüchtiges Bittermandelöl), von allen aromatischen Aldehyden am besten erforscht, besitzt ausser der allgemeinen, ihm wie den gesättigten Aldehyden zukommenden Bildungsweise, noch eine eigenthümliche Entstehungsart, nämlich durch Reduction der ihm entsprechenden Säure (s. § 175). Es bildet sich auch öfters bei den verschiedenen Umwandlungen oder Zersetzungen anderer aromatischer oder diesen nahe stehender Körper, z. B. bei Oxydation von Mandel- und Zimmtsäure u. s. w. Aus bitteren Mandeln wird es in Folge der Zersetzung eines in jenen enthaltenen, besonderen, stickstoffhaltigen, krystallinischen Glycosids, des *Amygdalins*, erhalten. Amygdalin findet sich auch in verschiedenen Theilen einiger anderer Pflanzen aus der Familie der Pomaceen und Amygdaleen, in den Blättern des Kirschlorbeers (*Prunus laurocerasus*) u. a. Die Zersetzung des Amygdalins kann bei Einwirkung von Wasser und eines besonderen complicirten Körpers (*Emulsin* oder *Synaptase*), der sich gewöhnlich im Albumen der Amygdalin enthaltenden Samen findet, geschehen. Neben Benzoëssäurealdehyd entstehen beim Zerfallen von Amygdalin noch Dextrose und Blausäure. — Endlich giebt es für Zimmtsäurealdehyd eine synthetische Darstellungsweise aus Benzoë- und Essigsäurealdehyd bei Mitwirkung von Chlorwasserstoff (Bertagnini), ein Fall, welcher der Entstehung der Zimmtsäure aus Benzoëssäure entspricht (s. § 177).

217a. Ausser den allgemeinen, mehr erforschten Entstehungsweisen von Ketonen giebt es noch einige andere, die theilweise auch einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein scheinen. Es soll z. B. bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthyl Diäthylketon entstehen, indem Natrium frei wird (Wanklyn). Beim Erhitzen von einfachgechlorten oder gebromten Propylen mit essigsauerm Quecksilberoxyd in zugeschmolzenen Röhren bildet sich Aceton (Linnemann). — Körper von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_3$, die bei der Einwirkung zuerst von Natrium und dann von Jodanhydriden der Alkoholradicale auf essigsaueres Aethyl erhalten werden, spalten sich, bei der Einwirkung von Alkalien, unter Bildung von einem Keton, kohlensaurem Salz und Aethylalkohol (Geuther, Frankland und Duppa). Die Reaction scheint hier in ihrer einfachsten Form darin zu bestehen, dass ein Wasserstoffatom im Acetyl durch Acetyl substituirt wird (Kolbe) und

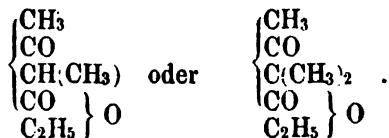
der zusammengesetzte Aether eines besonderen Anhydridhydrats entsteht:



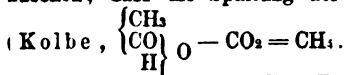
Dieser letztere Aether, wenn er bekannt wäre, würde Aceton geben müssen:



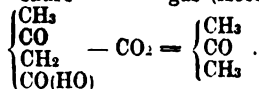
Dieser Aether ist jedoch noch nicht erhalten; bei der Einwirkung von Natrium werden namentlich nicht ein, sondern zwei, oder alle drei Wasserstoffatome im Acetyl durch Natrium substituirt, und indem *ein* Natriumatom sich weiter gegen Acetyl austauscht, treten, bei der erwähnten Einwirkung von Jodanhydrid der Alkohole, die Alkoholradicale an die Stelle des übrigen Natriums, so dass man zur Bildung complicirterer, mit den obenangeführten homologer Aether und Ketone gelangt. Ist Jodmethyl zur Reaction genommen, so entstehen folgende Aether:



*) Stellt man die Reaction so vor, dass man nicht den Aether, sondern das Anhydridhydrat selbst in die Gleichung einführt, so ist leicht einzusehen, dass die Spaltung der Bildung von Essigsäure ganz analog ist



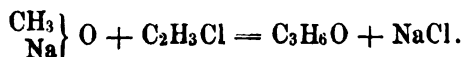
Acetylrte Essigsäure Acetylrtes Sumpfgas (Aceton)



Der erstere derselben liefert mit Alkalien Methyläthylketon $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_3) \end{array} \right.$ und der zweite Methylpseudopropylketon $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right.$.
Mit Jodäthyl oder anderen complicirteren Jodüren erhält man selbstverständlich Ketone von höherer Complication.

Ferner bilden sich Ketone nicht nur bei trockener Destillation gewisser Salze oder Gemenge derselben (vgl. § 168), sondern auch bei trockener Destillation oder anderen Umwandlungen einiger anderer Substanzen; das am besten erforschte *Dimethylketon* (*Essigsäureketon* oder *Aceton*) entsteht z. B. bei trockener Destillation von Holz, Zucker, Stärke, Citronen- und Weinsteinsäure, bei Einwirkung einiger oxydirender oder Wasser absorbirender Substanzen auf Citronensäure, sowie auch beim Durchstreichen von Essigsäuredämpfen durch glühende Röhren. Die trockene Destillation der Salze liefert auch nicht ausschliesslich ein Keton: neben dem Hauptproduct, dem Keton, welches zweimal das in der Säure enthaltene Alkoholradical enthält, entsteht gewöhnlich eine ganze Reihe von Ketonen, die dem ersteren ihrer empirischen Zusammensetzung nach homolog sind. Ebenso giebt übrigens auch die Destillation von Salzen mit einem ameisensauren Salze nicht Aldehyd allein, sondern auch seine niederen Homologe und auch Ketone; aus einem Gemenge von butter- und ameisensaurem Calcium bildet sich z. B. neben Buttersäurealdehyd auch Propionsäurealdehyd (*Michaelson*).

Zuweilen finden sich Ketone auch in der Natur; eins von den Ketonen mit C_{10} im Molekül wird z. B. im flüchtigen Oel der Gartenraute (*Ruta graveolens*) angetroffen. — Endlich ist für Essigsäureketon (*Aceton*) eine eigenthümliche Entstehungsweise, bei Einwirkung von Chloraceten auf Natriummethylalkoholat, zu erwähnen (*Friedel*):



Es versteht sich von selbst, dass in diesem letzteren Falle so gut wie bei der entsprechenden Synthese der Zimmtsäure (s. § 177), eine Umlagerung der Atome angenommen werden muss.

Physikalische Eigenschaften der Aldehyde und Ketone.

218. Die einfacheren der gesättigten Aldehyde und Ketone sind flüchtige Flüssigkeiten, deren Siedepunct mit Zunahme der Complication des Molecüls steigt; ebenso steigt auch der Schmelz-punct der complicirteren Aldehyde und Ketone, wenn dieselben als krystallinische Körper erscheinen. — Die von allen gesättigten am besten erforschten, Essigsäurealdehyd und Dimethylketon oder Aceton, sieden: das erstere bei $+21^{\circ}$, das zweite bei $+56^{\circ}$. Methyläthylketon siedet bei 81° , Diäthylketon bei 101° u. s. w. Eine Vergleichung des Siedepunctes des Essigsäurealdehyds mit dem des Aethylenoxyds weist darauf hin, dass die Aether der Glycole flüchtiger sind, als die mit ihnen isomeren Aldehyde. Die aromatischen Aldehyde und Ketone sind im Allgemeinen weniger flüchtig, als die gesättigten; z. B. das Bittermandelöl, welches flüssig und schwerer als Wasser ist, siedet bei $179,5^{\circ}$, das Keton der Benzoësäure *Diphenylketon* oder *Benzophenon* $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$ ist starr, krystallinisch, schmilzt bei 46° und siedet bei 315° .

Leichtflüchtige Aldehyde und Ketone haben einen verschiedenen, stärkeren oder schwächeren charakteristischen Geruch, und das ungesättigte Aldehyd Acrolein $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ riecht ungemain scharf und stechend.

Chemische Beziehungen der Aldehyde im Allgemeinen. Doppelte Zersetzungen derselben.

219. Den chemischen Eigenschaften nach bilden die Aldehyde eine der eigenthümlichsten und sonderbarsten Gruppen; ungeachtet dessen, dass sie auf Grundlage der oben erörterten und anderer Erwägungen für gesättigte Verbindungen gehalten werden müssen, sind sie in vielen Fällen zu directer Vereinigung mit anderen Molecülen fähig. Andererseits können die Aldehyde bei doppelten Zersetzungen nicht nur ein Mal ein Atom Wasserstoff, ein anderes Mal ein Atom Sauerstoff, sondern auch diese beiden Atome zugleich vertauschen, so dass diese Reaction dem Aeussern nach als Substitution eines Wasserrestes erscheint. Beispiele einer Veränderung der chemischen Structur der Molecüle oder deren Reste, bei Einwirkung starker Reagentien, giebt es auch für solche Substanzen, die

allgemein als gesättigt anerkannt werden; ein solcher Fall tritt z. B. bei der Bildung von essigsäurem Natrium aus Kohlensäure und Natriummethyl u. s. w. ein. Eine ähnliche Umgruppierung muss auch bei den meisten Verwandlungen der Aldehyde angenommen werden; hier geschieht aber eine solche mit besonderer Leichtigkeit und weist, da sie sich hauptsächlich auf den Wasserstoff und Sauerstoff der Gruppe CHO erstreckt, auf die ausserordentliche Beweglichkeit dieser Atome hin.

Die Reactionen, von denen hier und weiter unten die Rede sein wird, sind hauptsächlich an zwei der bekanntesten Aldehyde, an Essigsäurealdehyd und Benzoësäurealdehyd, beobachtet worden. — Zu den doppelten Zersetzungen der Aldehyde müssen, ausser der Substitution des Wasserstoffs der Gruppe CHO durch Cl (der Umwandlung in das Chloranhydrid einer Säure) und der Substitution von O durch zwei Atome Chlor, wovon bereits oben (s. §§ 119 und 214) die Rede war, noch gerechnet werden: der Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel, welcher bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff stattfindet, die Substitution des Wasserstoffs der Kohlenwasserstoffgruppe durch Chlor, die am Valeriansäurealdehyd beobachtet worden (Kündig), das Nitriren der aromatischen Aldehyde u. s. w.

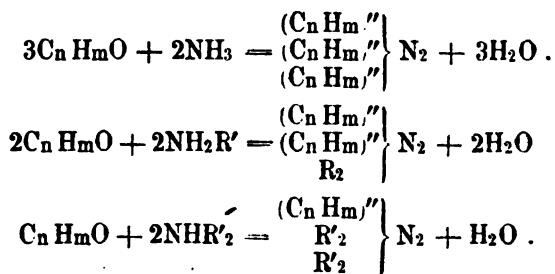
Bei allen diesen Reactionen bleibt, im Gegensatz zu dem Fall, wo der Austausch sich auf H und O zugleich erstreckt, der Sättigungsgrad des Molecüls unverändert. Ein bemerkenswerther Fall des Austausches letzterer Art, als dessen Resultat ein ungesättigtes Molecül auftritt, findet bei Einwirkung von Phosgen auf Essigsäurealdehyd statt (Harnitz - Harnitzky):

Chloraceten
(ein Isomer vom Chlorvinyl)



Ausserdem tritt eine ziemlich allgemeine, den Aldehyden eigene Form doppelter Zersetzung ein, wenn auf sie Ammoniak oder Amine — mehr oder weniger substituirte Ammoniake (s. § 80) — einwirken. Mit den letzteren soll diese Substitution mit besonderer Leichtigkeit vor sich gehen, und sogar an Essigsäurealdehyd und Acrolein gelingen (Schiff), während mit Ammoniak besonders einige complicirtere gesättigte (Oenanthaldehyd $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$) und die aromatischen Aldehyde dem doppelten

Austausche unterliegen. Aller Sauerstoff des Aldehyds und aller Wasserstoff des Ammoniaks, oder aller ammoniakale, direct mit Stickstoff verbundene Wasserstoff des Amins scheidet sich hierbei in Form von Wasser aus, so dass diese Reactionen durch folgende allgemeine Gleichungen gegeben werden können:



Einige dieser Derivate, die überhaupt schwach-alkalische Eigenschaften besitzen, können bei Einwirkung erhöhter Temperatur in Substanzen von ausgesprochen-alkalischem Character übergehen. Dieser Uebergang wird wahrscheinlich durch eine Veränderung in der chemischen Structur der zweiatomigen Kohlenwasserstoffgruppe hervorgerufen. Die Möglichkeit einer solchen Umwandlung wird durch Beobachtungen (Carius) des Ueberganges einiger, die Gruppe C_2H_4 (Aethyliden) enthaltender Derivate, zu denen dieselbe aus Essigsäurealdehyd getreten war, in isomere äthylenhaltige Derivate bewiesen. Als Beispiel des erwähnten Ueberganges kann die Umwandlung

von Hydrobenzamid $\left. \begin{matrix} C_7H_6 \\ C_7H_6 \\ C_7H_6 \end{matrix} \right\} N_2$ (ein Körper, der sich bei Einwirkung von Ammoniakhydrat auf Benzaldehyd bildet) in ein isomeres Alkali *Amarin*, oder die von *Furfuramid* im *Furfurin* (s. § 245) dienen.

Additionen der Aldehyde.

220. In Folge der soeben erörterten Reactionen und ihrer Befähigung zu scheinbar directen Additionen stellen sich die Aldehyde, so zu sagen, zwischen die gesättigten und ungesättigten Moleetle. Aehnlich diesen letzteren äussern sie auch ein Bestreben, in Polymere überzugehen; aus zwei oder mehr Aldehydmoleetlen bildet sich dann ein neues Moleetl. Ueber die chemische Structur verschiedener polymerer Modificationen der

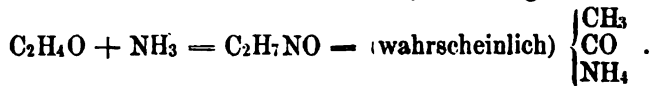
Aldehyde ist noch nichts Bestimmtes bekannt. Essigsäurealdehyd verwandelt sich mit der Zeit ganz von selbst in einen flüchtigen krystallinischen Körper, *Metaldehyd*, der beim Erwärmen bis auf 180—200° von Neuem in Aldehyd übergeht. Neben Metaldehyd entsteht aus Aldehyd, bei Einwirkung von Wasser mit einem geringen Zusatz irgend einer mineralischen Säure, eine flüssige, bei 124° siedende Varietät, *Paraldehyd*, deren empirische Formel, nach der Dampfdichte zu urtheilen, $C_6H_{12}O_3$ ist, und die ebenfalls wiederum in Aldehyd übergehen kann. Mit dem Paraldehyd identisch oder isomer ist das *Etaldehyd* (Fehling), welches sich in der Kälte aus Aldehyd in Krystallen ausscheidet, die bei +2° schmelzen, und welches bei Einwirkung verschiedener Reagentien (PCl₅, Essigsäureanhydrid u. a.) im Allgemeinen dieselben Derivate, wie Aldehyd selbst, giebt. Die Fähigkeit dieses und der vorbenannten Polymere, sich in Aldehyd zu verwandeln, scheint darauf hinzuweisen, dass bei ihrer Bildung aus Aldehyd die Vereinigung der Moleküle dieses letzteren unter sich nicht in Folge unmittelbarer Wechselwirkung der Kohlenstoffatome (wie dies wahrscheinlich bei wirklich ungesättigten Körpern der Fall ist), sondern vermittelt der Sauerstoffatome zu Stande kommt. Bei Einwirkung von Chlorzink, sowie auch unter einigen anderen Bedingungen, entsteht aus dem Essigsäurealdehyd *Acetaldehyd*, eine bei 110° siedende Flüssigkeit von scharfem Geruch, deren Molekül $C_4H_8O_2$ ist. Auf ähnliche Weise, und zwar noch leichter, geht das ungesättigte Acrolein in Polymere über. — Benzaldehyd geht, bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Cyankalium oder beim Erwärmen bis auf 100° mit Kalk- oder Barytwasser, in das weisse krystallinische Polymer *Benzoin* $C_{14}H_{12}O_2$ über, welches sich durch die Fähigkeit auszeichnet, unter dem Einfluss von Chlor oder rauchender Salpetersäure H_2 zu verlieren und in *Benzyl* $C_{14}H_{10}O_2$ überzugehen, und unter dem Einfluss von Natriumamalgam O auszuscheiden und *Desoxybenzoin* $C_{14}H_{12}O$ (Zinin) zu geben.

Besonders charakteristisch ist für Aldehyde die Addition eines Atoms Sauerstoff, wobei sie sich in die entsprechenden Säuren verwandeln; ein Atom Wasserstoff des Aldehyds geht hierbei in einen Wasserrest über, und die Gruppe CHO wird

zu $\left. \begin{array}{l} CO \\ H \end{array} \right\} O$. Das Bestreben der Aldehyde, sich mit Sauer-

stoff zu vereinigen, ist gewöhnlich so gross, dass sie grösstentheils fähig sind, den Sauerstoff der Luft zu absorbiren, Silberoxyd zu reduciren u. s. w. Eine dem Resultate nach de Oxydation entgegengesetzte Reaction bietet die Addition von Wasserstoff zu den Aldehyden (vgl. § 132), wobei eine Verschiebung des Sauerstoffatoms derselben Gruppe CHO, die in $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ verwandelt wird, stattfinden muss. — Merkwürdig ist, dass diese beiden Reactionen, Oxydation des *einen* und Reducation eines anderen Aldehydmolecülls, unter Einwirkung eines Alkali gleichzeitig vor sich gehen (s. §§ 132 und 139).

Für die einfacheren gesättigten Aldehyde ist auch die Fähigkeit, sich direct mit Ammoniak zu vereinigen, charakteristisch. Je nach der Natur des Aldehyds und den Umständen, unter denen die Reaction vor sich geht (ob Ammoniak in Gasform oder in wässriger Lösung angewandt wurde u. a.), kann das Resultat dieser letzteren verschieden sein: ein Molecül Aldehyd vereinigt sich entweder mit *einem* oder mit drei Molecülen Ammoniak. Im ersteren Falle entstehen sogenannte *Aldehydammoniake*, die wahrscheinlich dem Salmiak analog sind und statt Chlor das Radical der organischen Säure enthalten. So verhält sich das einfachste, das Essigsäurealdehyd:



Bei Einwirkung von Säuren scheidet das Aldehydammoniak wieder das Aldehyd aus.

Bei derselben äusseren Form kann die Reaction, wie es scheint, auch eine andere innere Bedeutung haben; sogenanntes *Valeraldehydammoniak* $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}$ ist z. B. eine schwache Basis und kann sich mit Säuren verbinden (H. Strecker). Ein solches Verhalten weist auf eine Analogie mit dem Ammoniak und nicht mit dem Salmiak hin, und lässt für dieses Aldehydammoniak, ähnlich wie für die aus Aethylenoxyd entstehenden Basen, vielleicht das Molecül $\left[(\text{C}_5\text{H}_{10}) \underset{\text{H}_2}{\text{HO}} \right] \text{N}$, wo C_5H_{10} dieselbe Structur wie im Valeraldehyd besitzt, annehmen.

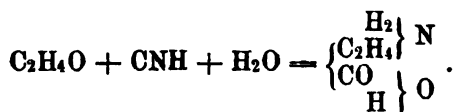
Mit wässrigem Ammoniak bis auf 130° in einer zugeschmolzenen Röhre erwärmt, giebt das Valeraldehyd die Reaction:



Der entstandene Körper ist ein Alkali, welchem wahrscheinlich die abgekürzte rationelle Formel $\left\{ \begin{array}{l} [(C_5H_{10})''HO] \\ [(C_5H_{10})''HO] \\ [(C_5H_{10})''HO] \end{array} \right\} N$

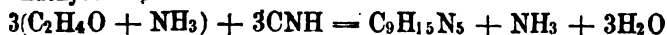
entspricht. — Ob die Gruppe C_5H_{10} hier dieselbe Structur besitzt, wie in dem Valeraldehyde, bleibt noch unentschieden. Es ist möglich, dass der Unterschied der für verschiedene Aldehyde stattfindenden Umwandlungen durch die verschiedene Structur derjenigen Gruppe bedingt wird, welche in ihnen mit CHO verbunden ist, dass z. B. normalen Alkoholen entsprechende Aldehyde sich vornehmlich zu gewissen, und die den primären Pseudoalkoholen entsprechenden zu einer anderen Art Reaction befähigt herausstellen werden.

Zu den Fällen directer Vereinigung der Aldehyde gehört noch die Addition gleicher Molecüle von Aldehyden und von wasserfreiem Cyanwasserstoff (Gauthier) und die Bildung von Alanin (s. § 179) und dessen Homologen. Obgleich Alanin aus Essigsäurealdehydammoniak und Blausäure, unter Mitwirkung von Salzsäure, erhalten wird, so erscheint das Endresultat der Reaction doch als Addition von Cyanwasserstoff und Wasser:

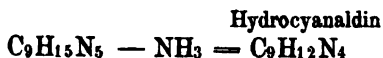


Die Bildung von Alanin soll übrigens die letzte Phase sein, der zwei andere vorausgehen (H. Strecker), bei welchen Basen von unbekannter chemischer Structur entstehen:

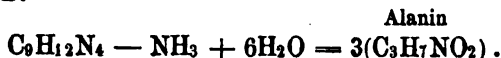
Aldehydammoniak



bei Mitwirkung von Salzsäure entsteht:

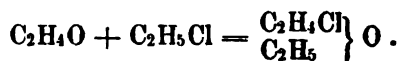
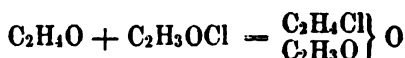
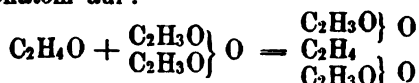


und endlich:

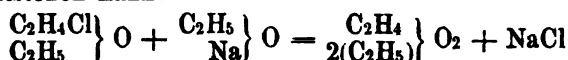


Obgleich die Glycole, zu denen sich die Aldehyde wie Oxyde (vollkommene Anhydride) verhielten, noch nicht entdeckt und vielleicht existenzunfähig sind, so kennt man doch viele Derivate, die als Substitutionsproducte des Hydratwasserstoffs dieser Glycole betrachtet werden können. Zu solchen Deri-

vaten, die durch Addition verschiedener Moleküle zu Essigsäurealdehyd erhalten werden, stehen diese letzteren in derselben Beziehung, wie Aethylenoxyd zu den entsprechenden Derivaten des Aethylglycols. — Essigsäurealdehyd vereinigt sich z. B. mit Essigsäureanhydrid, Chloracetyl, Chloräthyl, und als bindendes Element tritt in diesen Verbindungen wahrscheinlich das Sauerstoffatom auf:

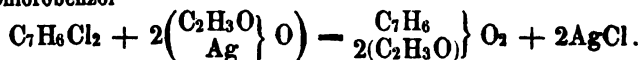


Ebensolche Aldehydderivate können auch durch doppelte Zersetzungen der Chlor enthaltenden Derivate erhalten werden. Die Verbindung von Aldehyd mit Chloräthyl giebt z. B. mit Natriumalkoholat *Acetal* (ein Isomer des Diäthylglycols, s. § 211), einen Körper, der auch beim Oxydiren von Weingeist entstehen kann:



oder auch

Chlorobenzol



Alle diese Aldehydderivate unterscheiden sich im Allgemeinen von den isomeren Glycolderivaten dadurch, dass sie bei Zersetzungen, wo die letzteren ein Hydrat d. h. das Glycol ausscheiden, kein Hydrat bilden, sondern das Aldehyd regeneriren, z. B.:



Endlich besitzen die Aldehyde, so gut wie viele Ketone, die Fähigkeit, sich mit sauren schwefligsauren Alkalisalzen und mit Schwefligsäure zu vereinigen. Im letzteren Falle entstehen besondere Säuren, im ersteren Salze dieser Säuren, die gewöhnlich die Form kleiner schuppiger Krystalle besitzen und bei Einwirkung von Alkalien oder kohlen-sauren Alkalien von

Neuem das Aldehyd ausscheiden. Die Bildung dieser Salze geschieht mit besonderer Leichtigkeit, und ihrer bedient man sich öfters zur Darstellung von Aldehyden in reinem Zustande.

Chemisches Verhalten der Ketone.

221. Aehnlich den Aldehyden sind auch die Ketone zu doppelten Zersetzungen und zu Additionsreactionen fähig. Das Bestreben zu den letzteren ist in ihnen jedoch weniger scharf als in den Aldehyden ausgesprochen. — Eine dritte interessante Reihe von Umwandlungen der Ketone, Umwandlungen, die durch Ausscheidung von Wasser bedingt werden, finden bei Einwirkung einiger Wasser absorbirender Substanzen, wie z. B. Schwefelsäure u. a., statt. In allen diesen Fällen wird der Kohlenstoffgehalt des Molecüls nicht verringert, zuweilen nimmt er sogar noch zu, ein Umstand, der das Vorhandensein eines unmittelbaren Zusammenhanges zwischen allen Kohlenstoffatomen des Ketonmolecüls offenbart. Endlich ist die Oxydation der Ketone eine solche, und, wie es scheint, ziemlich regelmässige Umwandlung derselben, bei welcher Producte von geringerem Kohlenstoffgehalt, als der des Ketonmolecüls war, entstehen. — Uebrigens sind die auf alle diese Fälle bezüglichen Thatsachen hauptsächlich nur an *Dimethylketon* (Essigsäureketon, *Aceton*) beobachtet worden.

Die wichtigste doppelte Zersetzung des Acetons besteht in einem Austausch entweder von Wasserstoff (bei Einwirkung von Chlor oder Brom), oder von Sauerstoff (bei Einwirkung von PCl_5) gegen ein Haloïd. Die Quantität des eintretenden Haloïds und des sich ausscheidenden Wasserstoffs variirt, je nach den Bedingungen der Reaction, zwischen ein und fünf Atomen. — Der durch Substitution des Sauerstoffs erhaltene Körper ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$, Friedel's *Methylchloracetol*) ist offenbar eine Chlorverbindung einer der isomeren Propylenvarietäten,

und sehr wahrscheinlich $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$.

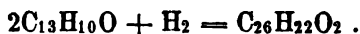
So gut wie andere Haloïdverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} kann auch Methylchloracetol HCl verlieren und dadurch in $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ übergehen. — Gechlorte Acetone können ihrerseits O gegen Cl_2 vertauschen, und die entstandenen Körper können HCl abgeben (Fittig und Borsche), so dass

man auf diese Weise von Aceton zu mehr oder weniger haloidhaltigen, gesättigten $C_3(H \text{ und } Cl)_8$ oder ungesättigten $C_3 H$ und $Cl)_6$ Haloidderivaten übergehen kann.

Aller Wahrscheinlichkeit nach zeigen auch andere Ketone dasselbe Verhalten, und da diese im Allgemeinen ohne Schwierigkeit synthetisch, mit bestimmter chemischer Structur dargestellt werden können, so müssen die beschriebenen Substitutionen zur Bereitung verschiedener Varietäten von Haloidderivaten der Kohlenwasserstoffe führen, von denen man ferner zu bestimmten Modificationen von Körpern anderer Classen übergehen kann.

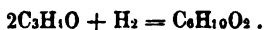
Mit Ammoniak kann Aceton in ähnliche doppelte Zersetzungen treten, wie die Aldehyde. Hier sowohl wie dort werden der Sauerstoff des Acetons und der Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser eliminirt; als Resultat der Reaction erscheint eine Basis $C_3H_5N_2 = (C_3H_5)''_3N_2$ *Acetonin* (Städeler).

Nach der Fähigkeit Wasserstoff zu binden, die, wie es scheint, allen Ketonen zukommt, entsprechen sie den Aldehyden (s. § 213), zugleich aber unterscheiden sie sich scharf von letzteren durch ihre Unfähigkeit, sich mit Sauerstoff direct zu vereinigen. Neben der Addition von zwei Atomen Wasserstoff zum Ketonmolecul (der Bildung des secundären Alkohols findet hier gewöhnlich noch eine andere Reaction statt, eine Vereinigung von zwei Atomen Wasserstoff mit zwei Moleculen Keton, wobei aus Aceton sogenanntes *Pinacou* (Städeler, Friedel), aus *Benzophenon* (Benzoësäureketon) *Benzpinacou* (Linnemann) entsteht: *)



Die Pinacone erscheinen zuweilen in verschiedenen Varietäten, die sich durch ihren Siedepunct und auch noch dadurch unterscheiden, dass einige von ihnen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, andere starr sind. Die Bildungsreaction der Pinacone ist offenbar eine Zwischenphase in der Umwandlung

*) Einige Aldehyde sind ebenfalls zu einer ähnlichen Umwandlung fähig. Wenigstens kann eines von ihnen, das Acrolein, *Acropinacou* (Linnemann) geben:



der Ketone zu Alkoholen; dessen ungeachtet giebt, bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff, nur Benzpinacon den Alkohol *Benzhydrol* (s. § 141), während Pinacon ganz unverändert bleibt (Linnemann). Durch oxydirende Reagentien werden die Pinacone wieder in das Keton verwandelt, ein Umstand, der vermuthen lässt, dass in dem Pinaconmolecul ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den Kohlenstoffgruppen, die dem Keton angehörten, nicht bestehe, und dass diese Körper Anhydridhydrate seien. Bei dieser Voraussetzung käme

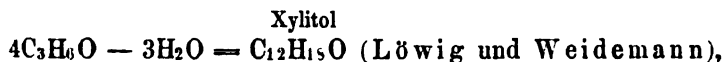
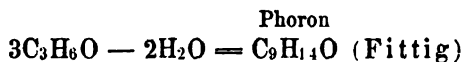
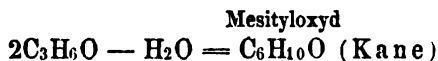
dem Pinacon die (abgekürzte) rationale Formel $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_6 \\ \text{H} \end{matrix} \left. \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \right\}$ zu.

Mit zweifachschwefligsauren Alkalisalzen vereinigen sich die meisten Ketone, wie die Aldehyde, leicht zu krystallinischen Verbindungen, doch giebt es auch Ketone, die diese Fähigkeit nicht besitzen. Solche sind z. B. Propyläthylketon

$\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ (Butlerow) und Phenyläthylketon $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ (Kalle).

Bei Einwirkung von Haloiden können die Ketone nicht nur ihren Wasserstoff gegen diese vertauschen, sondern sich sogar direct mit ihnen vereinigen; Aceton wenigstens kann mit Brom den Körper $\text{C}_3\text{H}_6\text{OBr}_2$ geben (Linnemann), dessen chemische Structur noch unbestimmt bleibt. Dieser Körper ist ziemlich unbeständig und scheidet leicht HBr oder 2HBr ab, wodurch er in Propion- oder Acrylderivate übergeht.

Eine besondere Reihe interessanter, doch wenig erforschter Umwandlungen, begleitet von einer Complication (von einer directen Vereinigung der Kohlenstoffatome unter einander), erleidet das Aceton, wenn es eine grössere oder geringere Quantität Wasser, unter dem Einfluss von Schwefelsäure, gebranntem Kalk, Aetzkali u. a., verliert. Hierher gehören folgende Reactionen (vgl. § 115):



sowie auch

Butlerow.

Mesitylen



Es ist interessant, dass das nach seiner Zusammensetzung zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen gehörende Mesitylen dennoch bei der Oxydation zuletzt Essigsäure giebt (Fittig), und durch diese Umwandlung seine Beziehung zu dieser Säure beurkundet. Die Umwandlung des Mesityloxyds macht es möglich, neue interessante Synthesen zu verwirklichen: mit nascirendem Wasserstoff bildet es eine dicke Flüssigkeit, die (ihres Geruches wegen) *Mesitcampher* genannt worden:



und dieser letztere giebt mit Chlorzink den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ (Baeyer), der seiner empirischen Formel nach den Camphenen homolog ist.

Während die Ketone unfähig sind, Sauerstoff zu binden, zerfallen dieselben bei Einwirkung oxydirender Substanzen (beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser oder mit einer Auflösung von zweifachchromsaurem Kalium und Schwefelsäure) und geben einatomige Säuren. Nach den bis jetzt angestellten Beobachtungen zu urtheilen, geschieht diese Zersetzung regelmässig. Als Resultat derselben treten zwei Gruppen auf: die eine enthält allen Kohlenstoff des einen der Alkoholradicale, die andere den Kohlenstoff des andern Alkoholradicals nebst der Gruppe CO. Aceton giebt auf diese Weise Ameisen- und Essigsäure, Diäthylketon Essig- und Propionsäure (Wanklyn), Methyläthylketon nur Essigsäure, und Methylamylketon Essig- und Valeriansäure (Popoff). — Das allgemeine Gesetz dieser Oxydation scheint das zu sein, dass, wenn die Alkoholradicale im Keton verschieden sind, die Gruppe CO beim Oxydiren stets mit dem einfacheren von ihnen verbunden bleibt.

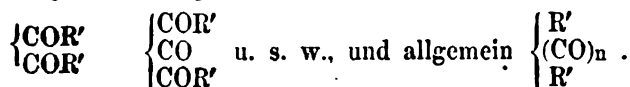
Mehratomige Aldehyde und Ketone.

222. Aus dem oben über die chemische Structur der Aldehyde und Ketone Gesagten ist ersichtlich, dass für die ersteren ausser dem Kohlenwasserstoffradical im Molekül, die Anwesenheit der einatomigen Gruppe CHO, welche direct mit jenem verbunden ist, und für die letzteren die Anwesenheit der zweiatomigen Gruppe CO charakteristisch ist. Im Molekül der Aldehyde und Ketone, welche einatomigen Alkoholen und

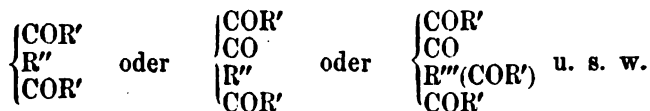
Säuren entsprechen, sind diese Gruppen einmal enthalten, doch ist einleuchtend, dass von rein theoretischem Standpunkte aus Aldehyde und Ketone denkbar sind, welche dieselben mehr als ein Mal enthalten, und den vielatomigen Alkoholen und vielbasischen Säuren entsprechen. Als solche Aldehyde erschienen z. B. die Verbindungen:



und die mehratomigen Ketone müssten noch mannichfaltigeren Formeln entsprechen. In der That ist für die letzteren eine Aggregation der Gruppen CO in Folge directer Vereinigung derselben unter einander denkbar,*) deren Resultat in allen Fällen eine zweiatomige Gruppe wäre, die folglich noch zwei einatomige Radicale binden könnte. Hieraus ergibt sich die *theoretische* Möglichkeit folgender Reihe von Ketonen:



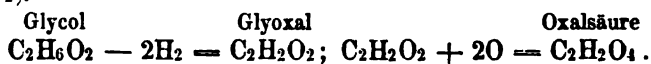
Ferner ist es denkbar, dass eine grössere oder geringere Anzahl Gruppen CO, in Verbindung mit einem einatomigen Kohlenwasserstoffradical, sich vermittelst eines vielatomigen Radicals zu einem Molecül vereinigen. Eine solche Reihe von Ketonen wäre eine Wiederholung der oben angeführten Reihe von Aldehyden, mit dem Unterschiede jedoch, dass in ihnen statt der Gruppen CHO die Gruppen COR' enthalten wären. Endlich sind auch noch solche Molecüle denkbar, in denen eine verschiedene Anzahl Gruppen CO nicht durch eine, sondern durch mehrere vielatomige Kohlenwasserstoffradicale verbunden wäre, und solche, wo diese Gruppen theils unmittelbar, theils mittelst Radicale unter einander vereinigt wären. Z. B.



Mit einem Wort, hier sowohl, wie in anderen Classen von

*) Dass eine solche Vereinigung, wenigstens in gewissen Grenzen und unter gewissen Bedingungen, möglich ist, wird schon durch das Erscheinen der Gruppe $\begin{cases} \text{CO} \\ \text{CO} \end{cases}$ in der Oxalsäure bewiesen.

Substanzen, erscheint die Bildung einer Menge nach Complication und Zusammensetzung äusserst verschiedener Molecüle, die aber stets gewisse Eigenschaften gemein haben, theoretisch möglich. Leider sind hier die Thatsachen noch ziemlich weit hinter der Theorie zurückgeblieben. Von den mehratomigen Aldehyden ist am meisten das *Glyoxal* $C_2H_2O_2$ (Debus) erforscht, das wahrscheinlich das Molecül $\begin{Bmatrix} CHO \\ CHO \end{Bmatrix}$ (s. oben) besitzt und zwischen Glycol und Oxalsäure ebenso steht, wie Essigsäurealdehyd zwischen Aethylalkohol und Essigsäure (vgl. § 131).



Glyoxal ist bei allmähligem Oxydiren von Weingeist erhalten worden, doch bildet es sich auch, wie es scheint, beim Oxydiren des Glycols (Debus). Es ist eine amorphe, feste, weisse, zerfliessliche Substanz; bei schwachem Oxydiren giebt es Glyoxylsäure (s. § 245) $C_2H_2O_2 + O = C_2H_2O_3$, und bei stärkerem Oxalsäure $C_2H_2O_4$; bei Einwirkung von Alkalien geht es leicht in Glycolsäure über:



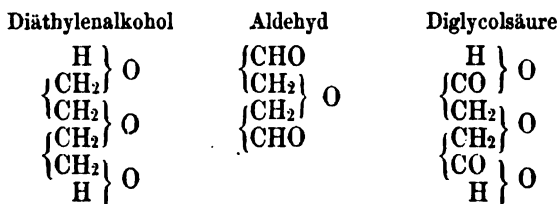
Glyoxal äussert seine Aldehydnatur nicht nur durch die Verbindungsfähigkeit mit Sauerstoff, sondern auch durch die Eigenschaft, sich mit doppeltschwefligsauren Salzen der Alkalimetalle zu vereinigen, Silber zu reduciren und mit Ammoniak in doppelte Zersetzung zu treten, wobei aller Sauerstoff als Wasser eliminirt wird und Basen (*Glycosin* und *Glyoxalin*) entstehen.

222a. In neuester Zeit sind auch andere mehratomige Aldehyde bekannt geworden. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Phtalsäurechloranhydrid oder von Natriumamalgam auf eine Lösung von Phtalsäure erhielt man (Kolbe und Wischin) *Phtalaldehyd* $C_6H_4'' \begin{Bmatrix} CHO \\ CHO \end{Bmatrix}$. Dasselbe ist krystallinisch, in kaltem Wasser wenig löslich, mit zweifachschwefligsaurem Natrium eine krystallinische Verbindung eingehend. Seine Neigung zur Oxydation scheint nur eine geringe zu sein.

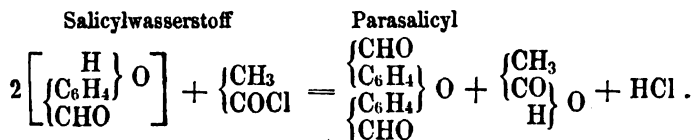
Zu den besonderen mehratomigen aldehydartigen Körpern scheinen auch die ölförmigen Substanzen zu gehören, welche durch Oxydation von Palmitolsäure und Stearolsäure entstehen

(s. § 174a). Dieses sind das sogenannte *Korkaldehyd* $C_8H_{14}O_3$ (H. Schröder) und *Azelainaldehyd* $C_9H_{16}O_3$ (Overbeck). Durch Oxydation können diese Körper, wie es scheint, in Kork- und Azelainsäure übergehen, dass sie aber zu diesen zweibasischen Säuren nicht in derselben Beziehung, wie ein wirkliches zweiatomiges Aldehyd zu seiner zweibasischen Säure (wie z. B. Phtalaldehyd zu Phtalsäure), stehen, geht zur Genuge schon aus ihrem Sauerstoffgehalte hervor.

Zu den mehratomigen Aldehyden können ferner die Körper gerechnet werden, welche mehr als ein Mal die mit Kohlenwasserstoffradical vereinigte Gruppe CHO enthalten, deren Molecül aber nicht *einheitlich* ist, sondern aus zwei oder mehreren mittelst Sauerstoff zusammenhängenden Radicalen (Aldehydresten) besteht. So ist z. B. ein aldehydartiger Körper denkbar, der den Uebergang zwischen zwei Anhydridohydraten (s. unten), dem sogenannten Diäthylenglycol (einem der unvollständigen Anhydride von Aethylenglycol) und der Diglycolsäure (einem unvollständigen Anhydrid von Glycolsäure), bilden würde:



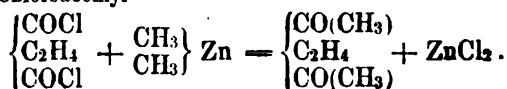
Unter den gesättigten Substanzen sind solche aldehydartige Körper noch unbekannt, von den aromatischen Verbindungen soll aber das sogenannte *Parasalicyl* hierher gehören (Perkin). Dieser krystallinische Körper bildet sich durch Verlust von Wasser (bei der Einwirkung von Essigsäurechloranhydrid) aus dem Salicylwasserstoff (Aldehyd von Salicylsäure, einem aldehydartigen Anhydridohydrate):



223. Mehratomige Ketone sind gleich mehratomigen Aldehyden fast unbekannt geblieben. Bei trockener Destillation

von Salzen einiger zweiatomiger Säuren sind zwar Körper (aus Bernsteinsäure *Succinon*, aus Korksäure *Suberon*) erhalten worden, die Ketone zu sein scheinen, jedoch noch fast gar nicht erforscht sind. Mit Wahrscheinlichkeit liess sich*) die Bildung von Ketonen bei Einwirkung von Haloïdanhydriden mehrbasischer Säuren auf Verbindungen von Zink mit Alkoholradicalen erwarten, z. B.

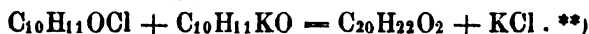
Chlorsuccinyl



In der That gelang es in der neuesten Zeit, auf ähnliche Weise zwei Ketone darzustellen: durch Einwirkung von Phtal säurechloranhydrid und Bernsteinsäurechloranhydrid auf Zinkäthyl sind *Phenylendiäthylketon* $\text{C}_6\text{H}_4'' \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \right\}$ und *Aethy lendiäthylketon* $\text{C}_2\text{H}_4'' \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \right\}$ erhalten worden (Kolbe und Wischin). Zu Ketonen, welche die Gruppe CO mehr als ein Mal enthalten, gehören wahrscheinlich ferner die sogenannten Radicale einatomiger Säuren. Von diesen kennt man *Butyryl* $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ (Freund), *Benzoyl* $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (Brigel) und *Cuminy l* $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2$ (Chiozza) (richtiger *Dibutyryl*, *Dibenzoyl*, *Di cuminy l*), von denen die beiden ersteren gewonnen wurden durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Chloranhydride der Säuren, z. B.



und das letztere 'durch doppelte Zersetzung des Chloranhydrides mit dem Aldehydderivat von Kalium, d. h. mit einem Körper, der das Aldehyd vorstellt, in welchem ein Wasserstoffatom durch Kalium substituirt ist:



*) Da die Reactionen zwischen den Chloranhydriden der zweibasi schen Säuren und den zinkorganischen Verbindungen noch nicht verwirklicht waren, stand hier in der Originalausgabe „lässt sich.“

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

**) Es sind offenbar auch ähnliche gemischte *Diradical*e denkbar. d. h. Molecüle, welche durch Vereinigung von zwei verschiedenen Säureradicalen entstanden sind. Zu solchen gehört vielleicht *Acetylcampher*, welcher durch Einwirkung zuerst von Natrium und dann von Chloracetyl auf den gewöhnlichen (Laurineen-)campher entsteht (Bau bigny). Ist dieser

Da den Säureradicalen überhaupt die Structur $\begin{Bmatrix} R' \\ CO \end{Bmatrix}$ zukommt, so ist einleuchtend, dass einem Körper, der durch Vereinigung zweier solcher Radicale unter einander entstanden ist, die Formel $\begin{Bmatrix} CO(R') \\ CO(R') \end{Bmatrix}$ entsprechen muss. — Was die Umwandlungen dieser Körper anbelangt, so ist bekannt, dass sie alle bei Einwirkung von Alkalien diejenige Säure liefern, deren Radical der Verdoppelung unterlag. Zugleich erhält man aus Dibenzoyl Benzoaldehyd (eigentlich ein Umwandlungsproduct dieses Aldehyds durch ein Alkali, den Benzoalkohol), und aus Dicumyl Cuminaldehyd. Aus Dibutyryl entsteht, bei Einwirkung von Alkalien, neben Buttersäure eine eigenthümliche Flüssigkeit, welche wahrscheinlich ebenfalls ein Umwandlungsproduct des Aldehyds ist. — Auf ihre Analogie mit den Ketonen sind die in Rede stehenden Körper nicht erforscht; zu bemerken ist nur, dass Dibutyryl sich nicht direct mit doppeltschwefeligen sauren Alkalisalzen vereinigt.

Thio- und Haloälderivate der Aldehyde und Ketone.

224. Thioderivate der Aldehyde sind im Allgemeinen wenig, und Thioderivate der Ketone fast gar nicht erforscht. Sogar diejenigen Substanzen, die ihrer Entstehung und empirischen Zusammensetzung nach zu den ersteren gezählt werden können, sind wohl kaum in Wirklichkeit Aldehyde, in denen der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; wenigstens gehen sie beim Oxydiren nicht direct in Thiosäuren über, wie es sich erwarten liesse. Zu diesen Körpern gehören *Sulfoaldehyd* oder *Schwefeläthyliden* C_2H_4S , ein Isomer des Schwefeläthylens, welches bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd erhalten wird (vgl. § 219), und zwei mit einander isomere, oder auch polymere Körper, die aus Bittermandelöl entstehen und der einfachsten Formel C_7H_6S entsprechen. Die Grösse ihres Molecöls ist unbekannt. Der eine von ihnen, *Sulfobenzol*

Campher ein wirkliches Aldehyd $C_{10}H_{16}O = \begin{Bmatrix} C_9H_{15} \\ CHO \end{Bmatrix}$, so kommt dem Ace-

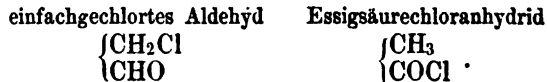
tylcampher vielleicht die Formel $\begin{Bmatrix} C_9H_{15} \\ CO \\ CO \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ zu.

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

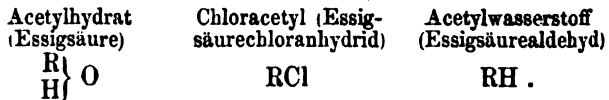
genannt, wird bei doppelter Zersetzung von Chlorbenzol $C_7H_5Cl_2$ (welches aus Benzoëaldehyd bei Einwirkung von PCl_5 entsteht) mit Kaliumsulfhydrat erhalten; der andere, der sogenannte *Sulfobenzoylwasserstoff* oder *Thiobenzoëaldehyd*, bildet sich aus Benzoëaldehyd unter dem Einfluss von Schwefelammonium. — Alle diese Verbindungen sind starre, weisse Körper. Von ihnen ist Schwefeläthyliden flüchtig, die beiden übrigen zersetzen sich beim Erwärmen (vgl. § 118).

Der bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Zinkäthyl entstehende Körper $C_5H_{10}S$ (Grabowski) stellt vielleicht ein Thioketon $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CS} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ vor.

Was die Haloëdderivate anbelangt, so lässt sich schon aus der chemischen Structur der Aldehyde der Schluss ziehen, dass die Substitutionsfälle von Wasserstoff in Aldehyden durch Chlor in zwei scharf von einander geschiedene Kategorien zerfallen; es kann entweder der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffgruppe oder der Wasserstoff der Gruppe CHO substituiert werden. — Im ersteren Falle müssen die Körper den Aldehydcharacter beibehalten und können als eigentliche *gechlorte, gebromte Aldehyde* bezeichnet werden; im zweiten entstehen *Säurehaloëd-anhydride*, Körper, die in demselben Sinne Haloëdverbindungen von Säureradicalen, wie die Aldehyde Wasserstoffverbindungen dieser Radicale sind. So z. B. ist beim Substituieren eines Wasserstoffatoms im Essigsäurealdehyd durch Chlor die Bildung zweier Körper denkbar:

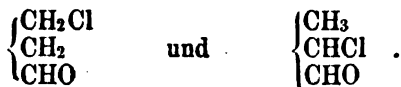


Die Beziehungen des letzteren zur Essigsäure und zum Aldehyd sind, wenn man durch R die Gruppe $\left[\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \end{matrix} \right]$ (das Radical *Acetyl*) bezeichnet, folgende:

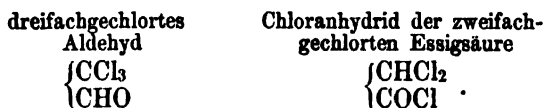


Es ist selbstverständlich, dass einem bestimmten einatomigen (einmal die Gruppe CHO enthaltenden) Aldehyd nur ein

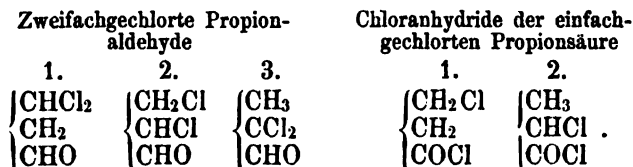
Säurehaloïdanhydrid entspricht, z. B. dem Buttersäurealdehyd das Chlorbutyryl, dem Isobuttersäurealdehyd das Chlorisobutyryl u. s. w., während für die gechlorten Aldehyde Isomeriefälle denkbar sind, sobald nicht alle Wasserstoffatome in der Kohlenwasserstoffgruppe des Aldehyds gleiche chemische Bedeutung haben. So z. B. ist die Existenz zweier isomerer Varietäten des einfachgechlorten Propionaldehyds denkbar:



Derivate, welche ein einatomiges Aldehyd vorstellen, in dem mehr als *ein* Atom Wasserstoff durch Haloïd substituiert ist, können ihrerseits Isomeriefälle darbieten und entweder als ein mehr oder weniger gechlortes Aldehyd, oder als das Chloranhydrid einer gechlorten Säure erscheinen. Z. B.



Zwischen den Körpern einer jeden dieser zwei Kategorien sind natürlich wieder Isomere denkbar, sobald die Haloïdatome, welche den Wasserstoff der Kohlenwasserstoffgruppe substituieren, verschieden vertheilt sein können. Z. B.



Sind aber die substituierenden Haloïde verschieden, so erscheinen auch noch solche Isomere möglich, in denen ein und dieselben Wasserstoffatome substituiert sind, mit dem Unterschiede jedoch, dass da, wo in dem einen Falle Chlor steht, in dem anderen sich Brom befindet. In der That ist für das Haloïdanhydrid der einfachgechlorten Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}$ nur ein Fall chemischer Structur möglich:



während für das diesem entsprechende Haloïdanhydrid $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClBrO}$ zwei Varietäten existiren:

einfachgechlortes Bromacetyl
(Bromanhydrid der Mono-
chloroessigsäure)

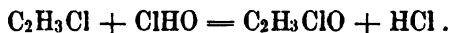


einfachgebromtes Chloracetyl
(Chloranhydrid der Mono-
bromoessigsäure)

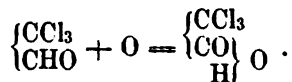


Was die Ketone anbelangt, so ist in ihnen aller Wasserstoff in Form von Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, und Substitutionen führen hier nicht, wie bei den Aldehyden, zur Bildung zweier, sondern nur einer Kategorie von Körpern, deren Isomeriefälle leicht vorauszusehen sind und keiner eingehenderen Erklärung bedürfen.

225. Es sind nur wenige Körper bekannt, die eigentliche substituirte Aldehyde vorstellen, die also die Gruppe CHO un-substituirt beibehalten. Hierher gehört von den einfacheren Verbindungen das *einfachgechlorte Essigaldehyd* $\begin{cases} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CHO} \end{cases}$, welches sonderbarerweise bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chlorvinyl entsteht (Glinsky):



Dieser Körper stellt ein dickliches, nicht flüchtiges Liquidum vor und geht bei der Oxydation sehr leicht (sogar durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff) in Monochloroessigsäure über. Zu den höher substituirten Haloïdderivaten gehören, wie es scheint, das *Chloral* oder *dreifachgechlorte Aldehyd* $\begin{cases} \text{CCl}_3 \\ \text{CHO} \end{cases}$ und das diesem wahrscheinlich analoge *Bromal* CHBr_3O . — Chloral ist übrigens noch nicht direct durch Substitution von Wasserstoff im Aldehyd erhalten, sondern durch anhaltendes Einwirken von Chlor auf wasserfreien Aethylalkohol bereitet worden (Liebig). Es entsteht auch bei Einwirkung von Salzsäure und Manganhyperoxyd auf Stärke (Städeler). Chloral ist eine farblose, schwere, ölige Flüssigkeit, die bei circa 99° siedet und einen stechenden Geruch besitzt. Sein Aldehydecharacter spricht sich darin aus, dass es die Fähigkeit besitzt, sich mit doppeltschwefligsauren Salzen der Alkalimetalle und mit Ammoniak zu vereinigen, und dass es sich unter oxydirenden Einflüssen in Trichloroessigsäure verwandelt:



Bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, zuweilen auch ganz von selbst, geht Chloral in eine feste, weisse (wahrscheinlich polymere) Varietät über, die sich beim Erwärmen wieder in Chloral verwandeln kann. — Mit Wasser giebt Chloral eine krystallinische Verbindung $C_2Cl_3HO + H_2O$, und mit Alkalien zersetzt es sich in Chloroform und Ameisensäure:



Als ein anderer ziemlich gut bekannter Repräsentant der substituirtten Aldehyde mag das *Nitrobenzoëaldehyd* $C_7H_5(NO_2)O$ genannt werden. Es ist ein krystallinischer Körper, der bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure, oder, besser, eines Gemenges von Salpeter- und Schwefelsäure auf Benzoëaldehyd entsteht. — Beim Oxydiren geht derselbe in Nitrobenzoësäure über; besonders leicht geschieht diese Umwandlung bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Aetzkali (Bertagnini), wobei wahrscheinlich auch Nitrobenzoëalkohol entsteht (Kolbe).

Substitutionsproducte der Acetone, welche mehr oder weniger Haloïd enthalten, können durch directe Einwirkung eines Haloïds auf Aceton erhalten werden. Von ihnen sind die haloïdreichen krystallinisch, und einige besitzen die Fähigkeit, sich mit Wasser zu vereinigen.

Haloïdanhydride der Säuren.

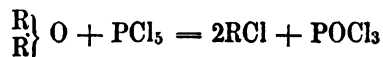
226. Der Grundcharacter der chemischen Structur der Säurehaloïdanhydride besteht, wie aus dem oben (§ 224) Gesagten hervorgeht, in dem Vorhandensein einer der Gruppen $COCl$, $COBr$ oder COJ . In den Haloïdanhydriden einbasischer Säuren ist diese Gruppe ein Mal, in den Haloïdanhydriden zweibasischer Säuren zwei Mal enthalten u. s. w. Die Existenz von Haloïdanhydriden mehrbasischer Säuren ist auch dadurch interessant, dass sie als Repräsentanten noch nicht entdeckter substituirtter Aldehyde erscheinen. — Die Isomerie der Säurehaloïdanhydride kann offenbar durch die Isomerie derjenigen Gruppen bedingt werden, die mit $COCl$, $COBr$ oder COJ verbunden sind.

Haloïdanhydride einbasischer Säuren können, wie bereits erwähnt, entweder bei der substituierenden Einwirkung eines Haloïds (Chlor oder Brom) auf ein Aldehyd (§ 215) oder durch

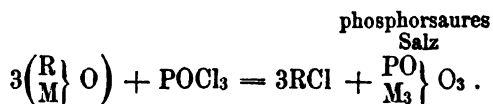
synthetische Reactionen, durch Einwirkung von COCl_2 auf Hydrocarbure oder deren Zinkderivate (vgl. §§ 166 und 175), erhalten werden; gewöhnlich werden jedoch alle Haloïdanhydride, sowohl ein- als auch mehrbasischer Säuren, durch Einwirkung von Haloïdverbindungen des Phosphors auf Säuren, deren Salze oder Anhydride bereitet. Ueberhaupt kann das Chloranhydrid einer Säure $\left. \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ bei einer der folgenden Reactionen entstehen:



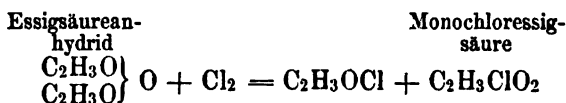
oder



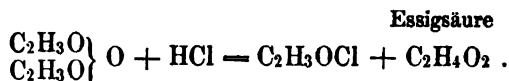
oder



Endlich können Säurechloranhydride sich noch bei Einwirkung eines Haloïds oder Haloïdwasserstoffs auf das Säureanhydrid bilden. Auf diese Weise wird Chloracetyl bei folgenden Reactionen erhalten (Gal):



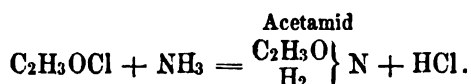
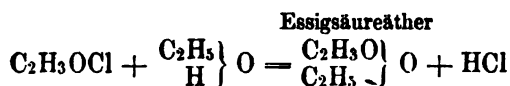
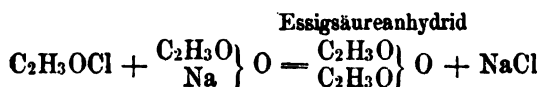
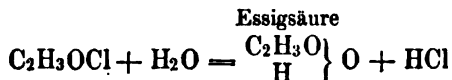
oder



Durch analoge Reactionen können auch Bromanhydride dargestellt werden. Jodanhydride bilden sich schwieriger und sind weniger bekannt; man erhält jedoch z. B. *Jodacetyl*, indem man Jodphosphor auf Essigsäureanhydrid einwirken lässt. Von den Fluoranhydriden kennt man nur das *Fluorbenzoyl*, welches beim Destilliren von Chlorbenzoyl mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium erhalten wird (Borodin).

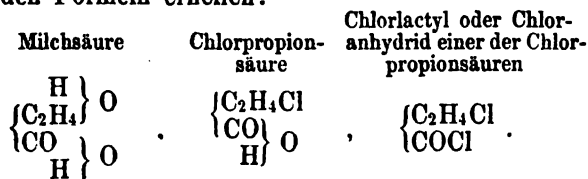
Die Haloïdanhydride sind gewöhnlich Flüssigkeiten von stechendem Geruch und bedeutender Dichtigkeit. Die einfacheren von ihnen sind ohne Zersetzung flüchtig (Chloracetyl siedet bei $+56^\circ$). Mit Wasser geben sie eine Säure und treten über-

haupt leicht in doppelte Zersetzung, wobei das mit dem Haloïd verbundene Säureradical in neue Molecüle übertritt; z. B.



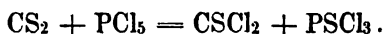
Ihre Reaction mit Zinkradicalen der Alkohole führt zur Bildung entweder von Ketonen oder von tertiären Alkoholen (vgl. §§ 132 u. 215).

Haloïdderivate der Säurehaloïdanhydride, oder, was dasselbe ist, Haloïdanhydride gechlorter, gebromter und anderer Säuren, können bei directer substituierender Einwirkung eines Haloïds auf ein Chloranhydrid, oder auch bei Einwirkung von Haloïdphosphorverbindungen auf eine gechlorte, gebromte Säure (oder deren Salz), oder endlich bei Einwirkung eben solcher Phosphorverbindungen auf Säuren, deren Basicität kleiner ist als ihre Atomigkeit, erhalten werden. In diesem letzteren Falle unterliegen der Substitution durch das Haloïd alle Wasserreste, und die entstandene Verbindung kann einerseits als vollkommenes Haloïdanhydrid der zur Reaction verwandten Säure, andererseits als Haloïdanhydrid des Haloïdderivats einer Säure von geringerer Atomigkeit betrachtet werden. So entsteht z. B. bei Einwirkung von PCl_5 auf ein milchsaures Salz *Chlorlactyl* oder *gechlortes Chlorpropionyl*, dessen Beziehungen aus folgenden Formeln erhellen:

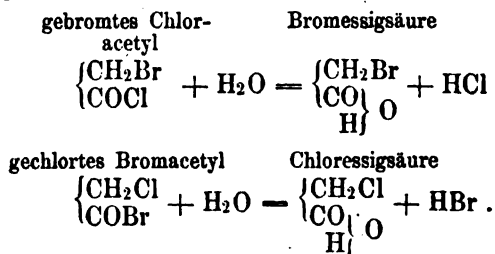


Das einzige, bis jetzt bekannte, vollständig gechlorte Chloranhydrid (das *Chlortrichloracetyl* $\begin{matrix} \{ \text{CCl}_3 \\ \text{COCl} \end{matrix}$ ist beim Zerfallen einiger gechlorter Derivate, in Folge erhöhter Temperatur, erhalten worden (s. §§ 213 und 237). Es ist bis jetzt direct weder aus Trichloressigsäure, noch durch Chloriren von Aldehyd oder Chloracetyl bereitet worden, kann sich jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei diesen Reactionen bilden. Diese Substanz ist eine Flüssigkeit, die bei 118° (einer Temperatur, die dem Siedepuncte der Essigsäure gleichkommt) siedet, und die mit Wasser Trichloressigsäure giebt.

Ein eigenthümliches gechlortes Chloranhydrid bietet *Chlorkohlenstoffoxyd* oder *Phosgen* COCl_2 , welches durch directe Vereinigung von Chlor- und Kohlenstoffoxyd, bei Einwirkung von Licht oder auch (Schiel) erhöhter Temperatur, erhalten wird. Dieser Körper stellt einerseits das Chloranhydrid des hypothetischen Hydrats der Kohlensäure, andererseits das Chloranhydrid der Chlorameisensäure vor, welche letztere wahrscheinlich nicht selbständig existiren kann. Bemerkenswerth ist, dass für Phosgen das entsprechende flüssige, stark riechende Thio-derivat CSCl_2 bekannt ist, welches bei folgender Reaction erhalten wird (Kolbe):



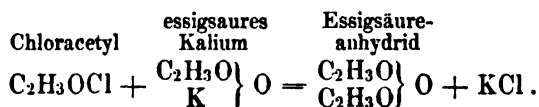
Die isomeren Haloïdderivate solcher Haloïdanhydride, die zwei verschiedene Haloïde in ihrer Zusammensetzung enthalten (s. § 224), sind interessant durch die Klarheit und Regelmäßigkeit, durch die sich in ihren doppelten Zersetzungen die verschiedene Gruppierung der Haloïde kund giebt. Als Beispiele mögen folgende Reactionen dienen:



Neunte Gruppe.

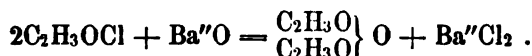
Anhydride der Säuren oder Oxyde der
Oxykohlenwasserstoffradicale.*Einfache und gemischte Anhydride einatomiger Säuren.*

227. Diese Körper, die zu den Säuren in demselben Verhältniss stehen, wie die Aether zu den einatomigen Alkoholen, werden hauptsächlich durch doppelte Zersetzung der Säurehaloidanhydride mit Salzen erhalten (Gerhardt); z. B.

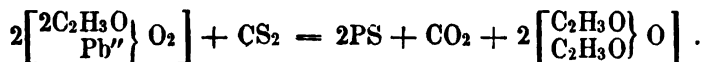


Da Phosphoroxychlorid und Fünffachchlorphosphor mit Salzen verschiedener Säuren Chloranhydride geben, so können die Säureanhydride offenbar direct, durch Einwirkung dieser Phosphorverbindungen auf einen Ueberschuss eines Salzes bereitet werden.

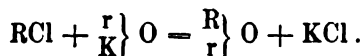
Die Anhydride einatomiger Säuren entstehen auch bei Einwirkung der Chloranhydride auf wasserfreien Baryt (Gal); z. B.



Sie sollen auch ferner durch Einwirkung gewisser Metallsalze auf Schwefelkohlenstoff gebildet werden können (Broughton); z. B.

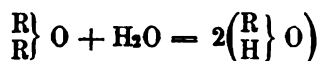


Reagiren ein Chloranhydrid und ein Salz, die verschiedenen Säuren angehören, so entsteht ein gemischtes Anhydrid:

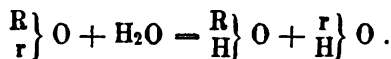


Die Anhydride einatomiger Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur entweder schwere Flüssigkeiten (die niederen gesättigten Homologe und die gemischten Anhydride der niederen

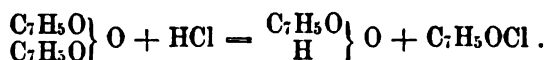
gesättigten Säuren mit den aromatischen Säuren) oder feste krystallinische Substanzen (die höheren gesättigten Homologe und die aromatischen Anhydride). Diese sowohl wie jene sind in Wasser wenig oder gar nicht löslich, gehen aber mit diesem allmählig in die Säure über. Temperaturerhöhung begünstigt eine solche Umwandlung; ebenso wird sie durch die Gegenwart eines Alkali begünstigt, wobei natürlich ein Salz entsteht. Allgemein:



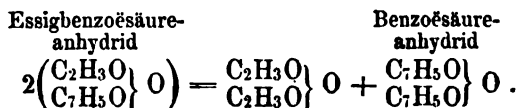
und ein gemischtes Anhydrid giebt zwei Säuren:



Trockener Chlorwasserstoff kann ebenfalls auf das Anhydrid einer Säure einwirken; an dem Benzoëanhydrid ist z. B. folgende Reaction bemerkt worden (Mosling):



Merkwürdig ist, dass, indem die Alkohole einen höheren Siedepunct als ihre Aether zeigen, die Anhydride der Säuren bei einer Temperatur sieden, welche weit über dem Siedepunct der Säure liegt; Essigsäureanhydrid siedet bei 138° (Essigsäure bei 118°), Benzoësäureanhydrid bei circa 310° (Benzoësäure bei 250°). Gemischte gesättigt-aromatische Anhydride sind im Allgemeinen nicht ohne Zersetzung flüchtig, und zerfallen beim Destilliren in das Anhydrid der gesättigten und das der aromatischen Säure. Z. B.



Das einfachste einatomige Säureanhydrid, das der Ameisensäure, ist unbekannt, und wohl kaum existenzfähig. Es wäre der Glyoxylsäure metamer (s. §§ 181 und 245).

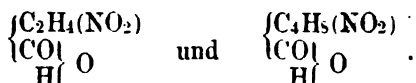
Gemischte anorganisch-organische Anhydride.

228. Hierher gehören vielleicht einige derjenigen Körper, die als Nitroderivate der Säuren betrachtet werden, wie z. B.

Nitropropion- und Nitrovaleriansäure u. a. (vgl. § 204). Ihre chemische Structur wäre in diesem Falle:



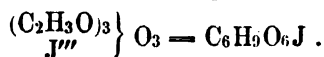
während ihnen, als Nitroderivaten, folgende Structur zukommen müsste:



Vom rein theoretischen Standpunkte aus betrachtet, erscheint die Existenz beider Metamere möglich.

Hierher gehört auch eine Substanz, die als gemischtes Anhydrid der Essigsäure und der Unterchlorigsäure $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ erscheint.

Dieser, der Monochloressigsäure metamere Körper kann entweder als Analog der Salze, in dem das Metall durch Chlor vertreten ist, d. h. als Substitutionsproduct des Hydratwasserstoffs der Essigsäure durch Chlor, oder als Unterchlorigsäure, in welcher der Hydratwasserstoff durch Acetyl substituirt ist, betrachtet werden. Dieser letzteren Anschauungsweise entspricht z. B. die Reaction dieses Körpers mit Aethylen, wobei durch directe Vereinigung Glycolchloracetin $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \end{array} \right\} \text{O}$ entsteht (Schützenberger und Lippmann) (vgl. § 160). Unterchlorigessigsäureanhydrid wird durch Wechselwirkung von Unterchlorigsäure- und Essigsäureanhydrid bei niedriger Temperatur erhalten (Schützenberger), und ist eine Flüssigkeit, die sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählig und beim Erwärmen mit Explosion zersetzt. Mit Wasser in Berührung gebracht, giebt sie Essig- und Unterchlorigsäure. Wenn die Beobachtungen Schützenberger's richtig sind, so ist es von grossem Interesse, dass für Jod eine ähnliche Verbindung besteht, in der das Atom dieses Haloïds, wie in dem Dreifachchlorjod (vgl. § 49), dreiatomig erscheint und drei Reste $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}]'$ zu einem Molecül vereinigt:



Dieser Körper entsteht (nach Schützenberger), wenn man Unterchlorigsäureanhydrid durch ein Gemenge von Jod und Essigsäureanhydrid streichen lässt, und bildet Krystalle, die an der Luft zerfließen und beim Erwärmen explodieren.

228a. Zu den anorganisch-organischen Säureanhydriden können auch *acetopyrophosphorige Säure* und *Acetopyrophosphorsäure* gerechnet werden (Menschutkin). Der erstere dieser Körper $P_2(C_2H_3O, H_3O)_5$ (= $[P(C_2H_3O)H_2O_3 + PH_3O_3] - H_2O$) *) ist durch Einwirkung von PCl_3 auf Essigsäure er-

halten worden, und der zweite $P_2(C_2H_3O, H_3O)_7 = \begin{matrix} H_2 \} O_2 \\ PO \} O \\ PO \} O \\ (C_2H_3O)H \} O_2 \end{matrix}$ ent-

steht bei der vorsichtigen Oxydation des ersteren.

Ferner erhält man das gemischte *Kieselessigsäureanhydrid* $\begin{matrix} Si \\ (C_2H_3O)_4 \end{matrix} \} O_4$, wenn man Chlorsilicium auf trockene Essigsäure einwirken lässt (Friedel und Ladenburg). Kieselessigsäureanhydrid stellt eine weisse krystallinische Substanz vor, welche durch Wasser unter Zischen in Kieselsäurehydrat und Essigsäure zersetzt wird.

Anhydride vielatomiger Säuren.

229. Während das Anhydridmolecül einatomiger Säuren nicht anders, als aus zwei Molecülen Säure entsteht, können die Anhydride zwei- (oder überhaupt paarig-)atomiger Säuren sich durch directes Ausscheiden von Wasser aus einem Säuremolecül bilden, da dieses eine paarige Anzahl Hydratwasserstoffatome, was zur Bildung eines Molecüls Wasser erforderlich ist, enthält. — Die hierdurch entstandenen Anhydride sind ohne Zweifel sämmtlich Verbindungen von Säureradicalen mit Sauerstoff, d. h. sie enthalten dieselbe Kohlenwasserstoffgruppe, die auch in der Säure enthalten war, und ebensoviele Gruppen

*) Sieht man die phosphorige Säure nicht als $\begin{matrix} P \\ H_3 \end{matrix} \} O_2$, sondern als $\begin{matrix} PHO \\ H_2 \end{matrix} \} O_2$ an, so könnte man auch denken, dass das Acetyl das direct mit Phosphor verbundene Wasserstoffatom substituirt. Die acetopyrophosphorige Säure wäre dann kein eigentliches anorganisch-organisches Anhydrid.

CO, wie die entsprechende Säure. Um die Wasserausscheidung hervorzurufen, brauchen dieselben gewöhnlich nur erwärmt zu werden. Auf diese Weise entstehen sowohl (zwei Atome Sauerstoff enthaltende) Anhydride zweiatomiger einbasischer, als auch (drei Atome Sauerstoff enthaltende) Anhydride zweiatomiger zweibasischer Säuren. Als Beispiele mögen dienen: die Bildung von *Lactid* $C_3H_4O_2$ (= wahrscheinlich $\left\{ \begin{array}{c} C_2H_4 \\ CO \end{array} \right\} O$) aus Milchsäure (s. § 179), von *Melilotsäureanhydrid* aus Melilotsäure, von *Bernsteinsäureanhydrid* ($C_4H_4O_3$) = wahrscheinlich $\left\{ \begin{array}{c} CO \\ C_2H_4 \\ CO \end{array} \right\} O$ *) aus Bernsteinsäure, von *Maleinsäureanhydrid* aus Malein- und Fumarsäure (s. § 187), von *Kampher-* und *Phtalsäureanhydrid* aus Kampher- und Phtalsäure u. s. w. Hierher kann auch die Bildung des Kohlensäureanhydrids (Kohlensäure) CO_2 gerechnet werden, welches, neben Wasser, stets da auftritt, wo sich eine Ausscheidung von Kohlensäure $\left. \begin{array}{c} CO \\ H_2 \end{array} \right\} O$ erwarten liesse.

Unter den zweibasischen Säuren treten übrigens auch Ausnahmen auf: Oxalsäure giebt, wenn sie Wasser verliert, kein Anhydrid, sondern zersetzt sich; **) aus Glycolsäure konnte das Anhydrid (*Glycolid*, welches dem Glyoxal isomer ist, und dem wahrscheinlich die chemische Structur $\left\{ \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\} O$ zukommt) noch nicht direct dargestellt werden; es bildet sich aber beim Erwärmen von Tartronsäure (Dessaignes) oder von monochloressigsäurem Kalium (Kekulé).

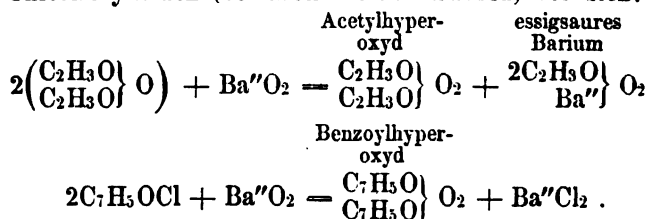
*) Dass die Existenz zweier isomerer Lactide, entsprechend den beiden Milchsäuren, zweier Bernsteinsäureanhydride u. a. theoretisch möglich ist, bedarf wohl kaum noch einer näheren Erwähnung.

**) Wenn Loew's Beobachtungen richtig sind, kann jedoch Oxalthioanhydrid C_2S_3 (*Anderthalbschwefelkohlenstoff*), welches dem nicht existenzfähigen Anhydrid C_2O_3 entspricht, bestehen. Dieses Thioanhydrid, welches ein brauner, amorpher, unlöslicher Körper ist, soll bei Einwirkung von Ammoniak auf den amorphen violettbraunen Körper $C_2H_2S_3$, der seiner empirischen Formel nach der Glyoxalsäure entspricht, entstehen. Dieser letztere Körper bildet sich seinerseits bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Schwefelkohlenstoff und beim Behandeln der wässrigen Lösung des erhaltenen Gemenges anfangs mit Schwefelwasserstoff (um das Quecksilber zu entfernen) und dann mit Salzsäure. Die beiden erwähnten Schwefelverbindungen geben mit Alkalien oxalsäure Salze.

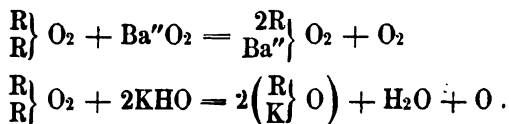
Alle erwähnten mehratomigen Anhydride sind starre Körper und gehen, wenn sie sich mit Wasser vereinigen, in die entsprechenden Säuren über.

Hyperoxyde der Säureradicalc.

230. Eine eigenthümliche, besonders interessante Reihe von Kohlenstoffverbindungen bieten die sogenannten Hyperoxyde der Säureradicalc, in welchen diese Radicale mit doppelt so viel Sauerstoffatomen verbunden sind, wie in den Anhydriden. Anorganische Anologa dieser Hyperoxyde sind Wasserstoffhyperoxyd und Zweifachschwefelwasserstoff, und unter den Kohlenstoffverbindungen entsprechen sie den Dithioäthern (s.§213). Wie in diesen die Schwefelatome, sind in ihnen die Sauerstoffatome aller Wahrscheinlichkeit nach mit einander verbunden, wodurch die zweiatomige Gruppe (OO)'' entsteht. Hyperoxyde einatomiger Säureradicalc werden bei allmählichem Einwirken der Anhydride und Chloranhydride auf Bariumhyperoxydhydrat erhalten (Brodie). — In einigen Fällen geht die Reaction leichter mit Anhydriden (bei gesättigten Säuren), in andern mit Chloranhydriden (bei aromatischen Säuren) vor sich:



Die gesättigten Hyperoxyde sind Flüssigkeiten, und die aromatischen starre krystallinische Körper. Alle äussern sie ähnlich dem Wasserstoffhyperoxyd, stark oxydirende Wirkung, und zersetzen sich rasch beim Erwärmen, einige (das des Acetyls) sogar mit starker Explosion. Die aromatischen Hyperoxyde sind im Allgemeinen beständiger. Benzoylhyperoxyd giebt mit Bariumhyperoxyd und Alkalien folgende (wahrscheinlich auch für andere Hyperoxyde stattfindende) Reactionen, von denen die erstere besonders interessant ist:

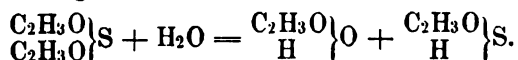


Für zweiatomige (Bernstein-, Milch-, Kampher-)Säuren, oder deren Abkömmlinge, bestehen ebenfalls Hyperoxyde, näher ist jedoch nur ein eigenthümliches Derivat des Kamphersäurehyperoxyds, welches beständiger ist als die übrigen, beobachtet worden (Brodie). Die Reaction, bei welcher dieses Derivat entsteht, ist eine directe Vereinigung: Kamphersäureanhydrid giebt mit Bariumhyperoxyd eine Substanz, welche als kamphersaures Barium erscheint, in welchem das Radical Camphoryl höher oxydirt ist: $C_{10}H_{14}O_3 + Ba''O_2 = \left. \begin{matrix} C_{10}H_{14}O_3 \\ Ba'' \end{matrix} \right\} O_2 =$ wahr-

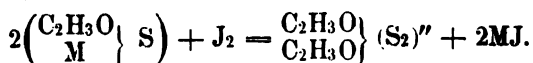
scheinlich $\left[\left. \begin{matrix} CO'' \\ C_5H_{14} \\ C(O_2)'' \\ Ba'' \end{matrix} \right\} \right] O_2$.

Thio- und substituirte Derivate der Säureanhydride.

231. Für die Thioanhydride der Säuren sind nur sehr wenige Repräsentanten bekannt. Hierher gehört das *Essigsäurethioanhydrid* $\left. \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} \right\} S$ (Kekulé), welches bei Einwirkung von Schwefelphosphor auf Essigsäureanhydrid erhalten wird und als ölige Flüssigkeit erscheint. Eben hierher gehört wahrscheinlich auch das *Sulfobenzoyl* Liebig's und Wöhler's, ein krystallinischer Körper, der bei einer Reaction zwischen Chlorbenzoyl und Schwefelblei erhalten wurde und ohne Zweifel *Benzöthioanhydrid* $\left. \begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix} \right\} S$ vorstellt. Das erstere von diesen Thioanhydriden giebt mit Wasser Essig- und Thioessigsäure:



Ein Thioderivat, welches einerseits den Hyperoxyden andererseits den Zweifachthioäthern entspricht, das *Zweifachschwefelacetyl* $\left. \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} \right\} S_2$, entsteht (Kekulé und Linne-
mann) bei Einwirkung von Jod auf Salze der Thioessigsäure (vgl. § 213):



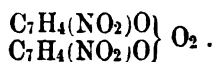
Zweifachschwefelacetyl ist eine krystallinische Masse, die bei + 20° schmilzt; mit Wasser zersetzt es sich leicht in

Thiacet- (Thioessig-)Säure und Schwefel, wobei wahrscheinlich auch Essigsäure entsteht.

Das ihm entsprechende Benzoëderivat wird, wie es scheint, beim Erwärmen von Benzoësäureanhydrid in Schwefelwasserstoffgas erhalten (Mosling). Zu den Säurethioanhydriden muss auch der Schwefelkohlenstoff CS_2 gezählt werden.

Haloïdderivate der Säureanhydride sind wenig bekannt. können jedoch ohne Zweifel leicht durch geeignete Reactionen dargestellt werden; was die Nitroderivate anbelangt, so sind z. B. *Nitrobenzoësäureanhydrid* und das gemischte *Benzol-Nitrobenzoësäureanhydrid* — beide krystallinische Körper — bekannt. Das erstere ist bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf nitrobenzoësaures Natrium, das zweite bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf dasselbe Salz erhalten worden.

Benzoylhyperoxyd kann ebenfalls nitriert werden; wirkt auf dieses rauchende Salpetersäure ein, so entsteht (Brodie) Nitrobenzoylhyperoxyd:



Zehnte Gruppe.

Zusammengesetzte Aether oder Alkoholsäureanhydride.

Allgemeine Beziehungen zusammengesetzter Aether; Isomerie und Metamerie derselben.

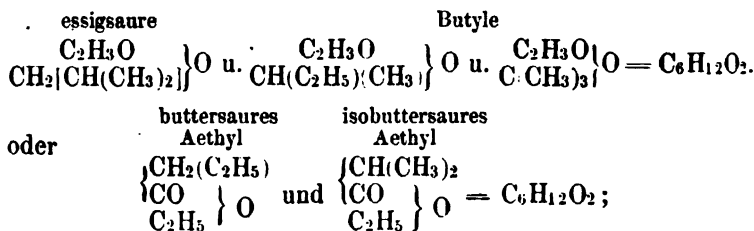
232. Die Betrachtungen, welche oben bezüglich der Structur der Anhydride im Allgemeinen ausgesprochen wurden (s. § 206), finden auch auf die zusammengesetzten Aether Anwendung. Die Zahl dieser Substanzen muss, bei dem steten Wechsel der in ihnen enthaltenen, vermittelt Sauerstoff mit einander verbundenen Radicale, offenbar eine ausserordentlich grosse sein: eine jede Säure kann mit jedem einzelnen Alkohol, und umgekehrt ein jeder Alkohol mit jeder einzelnen Säure zusammengesetzte Aether bilden. Ausserdem ist einleuchtend, dass es für eine mehratomige Säure Aether geben kann, die verschiedene Alkoholradicale enthalten, und dass ein

mehratomiger Alkohol zusammengesetzte Aether zu liefern im Stande ist, in denen Radicale verschiedener Säuren auftreten. Hierbei können die Säureradiale zusammengesetzter Aether nicht nur organischen, sondern auch anorganischen Säuren angehören. — Die zusammengesetzten Aether können, je nachdem sie mit dem Alkohol oder mit der Säure, aus denen sie entstanden, verglichen werden, entweder als Substitutionsproducte des Hydratwasserstoffs (vgl. § 206) im Alkohol durch ein Säureradical, oder als Producte einer eben solchen Substitution in der Säure durch ein Alkoholradical betrachtet werden. Sie erscheinen, von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet, als Analoga der Salze und werden zu einem ausgezeichneten Hilfsmittel für die Bestimmung der Atomigkeit eines Alkohols oder der Atomigkeit und Basicität einer Säure (vgl. §§ 122 und 163). Die Bedeutung der zusammengesetzten Aether in dieser Beziehung wird noch dadurch erhöht, dass sie fast alle flüchtig sind, wodurch es möglich wird, durch Bestimmung der Dampfdichte, über die Grösse ihres Molecüls zu urtheilen; ferner sind einige zusammengesetzte Aether auch dadurch interessant, dass die Säuren, denen sie angehören, nicht in freiem Zustande existiren (vgl. § 106).

— Ungeachtet einer gewissen Analogie zwischen zusammengesetzten Aethern und Salzen darf jedoch nicht ausser Acht gelassen werden, dass neben dieser Analogie auch schroffe Unterschiede bestehen: ein Alkali und eine Säure, in äquivalenten Mengen zusammengebracht, treten vollkommen und unverzüglich in Reaction, ein Alkohol und eine Säure reagiren allmählig und nur bis zu einem gewissen Grade (vgl. § 128). Eine stärkere Säure oder eine stärkere Basis verdrängen leicht eine schwächere Säure oder Basis aus einer Salzverbindung, doch geschieht dies durchaus nicht mit derselben Leichtigkeit und Geschwindigkeit bei zusammengesetzten Aethern, indem diese bei anhaltender Berührung und genügend hoher Temperatur gewöhnlich nicht nur durch Basen zersetzt (verseift) werden können, wobei das Salz der Säure entsteht und der Alkohol sich ausscheidet, sondern sogar Wasser allein aus ihnen die Säure und den Alkohol, d. h. die entsprechenden Hydrate regeneriren kann. Ferner wirken Salze, die der doppelten Zersetzung fähig sind, unverzüglich auf einander ein, und als Endresultat der Reaction tritt, wenn die Salze in äquivalenten Mengen verwendet wurden, eine vollkommene Umwandlung der

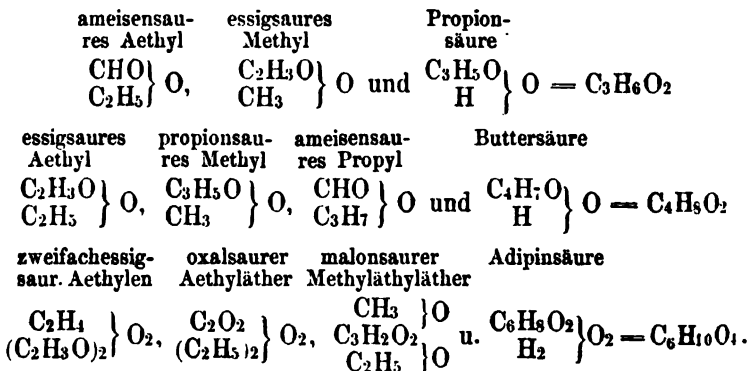
früheren Salze in neue ein; Aether jedoch, wenn sie auch auf ähnliche Weise reagiren, wirken nur langsam, und die Reaction dauert nicht bis zu Ende, sondern hört in einem gewissen Gleichgewichts-Moment auf, ähnlich wie dies bei der Wechselwirkung zwischen einer Säure und einem Alkohol der Fall ist.

Die äusserst zahlreichen Isomerie-, Metamerie- und Polymeriefälle lassen sich für die zusammengesetzten Aether leicht voraussehen (vgl. § 107). Isomer können zusammengesetzte Aether unter einander sein; z. B.:



isomer sind auch zweifachessigsäures Aethylen und zweifachessigsäures Aethyliden (aus Aldehyd) u. a.

Metamer können zusammengesetzte Aether sowohl unter einander sein, als auch mit Säuren; z. B.:



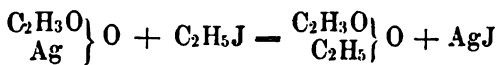
Die Körper der zweiten hier angeführten isomeren Reihe sind ausserdem polymer mit Aldehyd und Aethylenoxyd.

Entstehungsweisen zusammengesetzter Aether.

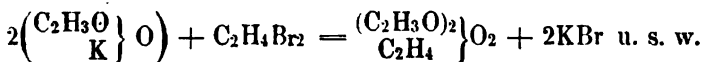
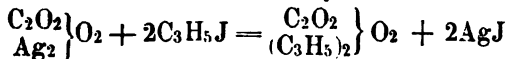
233. Eine durch Sauerstoff vermittelte Vereinigung geschieht im Allgemeinen leichter zwischen Säureradicalen einer-

seits und Alkoholradicalen andererseits, als zwischen gleichartigen Radicalen, mögen diese Säureradicalc oder Alkoholradicalc sein. In der That scheiden z. B. einatomige Säuren oder Alkohole, wenn sie für sich ohne Mitwirkung anderer Substanzen erwärmt werden, kein Wasser aus und geben keine Anhydride, wird jedoch eine Säure mit einem Alkohol gemischt, so tritt eine solche Reaction bei blosser Erwärmung und sogar allmählich bei gewöhnlicher Temperatur ein. (s. § 106). Zuweilen, besonders wenn starke mineralische Säuren angewandt wurden, bildet sich der zusammengesetzte Aether rasch auch ohne Erwärmung. Der letztgenannte Fall findet z. B. statt, wenn durch Einwirkung von äusserst concentrirter Salpetersäure auf Alkohol salpetersaures Aethyl $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}$ entsteht, oder wenn sich bei Einwirkung derselben Säure auf Glycerin salpetersaures Glycerin $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ 3(\text{NO}_2) \end{matrix} \right\} \text{O}_3$ (*Glonoïn* oder, unrichtig, Nitroglycerin) bildet u. s. w. Die Gegenwart einiger, Wasser absorbirender Körper erleichtert natürlich die Bildung zusammengesetzter Aether; sie lassen sich z. B. fast immer durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von Säure und Alkohol darstellen. Diese Bildung wird auch dadurch befördert, wenn einer der zur Wechselwirkung bestimmten Körper (gewöhnlich die Säure) sich im Entstehungsmomente befindet. So werden z. B. überhaupt zusammengesetzte Aether einer Säure erhalten, wenn man ein Salz dieser Säure mit Schwefelsäure und einem Alkohol destillirt.

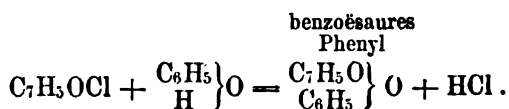
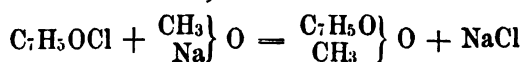
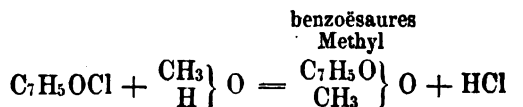
Ferner können zusammengesetzte Aether auch bei verschiedenen andern doppelten Zersetzungen erhalten werden. Sie entstehen z. B. allgemein bei Einwirkung von Alkoholhaloïdanhydriden (besonders Brom- und Jodanhydriden) auf Säuren (hauptsächlich auf deren Silbersalze); z. B.:



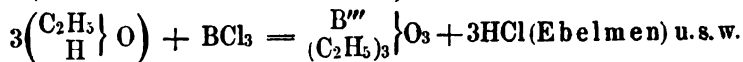
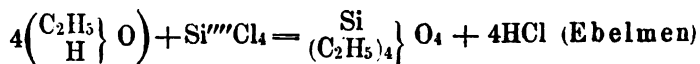
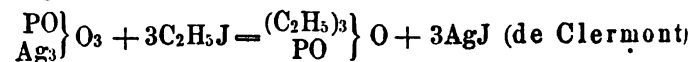
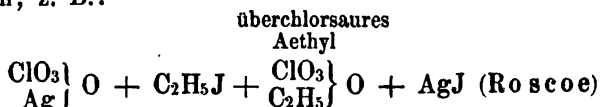
oxalsaures
Allyl



oder bei Einwirkung von Chlor- und Bromanhydriden der Säuren auf Alkohole oder deren Metallderivate; z. B.:

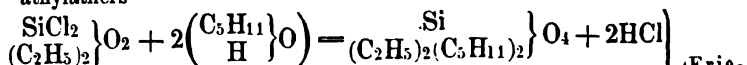


Dasselbe kann auch für Aether anorganischer Säuren gelten; z. B.:

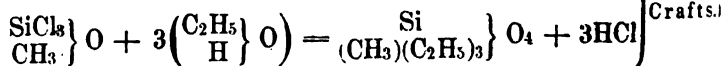


Wendet man zu ähnlichen Reactionen Körper an, deren Molecul einerseits den zusammengesetzten Aether einer mehrbasischen Säure, andererseits ein Chloranhydrid vorstellt, so können zusammengesetzte Aether mit verschiedenen Alkoholradicalen erhalten werden; z. B.:

Dichlorhydrin
d. Kieselsäure-
äthyläthers



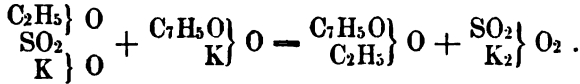
Trichlorhydrin
d. Kieselsäure-
methyläthers



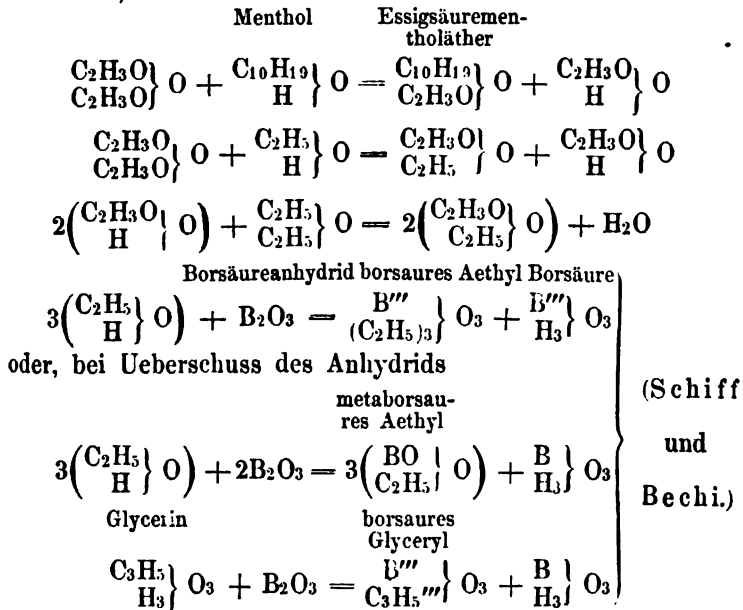
(Friedel
und
Crafts.)

Zusammengesetzte Aether entstehen auch, wenn ein äthylschwefelsaures Salz mit einem Salz derjenigen Säure, deren

Radical man in die Verbindung einführen will, in Wechselwirkung tritt; z. B.:

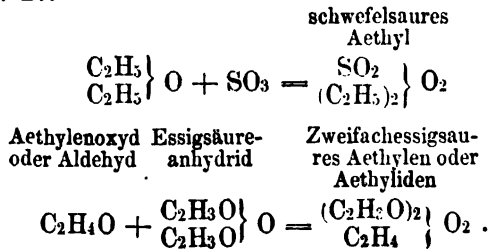


Ferner bilden sich zusammengesetzte Aether auch dann, wenn beim Erwärmen Säureanhydride auf Alkohole, oder Alkoholanhydride (einfache oder gemischte Aether) auf Säuren einwirken, z. B.:

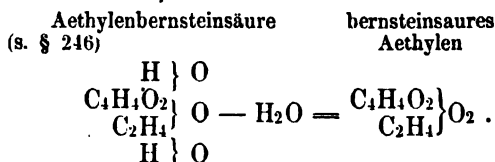


(Schiff
und
Bechi.)

Eine Wechselwirkung von Säure- und Alkoholanhydriden kann ebenfalls zusammengesetzten Aethern ihren Ursprung geben, z. B.:



Zuweilen bilden sich zusammengesetzte Aether auch durch Oxydation von Alkoholen; so kann z. B. aus Amylalkohol valeriansaures Amyl entstehen. Endlich giebt es auch solche Fälle, wo zusammengesetzte Aether aus Anhydridohydraten durch Wasserverlust beim Erwärmen entstehen, z. B.:



In einigen Fällen kann die Einwirkung des Anhydrids einer Säure auf den zusammengesetzten Aether einer andern Säure zur Darstellung von zusammengesetzten Aethern der ersteren dienen; so werden z. B. beim Erhitzen von Borsäureanhydrid und Arsenigsäureanhydrid mit Kieselsäureäthern, borsäure und arsenigsäure Aether erhalten (Friedel, Crafts).

Es muss bemerkt werden, dass überhaupt Aether mit vielatomigen Alkohol- und Säureradicalen $\left(\begin{array}{c} R'' \\ | \\ R'' \end{array} \right) \text{O}_2$, $\left(\begin{array}{c} R''' \\ | \\ R''' \end{array} \right) \text{O}_3$ nicht leicht entstehen, und von ihnen sehr wenige bekannt sind (vgl. §142), und dass, je nach den besonderen Eigenschaften der Säure und des Alkohols, bald die eine, bald die andere Reactionsart zur Darstellung ihres zusammengesetzten Aethers geeignet erscheint, so dass nicht alle angeführten Methoden zur Darstellung zusammengesetzter Aether einer jeden Säure und eines jeden Alkohols angewendet werden können.

Die zusammengesetzten Aether, besonders diejenigen, welche ein bedeutendes Moleculargewicht besitzen, sind in der Natur verbreitet (vgl. §§ 131, 149 und 171).

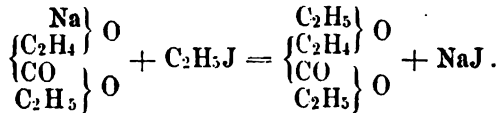
Zusammengesetzterätherische Substanzen von gemischtem Character.

234. In Säuren, deren Atomigkeit grösser ist, als ihre Basicität, kann sowohl der Wasserstoff der Säurewasserreste, als auch der der Alkoholwasserreste, der Substitution unterworfen werden. Offenbar werden die auf diese Weise entstandenen Aether theils den Character der Alkoholanhydride (einfacher oder gemischter Aether), theils einen zusammengesetzterätherischen Character besitzen. Selbst ihre Entstehungsweisen werden dieser Zweifaltigkeit des Characters entsprechen: der

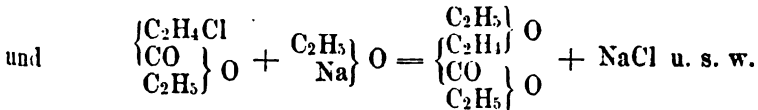
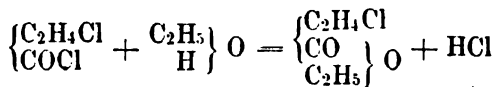
Wasserstoff der Säurewasserreste kann in einer Säure im Allgemeinen unter denselben Bedingungen substituirt werden, bei denen zusammengesetzte Aether entstehen; zur Substitution des Wasserstoffs der Alkoholwasserreste sind jedoch überhaupt diejenigen Bedingungen erforderlich, unter denen sich Alkoholanhydride bilden. Hat man z. B. durch Destillation eines milchsauren Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure milchsauren

Aethyläther $\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$ erhalten, so kann man, durch Einwirkung

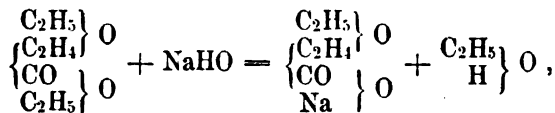
von Natrium, anfangs zum Metallderivat und dann, durch Einwirkung von Jodäthyl, zu milchsaurem Diäthyläther übergehen:



Ferner kann man, wenn man mit Chlorlactyl (dem Chloranhydrid der Chlorpropionsäure) auf Alkohol einwirkt, chlorpropionsaures Aethyl erhalten, und aus diesem, durch Einwirkung von Natriumalkoholat, milchsauren Diäthyläther bereiten:

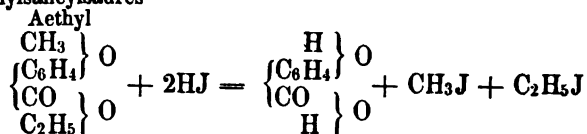


Natürlich entspricht auch das Verhalten solcher Aether gegen Alkalien ihrer Entstehungsweise: Alkoholanhydride werden durch Alkalien nicht zerstört, während dieselben zusammengesetzte Aether in das Salz der Säure und den Alkohol zersetzen; demzufolge giebt z. B. milchsaurer Diäthyläther, wenn auch das Alkali im Ueberschuss vorhanden war, nur die Reaction:



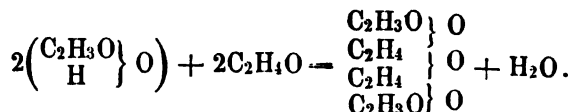
während bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf analoge Substanzen beide Alkoholradicale ausgetauscht werden können:

methylsalicylsaures

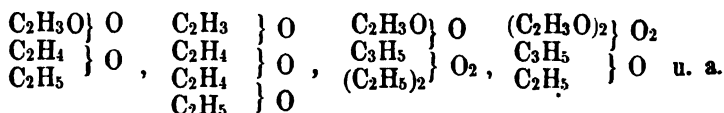


(Graebe).

Eine andere Art Aether mit zweifaltigem *gemischt-zusammengesetzten* Character entsteht, wenn Alkoholradicale (und unter ihnen muss eins wenigstens mehratomig sein) einerseits unter einander, andererseits mit Säureradicalen mittelst Sauerstoff in Verbindung treten. So z. B. kann aus Essigsäure und Aethylenoxyd Essigsäure-Diäthylenäther entstehen:

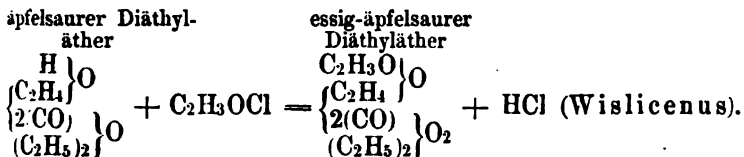
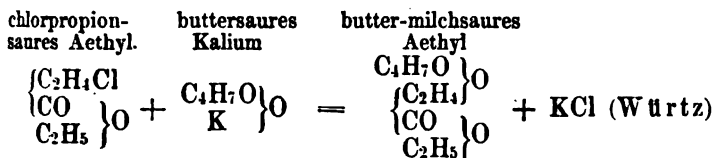


Auf entsprechende Weise können ohne Zweifel auch folgende Aether bereitet werden:

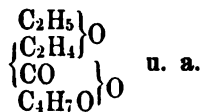


Eine dritte Art aetherischer Substanzen von zusammengesetzt-gemischtem Character entspricht ebenfalls solchen Säuren, deren Atomigkeit ihre Basicität übersteigt, welche also alkoholische Hydroxyle enthalten. Diese aetherischen Substanzen entstehen durch Substitution des alkoholischen Wasserstoffs der Säuren durch *Säureradical*, während der Säurewasserstoff derselben Säuren durch ein Alkoholradical substituirt ist. Da hier ein Säureradical, so zu sagen, mit der alkoholischen Seite eines andern Säureradicals mittelst Sauerstoff verbunden ist, so kommt dem Molecul ein alkoholischer Character zu. Lässt man aber die chemische Structur des Radicals der mehratomigen Säure, die hier die Stelle des Alkohols vertritt, ausser Acht, so können die in Rede stehenden Körper auch als Säureanhydride betrachtet werden. Da der Alkoholhydratwasserstoff sich leichter durch Säure- als durch Alkoholradicale substituiren

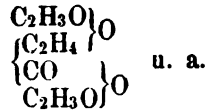
lässt, so bietet die Bereitung solcher Körper im Allgemeinen keine Schwierigkeiten, und die Menge der in Verbindung getretenen Säureradicale dient als Maass für die Anzahl der in einer Säure enthaltenen Alkoholwasserreste (vgl. §§. 178, 191, 195 und 198). Die Bildung dieser Körper geschieht durch doppelte Zersetzungen, welche den oben für zusammengesetzte Aether angeführten entsprechen; z. B.



Wird ferner der alkoholische Wasserstoff einer mehratomigen Säure durch ein Alkoholradical und der Säurewasserstoff durch ein Säureradical substituirt, so entstehen Körper, die nach ihrer Abstammung von einer Säure häufig den zusammengesetzten Aethern zugezählt werden, die aber in der Wirklichkeit einerseits gemischte Aether, andererseits Säureanhydride vorstellen. Diese Körper können offenbar denen, von welchen soeben die Rede war, isomer sein und dieselben substituierenden Radicale enthalten, die aber in umgekehrter Ordnung vertheilt sind. Ein solcher Körper wäre das Butter-Aethylmilchsäureanhydrid:



Berücksichtigt man endlich den alkoholischen Character solcher Säuren, deren Atomigkeit grösser ist als ihre Basicität, so kann man den zusammengesetzten Aethern, ebensogut aber auch den Säureanhydriden, diejenigen Substanzen zuzählen, in denen sämmtliche substituierende Radicale Säureradicale sind. So ist z. B. die Existenz von *Diacetylmilchsäureanhydrid* denkbar.



Es ist leicht einzusehen, dass die Körper, von denen nur der einfachsten, und auch dieser nur oberflächlich, in diesem Paragraphen Erwähnung geschah, fast unendlich mannichfaltig sein können und unzählige Isomerie- und Metameriefälle darbieten müssen. Trotzdem ist die Theorie ihrer Structur dermassen einfach und verständlich, dass jede eingehendere Betrachtung überflüssig erscheint.

Eigenschaften der zusammengesetzten Aether.

235. Die zusammengesetzten Aether von geringem und mittlerem Moleculargewicht sind grösstentheils leichtbewegliche Flüssigkeiten, die sich bis zu einem gewissen Grade in Wasser lösen, und gewöhnlich leichter als dieses sind. Aether von hohem Moleculargewicht sind häufig starr und krystallinisch, zuweilen aber auch amorph. Hier sowohl wie in vielen andern Fällen bieten einige einfachere Glieder interessante Ausnahmen, so ist z. B. *oxalsaurer Methyläther* bei gewöhnlicher Temperatur starr und krystallinisch, schmilzt bei 51° und siedet bei 160° , während oxalsaurer Aethyläther, ungeachtet seiner geringeren Flüchtigkeit (Siedepunct 186°), bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist. Alle Aether, die von farblosen Säuren abstammen, sind auch farblos. Die meisten zusammengesetzten Aether sind flüchtig, wenn nur ihr Molecul nicht zu complicirt ist; selbst die Aether der feuerbeständigen Kieselsäure, so wie die der Phosphor- und Borsäure sind flüchtig. Die zusammengesetzten Aether, besonders die einfacheren, haben im Allgemeinen einen durchdringenden charakteristischen Geruch, der zuweilen an den Geruch mancher Früchte erinnert. Hierauf basirt die Verwendung einiger von ihnen als künstliche Fruchtessenzen.

Die gesättigten zusammengesetzten Aether äussern im Allgemeinen keine intensive chemische Wirkungen, und sind nur zu doppelten Zersetzungen fähig. Diejenigen dieser Aether übrigens, die besonders reich an Sauerstoff sind (oxychlorsaures Aethyl, salpetersaures Aethyl und salpetersaures Glycerin), besitzen jedoch, obgleich sie überdestillirt werden können, die

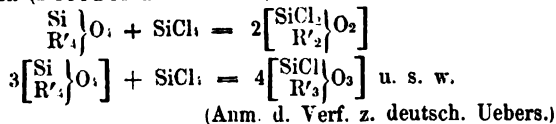
Eigenschaft, sich bei raschem Erwärmen oder Druck mit Explosion zu zersetzen. Ungesättigte Radicale, die leicht directe Vereinigungen eingehen, übertragen diese Eigenschaft auch auf ihre Aether. — Ausser der, den meisten zusammengesetzten Aethern eigenen Neigung, sich mit Wasser oder Alkalien, beim Erwärmen oder auch direct, in die entsprechenden Hydrate oder deren Derivate (Salze der Säuren) zu zersetzen, und ausser der Fähigkeit mit einander in doppelte Zersetzungen zu treten (s. § 232), können die zusammengesetzten Aether auch auf Alkohole einwirken; wird ein zusammengesetzter Aether mit einem Alkohol erwärmt, so entsteht ein gewisses Quantum vom zusammengesetzten Aether dieses letztern, während ein Theil des Alkohols, dessen Radical in zusammengesetzten Aether enthalten war, frei wird (Friedel und Crafts). Wahrscheinlich kann Aehnliches auch zwischen einer Säure und einem zusammengesetzten Aether stattfinden. Haloïdsäuren zersetzen beim Erwärmen zusammengesetzte Aether in das Haloïdanhydrid des Alkohols und in freie Säure (Gal)*). — Metallisches Natrium kann in einem zusammengesetzten Aether den Wasserstoff des Säureradicals substituiren, wodurch starre Substanzen entstehen, die ferner ihr Natrium gegen ein Alkoholradical vertauschen und synthetisch Aether neuer Säuren geben können (Frankland und Duppa s. § 166).

Chlor und Brom substituiren in zusammengesetzten Aethern, wie überhaupt in organischen Substanzen, den Wasserstoff Atom für Atom (s. unten § 237).

Thioderivate zusammengesetzter Aether.

236. Die Thioderivate zusammengesetzter Aether, wenn sie Sauerstoff und Schwefel enthalten, können offenbar zweierlei Art sein: der Schwefel kann entweder im Säureradical enthalten sein, oder als bindendes Element der einfachen Radicale dienen.

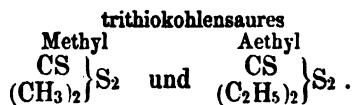
*₁ Wirkt auf einen zusammengesetzten Aether einer mehratomigen Säure das Haloïdanhydrid dieser letzteren, so können intermediäre Verbindungen (Haloïdhydrine zusammengesetzter Aether) entstehen. So hat man z. B. folgende Reactionen (Friedel und Crafts):



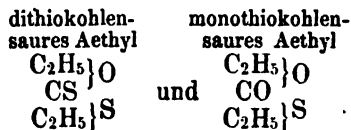
Eine solche Verschiedenartigkeit ist auch für die Thiosäuren denkbar, dort fehlt es aber noch an auf diese Isomerie bezüglichen Thatsachen, während hier die Stelle des Schwefels, wenn auch nicht als hinreichend bestimmt betrachtet werden kann, doch mit einiger Wahrscheinlichkeit durch die Entstehungsweise dieser Substanzen selbst angedeutet wird. So wird z. B. der zusammengesetzte Thioäther, welcher bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Natriummercaptid (Tütscheff) erhalten worden, natürlich $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{S}$ sein. Zusammengesetzt-ätherische Thioderivate sind hauptsächlich für kohlsauren Aethyläther — $\begin{matrix} \text{CO} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix} \text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ — und für zusammengesetzte Aether der Phosphorsäure bekannt. Die ersteren besitzen die empirischen Formeln:



Was ihre rationellen Formeln anbelangt, so sind sie für die vollkommenen Thioderivate:



Die Structur der bekannteren Thioderivate, die neben Schwefel noch Sauerstoff enthalten, ist jedoch noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt, und es können für dieselben entweder die rationellen Formeln

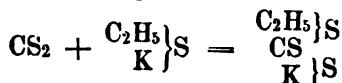
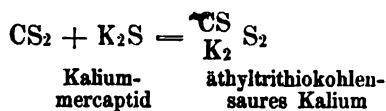


oder

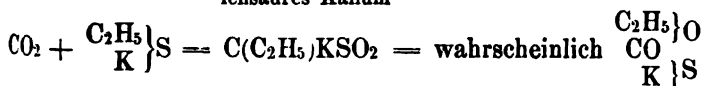
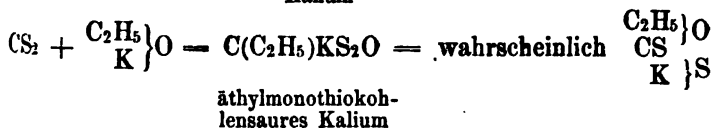


angenommen werden.

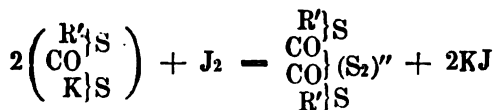
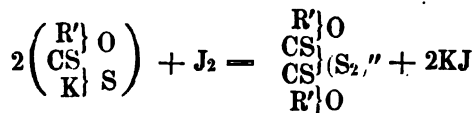
Diese, als gelbe Flüssigkeiten erscheinenden Aether werden erhalten, wenn man in den entsprechenden Kaliumsalzen das Metall durch ein Alkoholradical (vermittelt doppelter Zersetzung) substituirt. Die erwähnten Salze selbst bilden sich bei folgenden Reactionen:



Kaliumalkoholat äthylthiokohlensaures
 oder xanthogensaures
 Kalium



Interessant ist, dass die äthylthiokohlensauren Salze, unter dem Einfluss von Jod, einer Reaction unterliegen können, die vollkommen analog den Reactionen ist, bei denen Dithioäther und Dithiosäureanhydride entstehen (§ 213 und 231); und zwar



Von den thiophosphorsauren Aethern, die mehr oder weniger Schwefel an Stelle von Sauerstoff enthalten, sind ziemlich viele bekannt (Carius), so dass es zwischen $\begin{matrix} \text{PO} \\ \text{R}'_3 \end{matrix} \text{O}_3$ und $\begin{matrix} \text{PS} \\ \text{R}'_3 \end{matrix} \text{S}_3$ eine ganze Reihe Uebergangskörper gibt, die sowohl Sauerstoff als Schwefel enthalten. — Nach Entstehungsweise und chemischem Verhalten entsprechen sie den zusammengesetzten Aethern überhaupt. Die thiophosphorsauren Aether entstehen bei Einwirkung von P_2O_5 oder P_2S_5 , so wie auch bei Einwirkung von POCl_3 oder PSCl_3 auf Alkohole und Mercaptane, und sind im Allgemeinen mehr oder weniger stark nach Knoblauch riechende Flüssigkeiten. Hier ist der Umstand von

Interesse, dass in Fällen, wo sich nach der Entstehungsweise zu urtheilen die Bildung von Metameren z. B. $\begin{matrix} \text{PS} \\ \text{R}_3 \end{matrix} \text{O}_3$ und

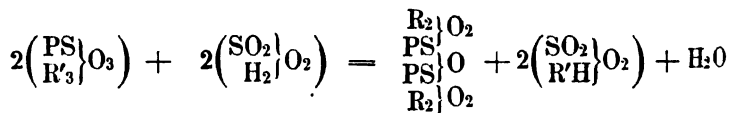
$\begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{PO} \\ \text{R} \end{matrix} \text{O}_2$ erwarten liesse, in Wirklichkeit identische Körper sich

bilden (Carius). Interessant ist auch, dass man von Thioäthern, die der Orthophosphorsäure $\begin{matrix} \text{PO} \\ \text{H}_3 \end{matrix} \text{O}_3$ entsprechen, durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure zu Thioäthern übergeben kann, welche ebenfalls mehr oder weniger Schwefel enthalten und

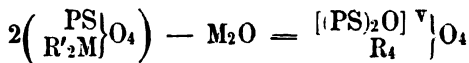
der Pyrophosphorsäure $\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{PO} \\ \text{PO} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_2$ und Metaphosphorsäure $\begin{matrix} \text{PO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$

entsprechen (Carius).

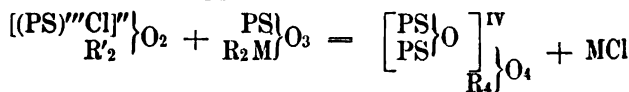
Solche Uebergänge haben ihren Grund in der Ausscheidung der Elemente eines einfachen Aethers $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix} \text{O}$ aus einem orthophosphorsauren Aether, und diese Elemente geben mit Schwefelsäure Aethylschwefelsäure. z. B.



Aehnlichen Umwandlungen können auch die Salze entsprechender Aethylsäuren unterliegen, wenn Schwefelsäure auf sie einwirkt, z. B.



oder auch wenn Haloïdanhydride dieser Säuren mit Salzen derselben Säuren in doppelte Zersetzung treten, z. B.

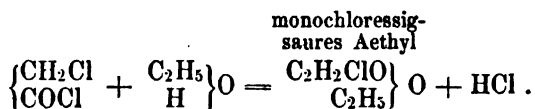


Nach der Analogie des Phosphors mit dem Stickstoff zu urtheilen, lassen sich auch für dieses Element Verbindungen

erwarten, die den erwähnten entsprechen. In der That deuten Versuche auf die Existenz eines Bromanhydrids $\left[\begin{array}{c} (\text{NO})''' \text{Br}''' \\ \text{R}'_2 \end{array} \right] \text{O}_2$ hin, das der für sich nicht bestehenden Orthosalpetersäure $\left. \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$ entspricht (Lissenko).

Haloid- und Nitroderivate zusammengesetzter Aether.

237. Die Haloïdderivate, so wie auch die Nitroderivate der zusammengesetzten Aether können, je nach der Art der Substitution, offenbar in drei Kategorien zerfallen. Die Substitution kann entweder in dem Säureradial, oder in dem Alkoholradical, oder endlich in beiden zugleich stattfinden. Unter den Körpern dieser Kategorien sind natürlich zahlreiche Isomeriefälle möglich. In Wirklichkeit sind übrigens von den Haloïdderivaten der zusammengesetzten Aether nicht viele, und von den Nitroderivaten noch weniger Glieder erforscht. Diejenigen, in denen nur der Wasserstoff im Säureradial substituiert ist, werden durch die allgemeinen Darstellungsweisen der zusammengesetzten Aether und besonders bei Einwirkung von Haloïdanhydriden erhalten; z. B.



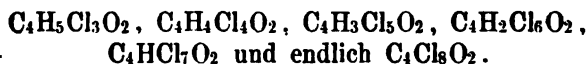
Lässt man Chlorwasserstoff durch alkoholische Lösungen von Nitrobenzoesäure streichen, so erhält man die Aether dieser Säure u. s. f.

Durch directes Einwirken von Chlor oder Brom auf nicht substituirte zusammengesetzte Aether, oder auf Aether, in denen schon ein substituirtes Säureradial enthalten ist, gelingt es auch den Wasserstoff des Alkoholradicals zu substituieren. Bei Einwirkung von Chlor auf einen nicht substituirten zusammengesetzten Aether unterliegt, wie es scheint, erst der Wasserstoff des Alkoholradicals der Substitution; so geben Ameisensaures und essigsaures Aethyl mit Chlor vor allen Dingen:



Dass hier die Substitution nicht im Säureradial stattgefunden hat, erhellt daraus, dass aus dem erstern dieser Aether

bei Einwirkung von Wasser oder Alkalien, nur Ameisensäure und Essigsäure, und aus dem zweiten nur Essigsäure, aber kein Alkohol entstehen. — Bei fernerm Einwirken von Chlor kann auch der Wasserstoff des Säureradicals substituirt werden. In der That kann man aus ameisensaurem Methyl $\left. \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{O}$, $\left. \begin{array}{l} \text{CClO} \\ \text{CCl}_3 \end{array} \right\} \text{O}$, aus ameisensaurem Aethyl $\left. \begin{array}{l} \text{CClO} \\ \text{C}_2\text{Cl}_5 \end{array} \right\} \text{O}$, aus essigsäurem Methyl $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} \\ \text{CCl}_3 \end{array} \right\} \text{O}$ erhalten, und für essigsäures Aethyl ist eine ganze Reihe von Derivaten bekannt (Leblanc), von denen das letzte ebenfalls gar keinen Wasserstoff mehr enthält, diese sind:



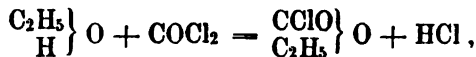
Die chemische Lagerung des Chlors ist in denjenigen Gliedern dieser Reihe, welche Wasserstoff enthalten, noch ungenügend bekannt, doch erstreckt sich wahrscheinlich auch hier die Substitution hauptsächlich auf den Wasserstoff des Alkoholradicals. Wenigstens ist das (starre und krystallinische) *siebenfachgechlorte* Derivat dieser Reihe mit dem (flüssigen) *vierfachgechlorten Aether der Trichloressigsäure* $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{HCl}_3 \end{array} \right\} \text{O}$ (der bei Einwirkung von Chlor auf trichloressigsäures Aethyl erhalten wird, welches letzteres mit dem dreifachgechlorten essigsäuren Aethyl metamer ist) nicht identisch, sondern nur isomer. Durch vollständiges Chloriren dieser beiden, sieben Atome Chlor enthaltenden Metamere gelangt man, wie vorauszusehen ist, zu einem und demselben Körper $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{Cl}_5 \end{array} \right\} \text{O}$.

In solchen zusammengesetzten Aethern, deren Säureradical keinen Wasserstoff enthält (kohlen-säure, oxalsäure), bietet das Chloriren ebenfalls keine Schwierigkeiten und kann bis zu Ende fortgesetzt werden.

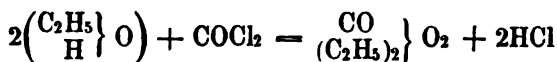
Durch doppelte Zersetzungen kann das im Säureradical zusammengesetzter Aether enthaltene Chlor durch Jod substituirt werden (s. § 202).

Die durch Einwirkung von Chlor auf ameisensaure Aether erhaltenen vollständig substituirtten Producte sind dadurch interessant, dass sie das Radical der im freien Zustande unbekanntes Chlorameisensäure enthalten (vgl. § 226). Aether mit

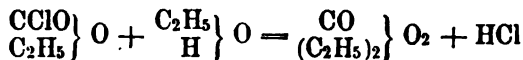
demselben Radical (*chlorkohlensaure Aether*) werden bei Einwirkung eines Ueberschusses von Phosgen auf Alkohole erhalten:



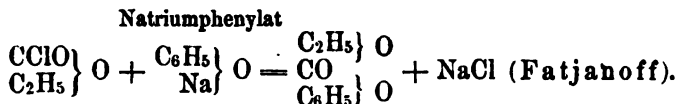
während bei einem Ueberschuss des Alkohols kohlensaure Aether entstehen:



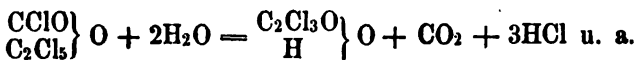
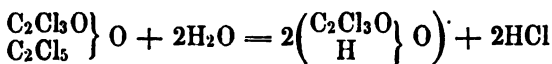
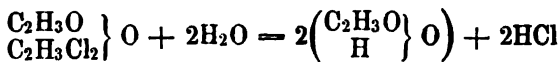
oder



oder auch

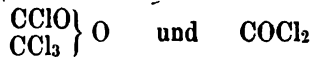


Die bis jetzt bekannten Chlorderivate der zusammengesetzten Aether sind meistens flüssig, doch giebt es unter denen, welche reich an Haloid sind, auch feste Körper. Aether, in denen das Säureradical gechlort oder gebromt ist, zeichnen sich häufig durch einen äusserst scharfen, stechenden Geruch aus (solche sind: die chlorkohlensauren, monochloressigsäuren, monobromessigsäuren Aether) und sind gewöhnlich ohne Zersetzung flüchtig. Zusammengesetzte Aether mit gechlortem Alkoholradical hingegen sind häufig sehr unbeständig, und zersetzen sich leicht durch Wasser, beim Erwärmen u. s. w. Mit Wasser gehen sie allgemein doppelte Zersetzungen ein, z. B.



Unter den beim Erwärmen eintretenden Umwandlungen sind die Uebergänge in die einfachsten Polymere von Interesse. So sind unter einander polymer:

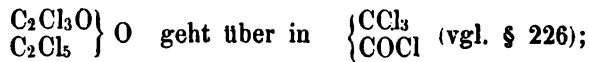
vollkommengëchlortes
ameisensaures Methyl



und in der That, werden Dämpfe dieses Aethers durch eine über 300° erwärmte Röhre geleitet, so entsteht Phosgen. — Ein ähnliches Verhalten, ein Uebergehen eines complicirteren Polymers (bei 400°) in ein einfacheres, zeigt sich auch bei folgendem Körper:

vollständig gechlortes
essigsäures Aethyl

Chloranhydrid der
Trichloressigsäure



während *vollständig gechlortes oxalsaures Aethyl* beim Erwärmen folgender Verwandlung unterliegt:



und *vollständig gechlortes kohlsaures Aethyl* zersetzt sich in der Hitze gemäss der Gleichung:



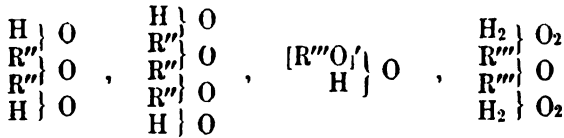
Elfte Gruppe.

Anhydrido-Hydrate oder unvollständige Anhydride.

Allgemeine Charakteristik der Anhydridohydrate.

238. Alle einatomigen einfachen Radicale können nur entweder Hydrate (Verbindungen mit Hydroxyl), oder Anhydride (Verbindungen mit Sauerstoff) bilden, sobald aber das Radical vielatomig ist, werden auch Uebergangsstufen möglich, d. h. Molecule, die einerseits Oxyde (Anhydride), andererseits Hydrate vorstellen.

So können z. B. R'' und R''' geben:



u. s. w. u. s. w.

Solche Anhydrido-Hydrate oder unvollständige Anhydride vielatomiger Radicale müssen offenbar ungemein zahlreich und nach Quantität der einfachen Radicale, nach ihrer empirischen Zusammensetzung und nach Anzahl der Wasserreste, äusserst verschieden sein. Zieht man in Betracht, dass die chemische Structur (rationelle Zusammensetzung) der einfachen Radicale ihrerseits sehr bedeutend variiren kann, und dass durch diese Structur sowohl, wie auch durch die gegenseitige Bindungsart dieser Radicale unter sich und mit den Wasserresten, der chemische Character des Molecul's bestimmt wird, so wird die *theoretisch-mögliche* Existenz einer fast unbegrenzten Menge von Anhydridohydratmoleculen, von den einfachsten bis zu überaus complicirten, und die Möglichkeit des Erscheinens von Isomeren, Metameren und Polymeren in unzählbarer Menge einleuchtend. Die wirklichen Grenzen dieser Mannichfaltigkeit zu bestimmen ist der Zukunft überlassen, doch auch jetzt bleibt kein Zweifel, dass diese Grenzen ungemein weit sind, und dass die gegenwärtig bekannten Anhydridohydrate einen kaum bemerkbaren Theil der Unzahl derselben, welche existiren kann, vorstellen. Dessen ungeachtet kann das Verhalten der Anhydridohydrate im Allgemeinen mit wenig Worten bezeichnet und, indem man sich auf die in den vorigen Paragraphen erörterten Thatsachen stützt, vorausbestimmt werden. Ein Wasserrest, je nachdem er mit oxydirtem oder hydrogenisirtem Kohlenstoff verbunden ist (s. § 126), bedingt entweder einen Säure- oder einen Alkohol-Character der Substanz; dieselbe Bedeutung behalten die Wasserreste natürlich auch in den Anhydridohydraten bei. Wenn ein Anhydridohydrat nur *einen* Wasserrest enthält, so kann dieser entweder mit einem Säure- oder mit einem Alkoholcharacter begabt sein; sind aber in einem Molecul mehrere Hydroxyle enthalten, so können sie nicht nur alle basisch, oder alle alkoholisch, sondern auch theils basisch, theils alkoholisch sein. Andererseits ist in den Anhydridohydraten (ausser dem Sauerstoff der Gruppen $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}$,

wenn die Anhydridohydrate sauer sind) unbedingt noch immer Sauerstoff (Anhydridsauerstoff) vorhanden. Dieser letztere Sauerstoff kann entweder mit einfachen Kohlenwasserstoffradicalen (wie in den Alkoholanhidriden), oder mit Oxykohlenwasserstoffradicalen (wie in den Säureanhydriden), oder mit diesen und jenen zugleich (durch die eine Affinitätseinheit mit einem Kohlenwasserstoff-, durch die andere mit einem Oxykohlenwasserstoffradical, wie dies in den zusammengesetzten Aethern der Fall ist) vereinigt sein; auch kann er unter der Form einer mit keinem Wasserrest verbundenen Gruppe CO (wie in den Ketonen) oder einer Gruppe CHO (wie in den Aldehyden) im Molecül des Anhydridohydrats vorhanden sein. Ist die Zahl der *Anhydridsauerstoffatome* im Molecül grösser als Eins, so können natürlich mehrere der erwähnten Fälle zugleich eintreten. Dem Gesagten zufolge wird also der Character eines Anhydridohydrats entweder dem eines Alkoholanhidrids, oder dem eines Säureanhydrids, eines zusammengesetzten Aethers, eines Ketons, eines Aldehyds gleichen, oder endlich ein gemischter sein.

Auf diese Weise muss der chemische Character eines jeden Anhydridohydrats *wenigstens* ein zweifacher sein, bestehend aus dem Character, der dem betreffenden Hydrate eigen ist, und dem, welcher einem gewissen Anhydride zukommt; doch ist natürlich auch ein äusserst gemischter Character möglich: in einem Anhydridohydratmolecül können auch die Charactere verschiedener Hydrate und verschiedener Anhydride vereinigt sein; es ist z. B. denkbar, dass ein Anhydridohydrat in gewissen Beziehungen den Alkoholen gleicht, weil es Alkoholwasserreste enthält, in anderen den Säuren, weil im Molecül die Gruppe $\left. \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ vorhanden ist, in noch anderen den Aldehyden, weil es die Gruppe (CHO), unmittelbar mit dem Kohlenstoff anderer Gruppen verbunden, einschliesst u. s. w. Die drei erwähnten Charactere müssen z. B. in einem gewissen

Grade in dem Molecül $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CO} \\ \text{CH}(\text{HO}) \\ \text{CHO} \end{array} \right\} \text{O}$ vereinigt sein, wenn dieses

nur existenzfähig ist.

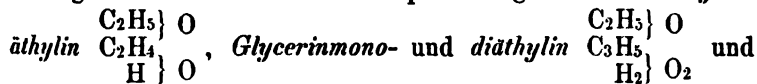
Ferner können die Anhydridohydrate, so gut wie die Anhydride, entweder einheitliche Molecüle, in denen die Kohlenstoff-

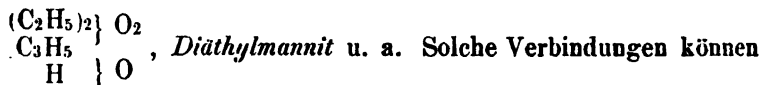
atome direct mit einander vereinigt sind, oder solche Molecüle vorstellen, in denen einfache Radicale mittelst Sauerstoffatomen mit einander verbunden sind (vgl. § 205). Im letzteren Falle kommt ihnen, wie auch den zusammengesetzten Molecülen der Anhydride, die Fähigkeit zu, unter Einwirkung von Wasser oder anderer Molecüle in einfachere Körper zu zerfallen. Die Elemente von Wasser oder die anderer Molecüle ergänzen hierbei natürlich die Gruppen, welche mit Hilfe des bindenden Sauerstoffs zu dem Anhydridohydratmolecül verbunden waren, so dass diese Gruppen nun neue selbständige Molecüle bilden.

Bei der unendlichen Mannichfaltigkeit der chemischen Structur und des chemischen Characters der Anhydridohydrate, bei dem allmäligen Uebergange eines Characters in einen anderen, und bei der verhältnissmässig geringen Kenntniss dieser Körper ist es natürlich äusserst schwer und auch zwecklos, dieselben einer strengen Classification zu unterwerfen; jede einzelne Gruppe von Anhydridohydraten genau beschreiben zu wollen, ist aber ganz unmöglich. — Beim Erforschen und Benennen dieser Substanzen war die Aufmerksamkeit gewöhnlich auf *eine*, am meisten hervorragende Seite ihrer Eigenschaften gerichtet; daher hat man die einen der Anhydridohydrate Säuren, andere Alkohole, noch andere Aldehyde und zusammengesetzte Aether genannt. Demzufolge sei auch hier nur auf die Hauptcharacterere der *alkoholischen, sauren, aldehydartigen* und *zusammengesetzt-ätherartigen* Anhydridohydrate hingewiesen. Hierbei möge jedoch der Leser diejenigen allgemeinen Beziehungen, die in diesem Paragraphen erörtert worden, im Auge behalten.

a. Alkoholische Anhydridohydrate.

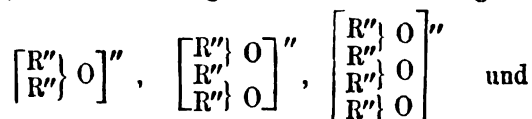
239. In dem einfachsten der hierher gehörigen Fälle ist ein Theil des Wasserstoffs in einem mehratomigen Alkohol durch einatomige Alkoholradicale substituirt (vgl. §§ 147, 148 und 212), während die zurückgebliebenen Wasserreste der Substanz noch den Character eines Alkohols von grösserer oder geringerer Atomigkeit verleihen. — Als Beispiele mögen dienen: *Glycol-*





überhaupt bei den allgemeinen Bildungsweisen zusammengesetzter Aether entstehen, z. B. bei Einwirkung der Jodanhydride einatomiger Alkohole auf mehratomige Alkohole oder auf deren Metallderivate, bei Einwirkung von unvollständigen Haloidanhydriden mehratomiger Alkohole auf Metallderivate einatomiger Alkohole u. s. w. Zuweilen finden sich diese Anhydridhydrate fertig in der Natur (s. § 147).

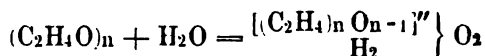
Ferner ist ein unbegrenztes Anhäufen von mehratomigen Radicalen im Anhydridhydratmolecül möglich; solche sind im Allgemeinen die sogenannten *Polyalkohole*, als deren einfachste Repräsentanten *Polyäthylenalkohole* genannt werden können. Diese letzteren stellen die unvollkommenen, mehr oder weniger complicirten Anhydride des Aethylglycols vor. Setzt man $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{R}''$, so hat man folgende Reihe zweiatomiger Gruppen:



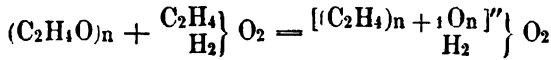
allgemein $[\text{R}''_n \text{O}_{n-1}]''$.

Jede dieser Gruppen wird, mit Wasserresten verbunden, eine zweiatomige alkoholische Substanz liefern, welche einerseits, wie alle Alkohole, eine Reihe bestimmter Derivate geben, andererseits aber, bei der Elimination der bindenden Sauerstoffatome, in Molecüle mit nur *einem* Radical Aethylen zerfallen kann. Die Bildung der Polyäthylenalkohole, welche zähe, um so weniger flüchtige Flüssigkeiten sind, je complicirter ihr Molecül, findet bei Vereinigung von Wasser oder Aethylglycol mit Aethylenoxyd, und bei Einwirkung von Bromäthylen auf Glycol statt (Würtz, Lourenço).

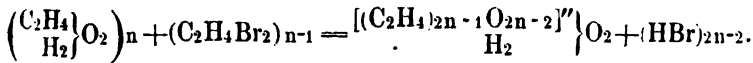
Der Grad der Complication eines Polyalkohols wird durch die Anzahl der reagirenden Molecüle bestimmt, gewöhnlich aber entsteht bei diesen Reactionen gleichzeitig eine ganze Reihe von Polyäthylenalkoholen von verschiedener Complication; überhaupt:



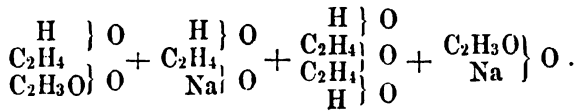
oder



oder



Eine reinere Reaction, Bildung von Diäthylenalkohol, findet bei der doppelten Zersetzung von einfachessigsäurem Glycol mit Mononatriumglycolat statt (Mohs):



In dieser Reaction offenbart sich am besten die indirecte, durch das Sauerstoffatom vermittelte Bindung von zwei Aethylengruppen.

Alle Polyäthylenalkohole stellen, obgleich sie nicht direct aus Glycol durch Entziehung von Wasser erhalten worden, offenbar n Moleculé Glycol weniger n—1 Moleculé Wasser vor.

Beim Oxydiren können diese Substanzen eine grössere oder geringere Quantität ihres Wasserstoffs gegen Sauerstoff vertauschen und saure Anhydridohydrate bilden; aus Diäthylen- und Triäthylenalkohol sind z. B. Diglycol- und Aethylendiglycolsäure erhalten worden (Würtz):



Eine ähnliche Bildung von Anhydridohydraten mit zunehmender Complication (von *Polyglycinderivaten*) ist auch für Glycerin, durch Sättigen desselben mit Chlorwasserstoff und Erwärmen, oder durch Vereinigen der Derivate eines besonderen unvollständigen Anhydrids von Glycerin des sogenannten Glycids (s. unten) mit Glycerin, erreicht worden. — Das allgemeine Gesetz der Bildung ist hier, wie auch für die Polyäthylenalkohole dasselbe, doch muss die Atomigkeit der Polyglycinderivate offenbar mit Zunahme der Complication wachsen. — Zur Bildung eines Polyalkohols aus n Glycerinmoleculén müssen n—1 Moleculé Wasser ausgeschieden werden, da aber

jedes Glycerinmolecül drei Wasserreste enthält, und da zur Bildung eines jeden Molecüls Wasser zwei Wasserreste erforderlich sind, so ist die Atomigkeit eines Polyglycerinderivats (die Anzahl der in ihm enthaltenen Wasserreste), welches n -mal das Radical C_3H_5 enthält, gleich:

$$3n - 2(n - 1) = n + 2.$$

Aehnliche (und noch mannichfaltigere) Complicationen sind ohne Zweifel auch für Alkohole höherer Atomigkeit möglich, doch ist ihr Verhalten in dieser Beziehung noch wenig erforscht (s. unten). Es ist wohl kaum nöthig hinzuzufügen, dass ausser den Polyalkoholderivaten, die ein und dasselbe Radical eine grössere oder geringere Anzahl von Malen enthalten, auch solche bestehen können, in denen diese Radicale verschieden sind. — Beim Erwärmen von Glycerin mit (Essig-, Valerian-, Benzoë-)Aldehyd entstehen z. B., unter Wasserausscheidung,

Verbindungen von der Zusammensetzung $C_3H_5 \begin{matrix} H \\ R'' \end{matrix} \begin{matrix} \} O \\ \} O_2 \end{matrix}$, wo R'' den

Kohlenwasserstofftheil des Aldehydmolecüls (für Essigsäurealdehyd C_2H_4 u. s. w.) vorstellt. Diese Verbindungen sind *Acetoglyceral*, *Valeroglyceral*, *Benzoglyceral* genannt worden (Harnitz-Harnitzky und Menschutkin).

Andererseits verbinden sich die Glycidderivate nicht nur mit Glycerin, sondern auch mit anderen Molecülen (Truchot) und es können auf diese Weise Körper entstehen, welche auch Anhydridohydrate mit ungleichen Radicalen vorstellen.

Zuckerartige Polyalkohol-Anhydridohydrate.

240. Obleich die Bildung von Anhydridohydraten aus Alkoholen höherer Atomigkeit noch unerforscht ist, so giebt es dafür doch nicht wenig Beispiele einer Umwandlung im umgekehrten Sinne: einige in der Natur vorkommende Substanzen, und hauptsächlich solche, die im Pflanzenreich weit verbreitet sind, besitzen die Fähigkeit, indem sie sich unter gewissen Bedingungen mit Wasser vereinigen, zu zerfallen und zuckerartige Alkohole zu bilden, zu denen sie sich also wie Anhydride verhalten. Zugleich können diese Körper mit einigen Salzlösungen metallsubstituirt Derivate und mit Säuren zu-

sammengesetzte Aether bilden,*) woraus folgt, dass sie Wasserreste enthalten und somit als Anhydridohydrate erscheinen (vgl. § 152). Die einen dieser Substanzen bilden das feste Gerüste der Pflanzengewebe, in denen sie in organisirter Form auftreten, die Wände der Zellen bildend und sich in und zwischen diesen ablagernd. Diese Substanzen können mit dem allgemeinen Namen *Zellstoff* bezeichnet werden. Ob hierunter, wie Einige (Fremy) glauben, wirklich mehrere chemische Species (*Cellulose, Paracellulose, Fibrose, Vasculose, Cutin*) zu verstehen sind, oder ob dieselbe einen und denselben Körper (*Zellstoff, Cellulose*) in verschiedener *mechanischer* Structur vorstellt, muss noch als unentschieden betrachtet werden. Die eigentliche Cellulose löst sich leicht in einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung (Schweizer), während sich einige Varietäten derselben in diesem Reagens entweder gar nicht oder sehr schwer lösen (Fremy). Ferner hat man auch Verschiedenheiten im Verhalten verschiedener Varietäten zur Schwefelsäure und anderen Reagentien beobachtet. Dies Alles kann aber kaum ausreichen, um die betreffenden Substanzen für selbständige chemische Species zu erklären. — Seiner Unlöslichkeit und einigen anderen Eigenschaften nach nähert sich dem Zellstoff das *Tunicin* (C. Schmidt, Berthelot), welches durch sein Vorkommen im Thierreich, wo es die äussere Hülle vieler Mantelthiere (Ascidieen, Tunicata) bildet, interessant ist.

Eine andere hierher gehörige Gruppe bilden die *stärke- und gummiartigen* Substanzen. Zu den ersteren gehören *Stärke, Lichenin, Inulin, Glycogen, Paramylon*. Die eigentliche sogenannte Stärke (*Amylum, amidon*) lagert sich in verschiedenen Theilen vieler Pflanzen, in den Saamen (besonders in denen der Gräser), in den Knollen (Kartoffeln u. a.), oder auch in Wurzel (einiger Aroideen) und Stamm (bei Cycadeen und verschiedenen Palmenarten) ab. Sie tritt gewöhnlich in kleinen Körnchen auf und bildet den Nahrungsvorrath der Pflanzen. In kaltem Wasser und Alkohol bleibt die Stärke unverändert; in heissem Wasser, beim Zerreiben oder bei Mitwirkung einiger Reagentien aber auch in kaltem, quillt sie auf und bildet den sogenannten

*) Essigsäure zusammengesetzt-ätherische Derivate z. B. entstehen mit Leichtigkeit, wenn Essigsäureanhydrid auf Kohlenhydrate (Stärke, Zellstoff u. a.) einwirkt (Schützenberger).

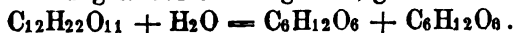
Stärkekleister; bis auf 100° erwärmt, geht sie in eine lösliche Varietät, und bei 160° in Dextrin über (s. unten). Diastase (s. § 155), Speichel, Pancreassaft und verschiedene Reagentien (besonders verdünnte Schwefelsäure beim Kochen) bringen ebenfalls eine Umwandlung in ihr hervor: zuerst wird sie in die lösliche Varietät, dann in Dextrin und zuletzt in Dextrose verwandelt. *Lichenin* heisst eine stärkeartige Substanz, die in kaltem Wasser aufquillt, mit heissem eine schleimige Lösung bildet und sich in vielen Flechten vorfindet. *Inulin (Helenin)* wird in den Wurzeln vieler Pflanzen (Inula, Cichorium, Dahlia u. a. angetroffen. In kaltem Wasser quillt es auf und in heissem löst es sich; die Lösung dreht die Polarisationssebene links. *Glycogen* ist dem Inulin ähnlich, findet sich aber in der Leber (Cl. Bernard) und in der Placenta des Menschen und anderer höherer Thiere. *Paramylon* ist in einer Infusorienart (*Euglena viridis*) entdeckt worden; es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkalien.

Unter gummiartigen Stoffen versteht man im Allgemeinen Substanzen, die im Pflanzenreiche weit verbreitet sind, in trockenem Zustande formlose durchsichtige spröde Massen bilden und mit Wasser zu einem gallertartigen Schleim aufquellen, wie z. B. *Bassorin*, *Traganth*, *Kirschgummi*, oder eine klebrige Lösung geben, wie z. B. *arabisches Gummi* (aus verschiedenen Acaciaarten) u. a. Die beiden letztgenannten Gummiarten sind nach einigen Beobachtungen (Fremy) Calciumsalze eigentümlicher schwacher Säuren, der *Gummi-* und der *Metagummi-säure*, die leicht in einander übergehen. Zu den Gummiarten wird noch eine Substanz, die neben Mannit bei der Schleimgährung (s. § 155) entsteht, und das durch Umwandlung von Stärke entstehende *Dextrin* gerechnet. Dextrin findet sich, wie es scheint, auch in Pflanzen und dreht die Polarisationssebene stark rechts.

Zu den *eigentlichen zuckerartigen* Anhydridohydraten gehören: *Saccharose* (gewöhnlicher oder Rohrzucker), *Lactose* (Milchzucker), *Melitose*, *Melezitose*, *Trehalose (Mycose)*. Diese in der Natur vorkommenden Substanzen sind im Allgemeinen mehr oder weniger leicht löslich, krystallisationsfähig und alle drehen, in verschiedenem Grade, die Polarisationssebene rechts. Saccharose ist nicht nur im Zuckerrohr, Zuckerrahm und in der Runkelrübe, sondern auch noch in vielen anderen Pflanzen.

bald im Stengel (vieler Gräser), bald in den Knollen, bald in den Früchten (hauptsächlich in unreifen) u. a. enthalten; Lactose ist bis jetzt nur in der Milch der Säugethiere gefunden worden. Von dem Vorkommen der Melitose und Melezitose war oben (§ 154) die Rede, und Trehalose ist in der sogenannten *Trehala* (einer eigenthümlichen orientalischen Manna, die, wie man glaubt, von einer Pflanze aus der Gattung *Echinops* her stammt) (Berthelot) und im Mutterkorn (Wiggers, Mitscherlich) entdeckt.

241. Da alle erwähnten Substanzen (Zellstoff, stärke- und zuckerartige Stoffe) scharf ausgesprochener chemischer Eigenschaften entbehren und im Pflanzenreiche vorwalten, so werden sie zuweilen als *indifferente Pflanzenstoffe* oder als *indifferente stickstofffreie* Substanzen bezeichnet, und wegen ihrer empirischen Zusammensetzung nennt man sie auch (mit den Glucosen und einigen anderen Zuckerarten (s. unten in diesem §) zusammen) *Kohlenhydrate*. In der That ist in allen diesen Körpern die Anzahl der Wasserstoffatome doppelt so gross, wie die der Sauerstoffatome, so dass sie Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasser vorzustellen scheinen. — Das Moleculargewicht dieser Kohlenhydrate ist im Allgemeinen wenig bekannt. Für die zuckerartigen Anhydridohydrate, die von ihrem Krystallisationswasser befreit sind, giebt die Analyse eine und dieselbe Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, und bei der Analogie ihrer Eigenschaften und Zersetzungen lässt sich voraussetzen, dass diese Zuckerarten wirklich alle unter einander isomer oder metamer, und nicht polymer sind. In der That zerfallen sie alle, die einen leichter, die anderen schwieriger, bei Einwirkung verdünnter mineralischer Säuren unter Erwärmen (und Saccharose auch bei Einwirkung eines Hefenaufgusses) gemäss der Gleichung:



Die beiden (einander isomeren) Glieder der zweiten Hälfte dieser Gleichung sind für verschiedene zuckerartige Anhydridohydrate verschieden: für Saccharose ist es *umgewandelter Zucker* (sucre interverti, ein Gemenge molecularer Quantitäten Dextrose und Levulose), für Melitose *Eucalin* und Glucose (wahrscheinlich Dextrose), für Lactose Galactose *), für Melezi-

*) Nach den neueren Versuchen (Fudakowski) soll Lactose sich in zwei verschiedene Glucosearten spalten.

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

tose und Trehalose, wie es scheint, Dextrose (s. § 154). Interessant ist, dass für Saccharose eine entsprechende Zersetzung auch ohne Wasser beim Erwärmen bis auf 160° stattfindet; hierbei entstehen Dextrose und *Levulosan* $C_6H_{10}O_5$ (Levulose — H_2O , s. § 154). Stärke- und gummiartige Substanzen, sowie auch Zellstoff, entsprechen grösstentheils der einfachsten Formel $C_6H_{10}O_5$, doch ist ihr Molecul wahrscheinlich bedeutend complicirter.'

Alle Körper, von denen hier die Rede ist, werden ziemlich leicht oxydirt, doch schwieriger als die Glucosen. Ihre Oxydationsproducte sind dieselben wie die dieser letzteren; mit Salpetersäure geben einige von ihnen ebenfalls nur Oxal- und Zuckersäure, andere Oxalsäure und Schleimsäure (vgl. §§ 154, 186 und 198). Ebenso können sich aus ihnen beim Oxydiren auch die Weinsteinensäuren bilden (vgl. § 194).

Zu den Zuckerarten gehören noch einige Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$: *Sorbin*, das aus dem Saft der Vogelbeeren gewonnen worden (Pelouze), *Inosit*, welches sich in den Herzmuskeln (Scherer), in den Lungen, Nieren, der Milz, Leber (Cloetta), im Gehirn (Müller), und in unreifen türkischen Bohnen (Vohl) findet, *Eucalin* und verschiedene glucoseartige Substanzen verschiedenen Ursprungs. Die Natur dieser Substanzen ist im Allgemeinen noch sehr wenig bekannt.

Allgemeine Charakteristik der Bildung vollständiger und unvollständiger Anhydride. Glycid und dessen Analoge.

242. Enthält das Molecul eines Hydrats zwei Wasserreste, so wird die Ausscheidung von Wasser aus *einem* Molecul dieser Substanz möglich (vgl. §§ 210 und 229). Dasselbe lässt sich natürlich auch von mehr als zweiatomigen Hydraten sagen, doch kann der entstandene Körper in diesem Falle noch Wasserreste enthalten und als Anhydridohydrat erscheinen. Endlich können auch Poly-Verbindungen der Anhydridohydrate aus *einem* Molecul Wasser ausscheiden, wenn hierzu Wasserreste genug vorhanden waren, und dann ebenfalls, wenn nicht alle Wasserreste zur Wasserbildung verwandt wurden, neue Anhydridohydrate liefern. — Ueberhaupt können aus *einem* Molecul eines jeden mehratomigen Hydrats (es mag ein einheitliches Molecul vorstellen oder ein solches, worin die Kohlenstoffatome mittelst

Sauerstoff zusammengehalten werden) auf Kosten seiner Wasserreste die Elemente des Wassers direct oder indirect ausgeschieden werden, wobei aus $n(\text{HO})'$, die im Molecül enthalten waren, $\frac{n}{2}(\text{H}_2\text{O})$ entstehen und weggehen, während $\frac{n}{2}$ Sauerstoffatome in dem neuentstandenen Molecül zurückbleiben. Aus einem *paarigatomigen* Hydrat können bei einer solchen Umwandlung alle Wasserreste entweichen, und es entsteht ein Anhydrid; doch können sich an der Wasserbildung auch (den Fall von Dihydraten ausgenommen) weniger als alle Wasserreste betheiligen; alsdann entsteht ein Anhydridohydrat. Aus einem *unpaarigatomigen* Hydratmolecül (mit Ausnahme der einatomigen) kann eine grössere oder geringere Anzahl von Wasserresten zur Bildung von Wasser beitragen, da aber wenigstens ein solcher Rest im Molecül zurückbleiben muss, so entsteht stets ein Anhydridohydrat.

Unabhängig von diesen Umwandlungen *eines* Hydratmolecüls, können alle hydroxylhaltige Körper Wasser aus mehreren Molecülen zugleich ausscheiden; dann bindet der zurückbleibende Sauerstoff die Reste der Molecüle und es entsteht ein complicirteres Molecül, das allen Kohlenstoff der an der Reaction betheiligten Molecüle enthält. Aus n Hydratmolecülen scheiden sich hier nicht weniger als $n-1$ Molecüle Wasser aus, und in der That sind zur Vereinigung von n Gruppen wenigstens $n-1$ Sauerstoffatome erforderlich. Es können jedoch selbstverständlich auch mehr als $n-1$ Molecüle Wasser austreten, sobald die sich an der Reaction betheiligenden Molecüle dazu genug Hydroxyl enthalten.

Das Resultat der Wasserausscheidung aus mehreren hydroxylhaltigen Molecülen kann natürlich ebenfalls entweder die Bildung eines Anhydrids, wenn alle Wasserreste austraten, oder eines Anhydridohydrats, wenn ein Theil der Wasserreste noch im entstandenen Molecül zurückblieb, sein. Von den aus mehreren Hydratmolecülen entstehenden alkoholischen Anhydridohydraten war bereits oben die Rede; solche alkoholische Anhydridohydrate aber, die aus *einem* Hydratmolecül entstehen, sind im Allgemeinen noch wenig erforscht. Alkohole höherer Atomigkeit scheinen jedoch befähigt zu sein, solche Anhydridohydrate selbst oder deren nächste Derivate zu liefern. So ist für Glycerin eine ganze Reihe von Substanzen bekannt

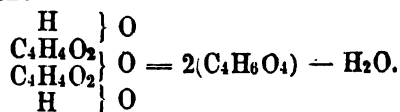
(Berthelot), der beim Zerfallen des Glycosids Quercitrin erhaltene *Isodulcit* (Hlasiwetz und Pfaundler). Alle drei Körper sind dem Mannitan und Dulcitan isomer. — Sie können natürlich, da sie Wasserreste enthalten, mit Säuren zusammengesetzte Aether bilden.

b. Säure-Anhydridohydrate.

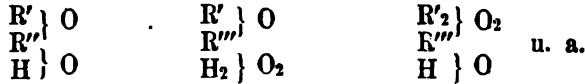
Polysäuren.

243. Die Wasserausscheidung aus Säuren entspricht vollkommen derselben Umwandlung der Alkohole, und ausserdem ist einleuchtend, dass, wenn diese Reaction an einer Säure vorgeht, welche nur Säurewasserreste enthält, auch das sich bildende Anhydridohydrat nur Wasserreste von demselben Character enthalten wird. Waren jedoch in der Säure sowohl Alkohol- als Säurehydroxyle enthalten (war die Atomigkeit der Säure grösser als ihre Basicität), so sind drei Fälle möglich: das entstandene Anhydridohydrat enthält entweder nur Säurewasserreste (ist eine Säure), wenn alle Alkoholwasserreste in Form von Wasserelementen austraten, oder es enthält nur Alkoholwasserreste (ist ein Alkohol), wenn alle Säurewasserreste ausgeschieden wurden, oder es sind in ihm Wasserreste beider Charactere enthalten, wo es alsdann eine Säure vorstellt, deren Atomigkeit die Basicität übersteigt.

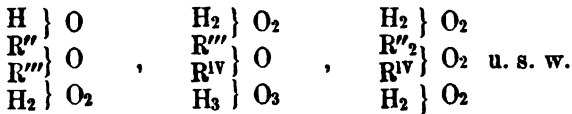
Ferner können Wasserreste entweder auf Kosten mehrerer Säuremolectile ausgeschieden werden, deren Reste sich dann mittelst Sauerstoff vereinigen, und dies ist die Bildung von Polysäuren, oder der Umwandlung kann auch nur *ein* Säuremolectil allein unterliegen. Was den ersteren Fall anbelangt, so können hier durch Sauerstoff entweder identische Reste von Säuremolectilen oder Reste von Molectilen verschiedener Säuren verbunden werden. Für Säuren, die keine Alkoholwasserreste enthalten, sind übrigens, wegen Mangel an Forschungen, die Entstehungsweisen dieser oder jener Anhydridohydrate fast noch ganz unbekannt. — Nach den Angaben von Schiff kann man z. B. durch Erwärmen aus Bernsteinsäure *Dibernsteinsäure* erhalten:



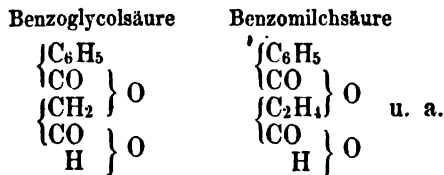
Es versteht sich ferner von selbst, dass es auch Anhydridohydrate mit dem Radical einer einatomigen Säure, z. B.



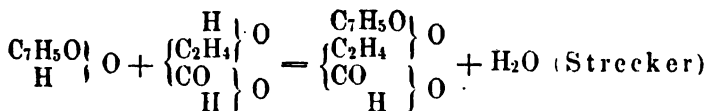
oder auch solche geben muss, an denen sich nur Säureradiale von höherer Atomigkeit betheiligen, z. B.

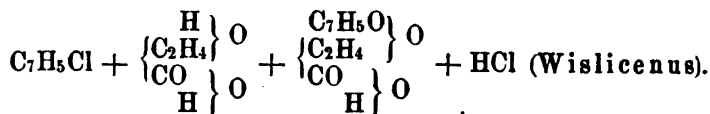


Eine grössere Neigung zur durch Sauerstoff vermittelten Vereinigung äussert sich, wie es scheint, dann, wenn sich an der Reaction solche Radiale betheiligen, deren freie Affinität hydrogenisirtem Kohlenstoff gehört (Radiale von Säuren, die alkoholische Hydroxyle enthalten). Wenigstens sind derartige Fälle an diesen Säuren häufiger beobachtet worden. Da die Bildung zusammengesetzter Aether, wobei sich stets hydrogenisirter und oxydirter Kohlenstoff mittelst Sauerstoff vereinigen, im Allgemeinen mit grosser Leichtigkeit vor sich geht, so bilden sich auch hier, wie es scheint, hauptsächlich Verbindungen, welche dieser Bedingung entsprechen. Hierher gehören z. B. die Entstehungsweisen folgender sauren Anhydridohydrate:

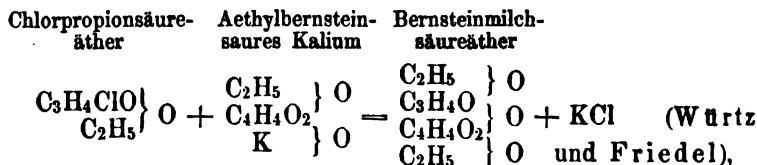


Diese Säuren können leicht, den zusammengesetzten Aethern ähnlich, durch geeignete doppelte Zersetzungen bereitet werden: Benzomilchsäure erhält man z. B. durch Erwärmen von Milchsäure mit Benzoessäure, oder bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Milchsäure u. s. w.



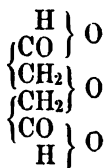


Hierher werden auch Säuren, deren Alkoholwasserstoff durch Acetyl substituirt ist, und andere gehören (vgl. § 234). Solche Anhydridohydrate müssen natürlich bei Einwirkung von Alkalien leicht zu Salzen derjenigen Säuren zerfallen, deren Radicale im Molecul enthalten waren, und dieser Umstand erschwert theilweise ihre Gewinnung. In der That bilden sich besonders leicht die zusammengesetzten Aether dieser Anhydridohydrate; z. B.



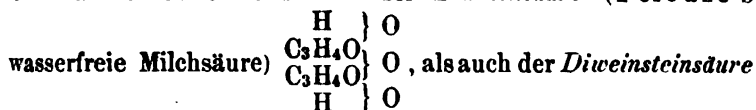
doch das Aethyl durch Wasserstoff, bei Einwirkung eines Alkali, zu substituiren und das Anhydridohydrat selbst zu gewinnen gelingt nicht; hierbei zerfällt die Verbindung, indem milchsäure und bernsteinsäure Salze entstehen.

Ferner kennt man auch Fälle, wo, wie es scheint, die alkoholischen Seiten (die hydrogenisirten Kohlenstoffatome) der Radicale solcher Säuren, die eine grössere Atomigkeit als Basicität besitzen, durch Sauerstoff vereinigt werden. Einen solchen Fall bietet wahrscheinlich die *Diglycolsäure*, deren Structur, nach ihrer Dibasicität zu urtheilen, folgende sein muss:



Interessant ist, dass diese (der Aepfelsäure metamere) Substanz durch Oxydation des entsprechenden Polyalkohols (vgl. § 241) und, wie es scheint, auch bei Einwirkung von Chloressigsäure auf salpetersaures Silber (Nestschastliwzew) entstehen kann. Die Basicitätsgrösse und die genauere

Structur des Molecüls sowohl der *Dimilchsäure* (Pelouze's



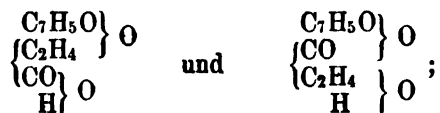
(Schiff), die durch Erwärmung gewonnen werden, bleibt unbekannt, ihre Existenz deutet jedoch an, dass die allgemeinen Gesetze auch hier Anwendung finden.

Es existirt indessen ein Körper, welcher ein Anhydridohydrat zu sein scheint, der ihm zugeschriebenen Zusammensetzung nach aber räthselhaft ist: dies ist die *Hydracrylsäure* $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (Beilstein), die sich bei vorsichtiger Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf die aus Glycerinsäure durch Wirkung

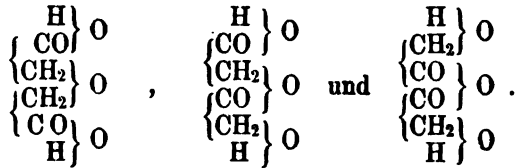
von PJ_2 erhaltene Varietät der Jodpropionsäure $\left(\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{J} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right)$

bildet (vgl. auch § 244a). Hydracrylsäure giebt, wenn ihre Salze erwärmt werden, Acrylsäure ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$), und bei anhaltendem Kochen mit Silberoxyd oder Alkalien Milchsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} = 4\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Die letztere Gleichung weist deutlich darauf hin, dass Hydracrylsäure sich zu Milchsäure wie eine Polysäure verhält; damit jedoch die Reste von vier Milchsäuremolecülen vereinigt werden können, müssen aus ihnen nicht *ein*, sondern wenigstens *drei* Molecüle Wasser austreten (vgl. § 239), und es müsste eine zweibasische Säure entstehen, während die Salze der Hydracrylsäure, z. B. das Silbersalz, drei Atome Metall enthalten. Diese Anomalie lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die Hydracrylsäure selbst nichts anderes ist, als eine der Essigbuttersäure u. s. w. (s. § 169) ähnliche Aneinanderlagerung von einem Molecül Dimilchsäure, die nur *einen* Säurewasserrest enthält, mit zwei Molecülen Milchsäure: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Dass für die in diesem Paragraphen abgehandelten Körper unzählig viele Isomeriefälle theoretisch möglich sind, versteht sich von selbst. So z. B. sind zwei Benzoëmilchsäuren (die erste mit einem sauren, die andere mit einem alkoholischen Wasserrest) denkbar:

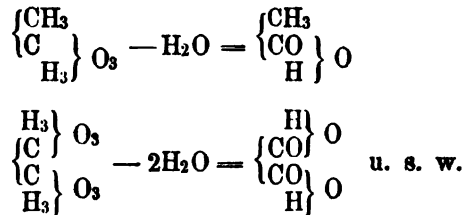


von Diglycolsäuren müsste es drei geben: eine zweibasische, eine zweiatomige einbasische, und eine, in welcher beiden Wasserresten ein alkoholischer Character zukommt, und die also eigentlich keine Säure sein würde:



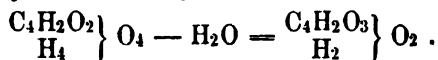
Säureanhydridohydrate mit einheitlichen Molecülen.

244. Ein jedes Hydrat, welches ein einheitliches Molecül vorstellt und in seinem einfachen Radical mit beiden Affinitäts-einheiten an *Kohlenstoff* gebundenen Sauerstoff enthält, kann als Anhydridohydrat betrachtet werden. In diesem Sinne erscheinen alle Säuren als Anhydridohydrate und in der That können sie als durch Wasserverlust entstanden gedacht werden. Z. B. können die Formeln der Essigsäure, Oxalsäure u. a. auf diese Weise von besonderen Hydraten abgeleitet werden:



Thatsachen, die mit solcher Anschauungsweise übereinstimmen, sind jedoch unbekannt, und in diesem Buche sind nur diejenigen Substanzen mit einheitlichen Molecülen als Anhydridohydrate angeführt, die, ohne die Gruppe $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ zu enthalten, in ihrem einfachen Radical Sauerstoff einschliessen, oder auch solche, die ausser dem in den Gruppen $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ befindlichen Sauerstoff noch andere mit beiden Affinitäts-einheiten an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatome enthalten, während alle diejenigen Körper, deren *sämmtlicher* mit beiden Affinitäts-einheiten an Kohlenstoff gebundener Sauerstoff sich in den Gruppen

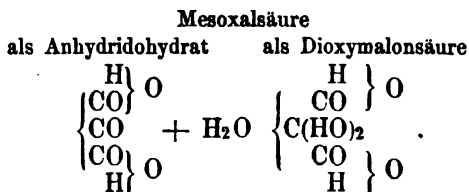
$\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \} \text{O}$ befindet (vgl. § 162), unter dem Namen Säuren oder Hydrate der Oxykohlenwasserstoffradicale zu einer besonderen Gruppe zusammengefasst und schon früher beschrieben worden sind. Saure Eigenschaften kommen natürlich nur den die Gruppen $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \} \text{O}$ enthaltenden Anhydridohydraten zu. Hierher können, gerade wie bei den alkoholischen Anhydridohydraten, auch einige Körper gehören, die durch Wasserverlust aus solchen Säuren entstanden sind, deren Atomigkeit nicht kleiner als drei war; sind in der That auf Kosten der drei Hydroxyle eines solchen Säuremolecöls zwei Wasserstoffatome und ein Sauerstoffatom als Wasser ausgeschieden, so kann es geschehen, dass noch *eine* Gruppe $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} \} \text{O}$ im gebildeten Anhydridohydrat bleibt und dieses somit saure Eigenschaften behält. Es darf jedoch auch der Umstand nicht ausser Acht gelassen werden (s. § 200), dass aus Säuren zuweilen auch auf Kosten des radicalen Wasserstoffs Wasser ausgeschieden werden kann, so dass als Producte neue, nicht zu den Anhydridohydraten gehörende Säuren auftreten. Als Beispiel eines Anhydridohydrats, das aus *einem* Säuremolecül durch directe Wasserausscheidung beim Erwärmen entsteht, können zwei Varietäten des (unrichtig) sogenannten Weinstein säureanhydrids $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ dienen



Eine von ihnen, die sogenannte *lösliche* Varietät oder *Tartreldure*, kann Salze bilden und zerfliesst an der Luft, die andere, welche bei stärkerem und anhaltenderem Erwärmen gewonnen wird, löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol. Vielleicht besteht der Unterschied zwischen ihnen darin, dass in der ersteren nur Säure-, in der letzteren nur Alkoholwasserreste enthalten sind. Ausserdem sind noch einige saure Substanzen bekannt, die zwar nicht direct aus Hydraten durch Wasserabspaltung erhalten werden, die aber wegen des Verhältnisses zwischen der Menge des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs und ihrer Atomigkeit und Basicität den Anhydridohydraten zugehört werden müssen. Vielleicht ist einiger von den weniger erforschten schon unter den Säuren Erwähnung gethan (s. §§ 181 und 195). Zu sauren Anhydridohydraten wird z. B. die Pyro-

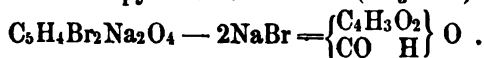
schleimsäure gehören, wenn in ihr, wie Einige glauben, nur ein Wasserrest enthalten ist. Ferner sind hierher wahrscheinlich Mesoxalsäure, Aconsäure*) und einige andere weiter unten erwähnte Körper zu rechnen.

Mesoxalsäure $C_3H_2O_5 + H_2O$ oder, vielleicht $C_3H_4O_6$, die bei besonderen Umwandlungen des Alloxan's (einer Stickstoffverbindung eines der substituirten Harnstoffe) entsteht, ist zweibasisch und stellt ein Anhydridohydrat vor, wenn für sie die erstere, das Vorhandensein von Krystallisationswasser (das übrigens auch in den meisten ihrer Salze auftritt) voraussetzende Formel angenommen wird. Bei Annahme der zweiten Formel kann sie als vieratomige zweibasische (*Dioxymlon-*) Säure gelten. (Deichsel).



Bei anhaltender Einwirkung von Natriumamalgame geht Mesoxalsäure in Tartronsäure über (s. § 191).

Aconsäure $C_5H_4O_4$ ist ungesättigt, einbasisch und enthält folglich ausser dem in der Gruppe $\left. \begin{array}{l} CO \\ H \end{array} \right\} O$ befindlichen noch anderen Sauerstoff;**) sie entsteht (Kekulé) durch Ausscheidung von Bromnatrium beim Kochen einer Lösung des Natriumsalzes der Itadibrompyroweinsteinsäure (s. § 202):



*) Mellitsäure, welche im russischen Originalwerke noch als Anhydridohydrat angeführt wurde, ist nun, den neueren Untersuchungen zu Folge, als eine sechsbasische Säure erkannt worden (s. § 198). Brenzweinsäure dagegen, die unter den Säuren beschrieben war, findet jetzt ihren Platz unter den sauren Anhydridohydraten (s. § 244a).

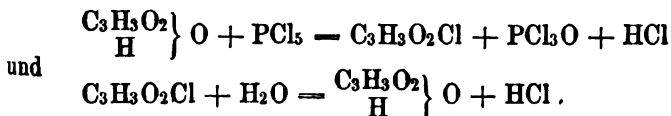
(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

**) Es ist neulich eine mit Aconsäure metamere, bei trockener Destillation von Itadibrombrenzweinsäure entstehende Säure (*Isaconsäure*) beobachtet worden (Swarts). Isaconsäure ist jedoch zweibasisch und den ungesättigten Säuren zuzuzählen: $C_5H_4O_4 = \left\{ \begin{array}{l} C_5H_4 \\ 2(CO) \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$.

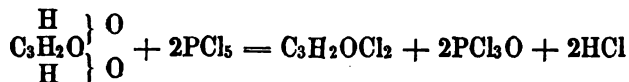
(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Ferner können zu den Anhydridohydraten, wie es scheint, noch zahlreiche wenig beständige Säuren mit ungenügend bestimmter Structur (*Carboxyl-, Crocon-, Rodizonsture* u. s. w.) gerechnet werden, die unter verschiedenen Bedingungen aus der Vereinigung von Kalium mit Kohlenoxyd hervorgehen. Der empirischen Formel und ihrer Dibasicität nach könnte zu den Anhydridohydraten auch die *Graphitsäure* (Brodie) gezählt werden, die jedoch wahrscheinlich Kohlenstoff im Graphitzustande enthält. Sie wird durch anhaltendes Oxydiren von Graphit durch ein Gemenge von überchlorsaurem Kalium mit Salpetersäure gewonnen, hat die empirische Zusammensetzung $C_{11}H_4O_6$ (Gottschalk) und zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, sich beim Erwärmen mit leichter Explosion zu zersetzen. Der letztere Umstand macht es wahrscheinlich, dass in ihr unmittelbar mit einander vereinigte Sauerstoffatome enthalten sind.

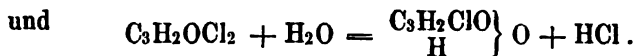
244 a. In neuester Zeit sind einige Substanzen mit ziemlicher Sicherheit als saure Anhydridohydrate mit einheitlichen Moleculen erkannt worden*). Unter den einfachsten Körpern mag hier vor Allem *Brenztraubensäure* $C_3H_4O_3$ genannt werden, welche nach ihrer empirischen Zusammensetzung und nach der Verbindungsfähigkeit mit Wasserstoff eine ungesättigte, zweiatomige, einbasische Säure zu sein scheint, nach ihrem Verhalten zu Fünffachchlorphosphor jedoch als nur einen Wasserrest enthaltend erkannt worden ist. Bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor liefert nämlich dieselbe ein Chloranhydrid, welches durch Wasser wieder in Brenztraubensäure verwandelt wird (Wichelhaus):



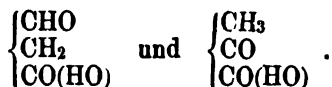
Wäre die Brenztraubensäure zweiatomig, so müsste man dagegen folgende Vorgänge erwarten:



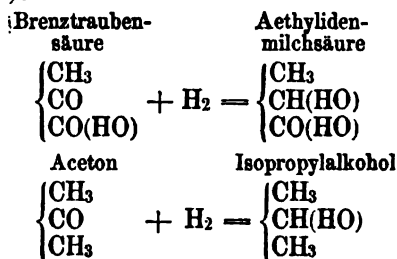
*) Da solche Körper gegenwärtig ein besonderes theoretisches Interesse darbieten, so mögen dieselben etwas ausführlicher abgehandelt werden.



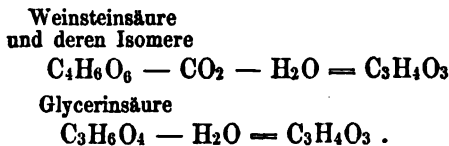
Für die Formel $\left. \begin{matrix} C_3H_3O_2 \\ H \end{matrix} \right\} O$ sind zwei Fälle chemischer Structur denkbar:



Im ersten Falle käme der Brenztraubensäure in einem gewissen Grade ein aldehydartiger Character zu, und durch Addition von H_2 müsste dieselbe in Aethylenmilchsäure übergeführt werden. Im zweiten Falle muss sie eine gewisse Analogie mit Aceton zeigen und mit Wasserstoff Aethylidenmilchsäure liefern (Graebe). Diese letztere, dem Uebergange von Aceton in Isopropylalkohol ganz entsprechende Verwandlung findet wirklich statt*):



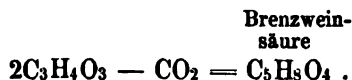
Die Verwandlung von Brenztraubensäure in Aethylidenmilchsäure tritt bei Einwirkung von Natriumamalgam mit Wasser oder bei Einwirkung von Jodwasserstoff ein (Wislicenus, Debus); Brenztraubensäure ist durch Erwärmen aus (vieratomiger zweibasischer) Weinstein- und Traubensäure (Berzelius, Völckel, Peligot) und auch aus (dreiatomiger einbasischer) Glycerinsäure (Moldenhauer) erhalten worden:



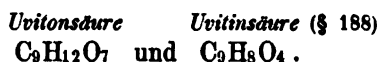
*) Brenztraubensäure, wie es betreffend der Anhydridohydrate im Allgemeinen schon oben bemerkt worden, hat einen zusammengesetzten doppelten Character und kann ebenso gut ein *acetonartiges Anhydridohydrat* als ein saures genannt werden.

Brenztraubensäure ist eine Flüssigkeit, deren Geruch an Essigsäure erinnert; sie ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich und siedet und verdampft bei circa 165°, wobei sie jedoch theilweise zersetzt wird. Aus derselben, wie aus Aceton können Körper erhalten werden, deren Molecül complicirter ist, als das der Säure selbst. Brenztraubensäure besitzt namentlich die Fähigkeit, in eine besondere, zähflüssige, nicht flüchtige (wahrscheinlich polymere) Modification überzugehen. Diese Umwandlung geschieht, wenn sie entweder aus Salzen ausgeschieden oder in wässriger Lösung erwärmt wird.

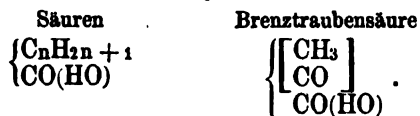
Beim Erhitzen liefert nun diese Modification Brenzweinsäure, deren Beziehung zur Brenztraubensäure durch folgende Gleichung versinnlicht werden kann:



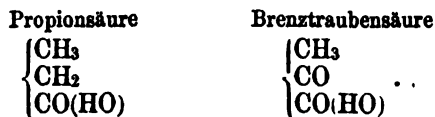
Durch Einwirkung von Baryt erhält man aus derselben Modification neue 9 Atome Kohlenstoff im Molecül enthaltende Säuren (Finck):



Die Brenztraubensäure kann als ein den einatomigen Säuren vergleichbarer Körper angesehen werden, in dem aber statt einer ein Alkoholradical vorstellenden Kohlenwasserstoffgruppe das Säureradical Acetyl steht:



Man kann dieselbe ferner als Propionsäure betrachten, in der zwei Wasserstoffatome im Aethyl durch ein Sauerstoffatom substituirt sind:

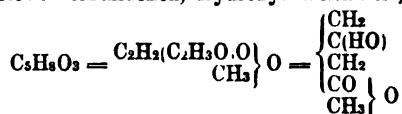


Endlich kann die Brenztraubensäure als durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Acetyl aus der Ameisensäure entstanden gedacht werden:

Ameisensäure
CHO(HO)Brenztraubensäure
C(C₂H₃O)O(HO).

Von diesem letzteren Gesichtspuncte aus erscheinen jene Körper, deren zusammengesetzte Aether bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäureäther und Valeriansäureäther entstehen (Geuther, Brandes, Greiner, Frankland und Duppa) und die Fähigkeit besitzen, durch Spaltung (neben Kohlensäure und Alkohol) Ketone zu liefern (s. § 217a), der Brenztraubensäure gewissermaassen analog. Diese Körper sind übrigens nur unter der Form von zusammengesetzten Aethern bekannt und zur genaueren Feststellung ihrer Natur sind noch weitere Versuche erforderlich*). Ihrer Zusammensetzung nach erscheinen sie als Essig- und Valeriansäure, in denen ein Atom Wasserstoff durch das Radical Acetyl oder Valeryl substituirt ist**). Ein wesentlicher Unterschied zwischen denselben und der Brenztraubensäure (acetylrter Ameisensäure) besteht jedoch darin, dass die zwei *oxydirten* Kohlenstoffatome in den ersteren als nur vermittelt anderer Kohlen-

*) Die erwähnten zusammengesetzten Aether (dicke Flüssigkeiten $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{O}$ und $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$) müssen sich als Säuren verhalten, gut bestimmte Salze liefern können und namentlich als Natronsalze während der oben angeführten Reaction entstehen. Wollte man aber demgemäss in denselben, z. B. in dem vom essigsäuren Aethyl derivirenden Körper, die Anwesenheit von (wenn auch nicht mit dem oxydirten Kohlenstoffe verbundenen) Hydroxyl annehmen, etwa:

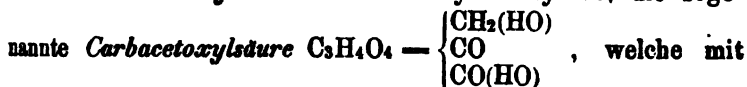


so müsste das Molecul ein ungesättigtes sein, und es ist dann auch kaum zu verstehen, wie aus demselben Aceton mit Leichtigkeit, gemäss der Gleichung $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O} + \text{CO}_2$, entstehen kann.

**) Von Frankland und Duppa sind nur die complicirteren Glieder dieser Reihe, in welchen ein Atom Wasserstoff im Acetyl durch Acetyl- und ein oder zwei andere Wasserstoffatome in demselben Acetyl durch Alkoholradicale substituirt sind, erhalten worden; Geuther und Brandes haben jedoch, wie soeben erwähnt, die einfachsten *Aceton* liefernden Glieder der Reihe erhalten. Die im § 217a gemachte Angabe, dass solche einfachere Glieder noch nicht bekannt seien, ist demnach als nicht geltend und auf einem Versehen beruhend zu betrachten.

stoffatomen verbunden, in der letztern, aber als unmittelbar mit einander vereinigt anzusehen sind.

Brenztraubensäure stellt ein *einatomiges einbasisches* saures Anhydridhydrat vor; in naher Beziehung zu derselben steht aber ein *zweiatomiges einbasisches* Anhydridhydrat, die sogenannte *Carbacetoxyldure* $C_3H_4O_4$ —

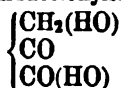


Malonsäure $\left\{ \begin{array}{l} CO(HO) \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{array} \right.$ metamer und durch anhaltende Einwir-

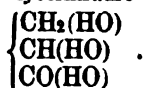
kung von Silberoxyd auf jene die Structur $\left\{ \begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CO(HO) \end{array} \right.$ besitzende Va-

rietät von Chlorpropionsäure (s. § 203 und vgl. auch § 243) erhalten worden ist (Wichelhaus). Carbacetoxyldure ist ein dicker, in Wasser leicht löslicher Syrup. Nascirender Wasserstoff führt dieselbe, entsprechend der Bildung von Aethylidenmilchsäure aus Brenztraubensäure, in die Glycerinsäure über*):

Carbacetoxyldure



Glycerinsäure



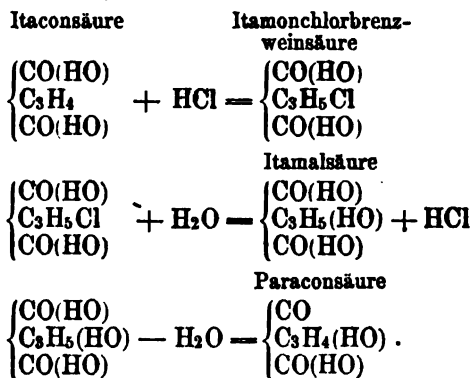
Ein ebenfalls *zweiatomiges einbasisches* und zwar ein ungesättigtes saures Anhydridhydrat mit einheitlichem Molecul stellt die neulich entdeckte mit Itaconsäure (resp. Citracon-, Mesaconsäure) metamere *Paraconsäure* $C_5H_6O_4$ (Swarts) vor. Dieser Körper bildet sich in der Wärme bei Einwirkung von Wasser allein oder neben kohlen-saurem Silber auf *Itamono-chlorbrenzweinsäure* (s. § 103). Die Verwandlung beruht offenbar hier nicht auf der einfachen Ausscheidung von Chlorwasserstoff, sondern vielmehr auf der Ausscheidung von Wasser (auf Kosten

*) Diese Reaction, welche für Glycerinsäure die angeführte Structurformel wahrscheinlich macht, führt zur Annahme der Structurformel

$\left\{ \begin{array}{l} CH_2(HO) \\ CH_2(HO) \\ CH_2(HO) \end{array} \right.$ für das Glycerin. Sind diese Structurformeln richtig, so muss

aus Glycerinsäure durch Oxydation Tartronsäure $\left\{ \begin{array}{l} CO(HO) \\ CH_2(HO) \\ CO(HO) \end{array} \right.$ sich bilden lassen.

eines Säurehydroxyls) aus der zuerst entstehenden *Itamalsäure**):

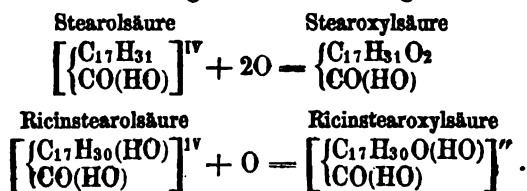


Paraconsäure stellt eine krystallinische Masse vor. Bei der Destillation liefert sie Citraconsäureanhydrid; Bromwasserstoff führt dieselbe in Itabrombrenzweinsäure über. Die paraconsauren Salze sind fähig, sich mit Wasser zu vereinigen und saure itamalsäure Salze zu liefern. Dieses Verhalten entspricht der gegenseitigen Beziehung von Terebinsäure und Diaterebinsäure und bestätigt die schon oben (§ 187) ausgesprochene Vermuthung, dass die Terebinsäure eigentlich ein Anhydridohydrat sei.

Nach der Quantität des im Molecul enthaltenen Sauerstoffs (4 Atome) und nach ihrer Monobasicität scheinen ferner *Stearoxylsäure* $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$ und ihre Analoga sich als Anhydridohydrate herauszustellen. Stearoxylsäure ist krystallinisch. Ihr geht die Fähigkeit ab, sich mit Brom zu verbinden und demnach scheint dieselbe gesättigt zu sein und sich durch directe Addition von 2O zur Stearolsäure, welche 4 freie Affinitäts-einheiten besitzt, zu bilden. Man erhält dieselbe, neben Azelain-

*) Die dreiatomige zweibasische, mit der Aepfelsäure homologe, mit der *Citramal-* und *Oxybrenzweinsäure* isomere (oder vielleicht mit einer derselben identische) *Itamalsäure* ist in neuester Zeit von Swarts dargestellt. Sie bildet sich, gemäss der angeführten Gleichung, beim Kochen der Lösung von Itamonochlorbrenzweinsäure mit Kreidepulver. *Itamalsäure* ist zerfliesslich, kann aber doch krystallisirt erhalten werden. Bei trockener Destillation entstehen aus derselben Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid, entsprechend der Bildung von Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid aus der Aepfelsäure.

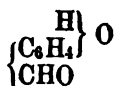
säure und dem sogenannten Azelainsäurealdehyd, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stearolsäure (Overbeck). Auf ähnliche Weise entstehen bei der Oxydation mit Salpetersäure *Palmitoxylsäure* $C_{16}H_{32}O_4$ aus Palmitolsäure $C_{16}H_{32}O_2$ (H. Schröder), *Behenoxylsäure* (*Dioxybehenolsäure*) $C_{22}H_{40}O_4$ aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ (Haussknecht) und die mit Stearoxylsäure metamere *Ricinstearoxylsäure* $C_{18}H_{32}O_4$ aus Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ (K. Ulrich). Ricinstearoxylsäure ist den drei andern Säuren nicht ganz analog, sondern wahrscheinlich zweiatomig wie die Ricinstearolsäure. Dieser Anschauungsweise entspricht auch ihr Ungesättigtsein, welches sich in der Verbindungsfähigkeit mit Brom kund gibt. Demnach könnte die Verschiedenheit der Entstehungsweise und Zusammensetzung von Stearoxylsäure einerseits und Ricinstearoxylsäure andererseits folgendermassen ausgedrückt werden:



c. Aldehydartige Anhydridhydrate.

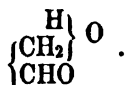
Wasserresthaltige Aldehydsubstanzen.

245. Vom rein theoretischen Standpunkte erscheint die Existenz zahlreicher Moleküle möglich, welche Wasserreste und zugleich die direct mit Kohlenstoff verbundene Gruppe CHO, deren Vorhandensein in diesem Zustande für Aldehyde charakteristisch ist, enthalten. In Wirklichkeit sind freilich nur wenige derartige Moleküle bekannt, dagegen sind sie um so interessanter. Die bis jetzt bekannten derselben stellen einheitliche Moleküle vor. — In den Aldehydanhydridhydraten kann natürlich entweder ein Alkohol- oder ein Säurewasserrest enthalten sein, und zu den ersteren gehört ohne Zweifel das *Salicylsäurealdehyd* (*salicylige* oder *spiroylige* Säure, *Salicylwasserstoff*). Diesem Körper, der der Benzoesäure metamere ist und durch directes Hinzuaddiren eines Atoms Sauerstoff in Salicylsäure übergeht, muss die Structur



zukommen, und die in ihm enthaltene Gruppe $\text{C}_6\text{H}_4(\text{HO})$ muss der in der Salicylsäure befindlichen identisch sein (vgl. § 182). Obgleich der Hydratwasserstoff des Salicylaldehyds bei Einwirkung von Alkalien ziemlich leicht durch Metalle substituierbar ist (daher der Name Säure), so lässt sich doch dieser Umstand dadurch erklären, dass der Hydratwasserstoff des Phenols, dessen Rest sich hier vorfindet, einen säureähnlichen Character besitzt. Salicylige Säure findet sich fertig in der Natur (in verschiedenen krautartigen Spiraeen und in den Larven von *Chrysomela Populi*) und wird auch durch Oxydation von Saligenin und Salicin gewonnen (vgl. § 146). Sie ist eine ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, siedet bei circa 196° , riecht nach frischer Weidenrinde, vereinigt sich mit doppeltschwefligsauren Alkalien und geht mit Ammoniak doppelte Zersetzungen ein, wobei es, ähnlich den Aldehyden, ein besonderes Derivat *Salicylhydramid* $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2 = [(\text{C}_7\text{H}_5)'''\text{HO}]_3\text{N}_2$ bildet; mit Eisensesquichlorid giebt salicylige Säure eine violette und mit Alkalien eine gelbe Färbung; mit Chlor, Brom und Salpetersäure geht sie, wie andere die Phenylgruppe enthaltende Körper, leicht in gechlorte, gebromte und nitrierte Derivate über. Nascirender Wasserstoff führt Salicylaldehyd in den entsprechenden alkoholischen Körper Saligenin über (s. § 146).

Für jede Säure, deren Atomigkeit grösser ist als ihre Basicität, sind ähnliche Anhydridhydrat-Aldehyde denkbar, welche Alkoholwasserreste enthalten; für Glycolsäure bestände demnach das der Essigsäure metamere *Glycolsäure-* oder *Oxyessigsäurealdehyd*:

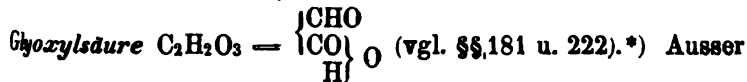


Sind die Beobachtungen von Church richtig, so kommt, wie es scheint, diese Structur dem Körper zu, welcher neben Glycolsäure bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Oxalsäure entsteht.

Hierher wird auch *Furfurol* $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, das Aldehyd der Pyroschleimsäure, zu rechnen sein, wenn die Säure selbst zweiatomig ist; stellt sie aber ein Anhydridhydrat vor und

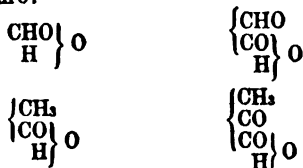
enthält sie nur *einen* Wasserrest, so erscheint Furfurol als Aldehyd, das ausser dem in der Gruppe CHO befindlichen Sauerstoffatom noch anderen radicalen Sauerstoff enthält. Furfurol wird erhalten (Döbereiner), wenn Kleie (besonders Weizenkleie), Mehl, Gummi oder Holz mit Schwefelsäure oder Chlorzink destillirt werden. Es ist ein farbloses Oel, dichter als Wasser, siedet bei 162°, hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, mit doppeltschwefligsauren Alkalien vereinigt es sich, und mit Ammoniak giebt es, unter doppelter Zersetzung, *Furfuramid* (C₅H₄O)²N₂, das sich beim Erwärmen in ein isomeres Alkali *Furfurin* verwandeln kann (vgl. § 218).

Ein aldehydartiges Anhydridohydrat, das einen wirklichen Säurewasserrest enthält, ist aller Wahrscheinlichkeit nach die



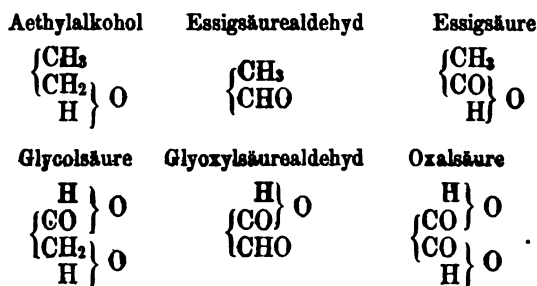
durch Oxydation von Weingeist und Glyoxal (Debus) kann sie (nach den Beobachtungen von Church) aus Oxalsäure bei Einwirkung von Natriumamalgam erhalten werden. Sie bildet sich auch beim Kochen von dibromessigsäurem Silber (Debus) oder beim Erwärmen von dichloressigsäurem Aethyl mit Wasser bis auf 120° (Geuther). Hier besteht also die Reaction nicht in einer Substitution des Haloïds durch Wasserreste, wie dies in den meisten Fällen geschieht, sondern in einer Substitution von zwei Haloïdatomen durch ein Atom Sauerstoff, was auch z. B. bei der Umwandlung von Chlorbenzol in Benzaldehyd der Fall ist. Glyoxylsäure stellt eine leicht lösliche, syrupartige Flüssigkeit vor. Sie kann sich mit doppeltschwefligsauren Alkalien vereinigen; durch reducirende Einflüsse wird sie in Glycolsäure,

*) Selbstverständlich kann die Glyoxylsäure unter die sauren ebenso gut wie unter die aldehydartigen Anhydridohydrate eingereiht und als Homologon von Brenztraubensäure bezeichnet werden. Die gegenseitige Beziehung dieser beiden Körper ist in der That genau dieselbe, wie die der Ameisen- und Essigsäure:

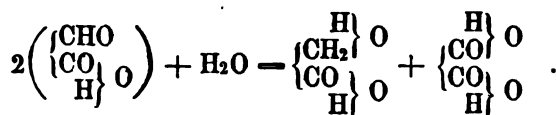


(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

und durch oxydirende in Oxalsäure übergeführt; in der That entsprechen die gegenseitigen Beziehungen dieser drei Säuren dem Verhältniss zwischen Alkohol, Aldehyd und Säure.



Die Umwandlung der Glyoxylsäure bei Einwirkung von Alkalien entspricht ebenfalls den erwähnten Beziehungen; sie giebt hierbei Glycol- und Oxalsäure:



Die Salze der Glyoxylsäure enthalten alle, mit Ausnahme der Ammoniaksalze, ähnlich den Salzen der Mesoxalsäure Wasser: $\text{C}_2\text{HMO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Sogar das Silbersalz (Silbersalze sind fast immer wasserfrei) hat die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{HAgO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

d. Anhydridohydrate zusammengesetzter Aether.

246. Jeder zusammengesetzte Aether stellt ein Molecül vor, das aus Säure- und Alkoholradicalen besteht, welche mittelst Sauerstoff mit einander verbunden sind, und es ist einleuchtend, dass, wenn ein oder mehrere dieser Radicale mehratomig sind, sie noch Wasserreste zurückhalten können. Ebenso ist verständlich, dass die Wasserreste eines zusammengesetzt-ätherischen Anhydridohydrats, je nach dem, womit sie verbunden sind, einen Alkohol- oder Säurecharacter haben oder auch die einen alkoholische, die anderen Säure- sein können.

Von den zu diesen drei Ordnungen gehörigen Körpern sind ziemlich viele bekannt, und keiner von ihnen repräsentirt natürlich ein einheitliches Molecül. Als Beispiel zusammengesetzt-ätherischer Anhydridohydrate mit sauren Eigenschaften (mit Säurewasserrest) mögen die sogenannten *Aethersäuren* dienen, die sich aus mehratomigen anorganischen und organischen Säuren bilden.

So sind z. B. bekannt: *Aetherschwefelsäuren* $\left. \begin{matrix} R' \\ SO_2 \\ H \end{matrix} \right\} O$ (wo $R' =$

einem einatomigen Alkoholradical), die ohne Schwierigkeit beim Mischen von concentrirter Schwefelsäure mit Alkoholen entstehen (vgl. § 109), *Aetherkohlenäuren*, (die nur unter der Form von Salzen bekannt sind und leicht bei der Einwirkung von Kohlenäure auf Kalium- oder Natriumalkoholat $\left. \begin{matrix} R' \\ Na \end{matrix} \right\} O + CO_2 =$

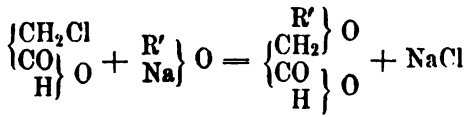
$\left. \begin{matrix} R' \\ CO \\ Na \end{matrix} \right\} O$ entstehen, *Aetherphosphorsäuren* $\left. \begin{matrix} R' \\ PO''' \\ H_2 \end{matrix} \right\} O$ und *Diäther-*

phosphorsäuren $\left. \begin{matrix} R''_2 \\ PO''' \\ H \end{matrix} \right\} O_2$, *Aetheroxalsäuren*, *Aetherweinsteinsäuren* u. a.

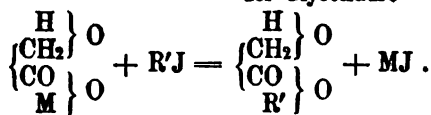
Im Allgemeinen sind diese Körper nicht flüchtig und geben mit Alkali Salze, die grösstentheils leicht löslich sind. Ein Ueberschuss an Alkali oder sogar einfaches Erwärmen mit Wasser scheidet aus ihnen das Alkoholradical als Alkohol aus.

Eine andere Art zusammengesetzt-ätherischer Anhydridohydrate entsteht aus Säuren, die Alkoholwasserreste enthalten. Hier können Wasserreste von dem einen oder anderen Character unsubstituirt bleiben. Wirkt man z. B. einerseits mit Natriumalkoholat auf Chloressigsäure (Heintz), und andererseits mit Alkoholjodanhydrid auf ein glycolsaures Salz, so erhält man zwei Körper (vgl. § 162 und 178), die unter einander isomer und mit den Säuren der Milchsäurereihe metamer sind:

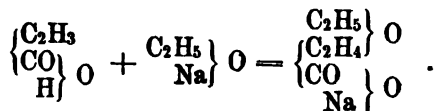
Aethylglycol- oder Aethoxacetsäure



zusammengesetzter Aether
der Glycolsäure

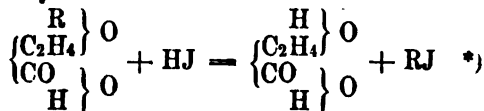


Aehnliche Körper können nicht nur durch verschiedene doppelte Zersetzungen, sondern auch, wie es scheint, durch directe Vereinigung ungesättigter Substanzen erhalten werden: so scheint Acrylsäure unter gewissen, noch nicht hinreichend bekannten Bedingungen sich mit Natriumalkoholat vereinigen und *Aethylmilchsäuresalz* bilden zu können (Butlerow):

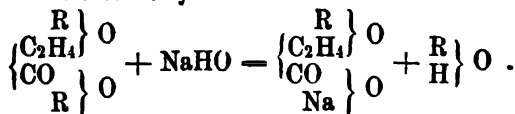


Aethylglycol- und Aethylmilchsäure besitzen saure Eigenschaften, und das Alkoholradical wird aus ihnen ebenso wenig wie aus Alkoholanhydriden durch Alkalien verdrängt, während es durch Jodwasserstoff, welches mit Alkoholanhydriden Jodanhydride giebt, ausgeschieden wird. Die den Aethylsäuren isomeren, eigentlich sogenannten zusammengesetzten Aether der Glycolsäure, Milchsäure u. a. werden jedoch leicht durch Alkalien zersetzt, wobei das Radical R' als Alkohol auftritt. So finden z. B. für die Derivate der Milchsäure folgende Reactionen statt:

Aethylmilchsäure



Aethylmilchsäures Aethyl

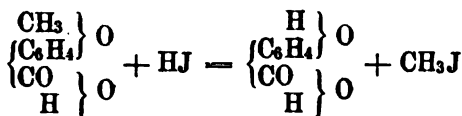


Aehnliches findet auch bei den aromatischen Substanzen statt, z. B.:

*) Es versteht sich von selbst, dass bei einem Ueberschuss von HJ Propionsäure entsteht (vgl. § 166).

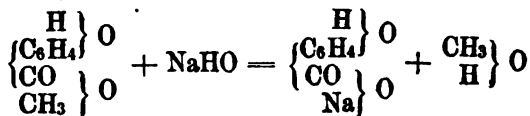
Anis- oder Methyl-Para-
oxybenzoëssäure oder Me-
thylsalicylsäure oder
Methoxybenzoëssäure

Paraoxybenzoëssäure
oder Salicylsäure
oder Oxybenzoë-
säure



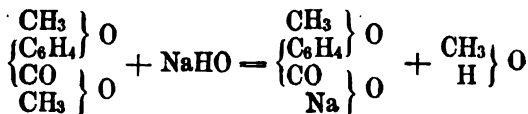
Methyläther von Salicyl-
säure (Gaultheriaöl) oder der
von Oxybenzoëssäure oder
von Paraoxybenzoëssäure

salicyl- oder oxybenzoë-
oder paraoxybenzoë-
saures Natrium



Dimethyläther von Sali-
cylsäure oder von Oxyben-
zoëssäure oder von Para-
oxybenzoëssäure

Methylsalicyl- oder methyl-
oxybenzoë- oder methyl-
paraoxybenzoësaures
Natrium



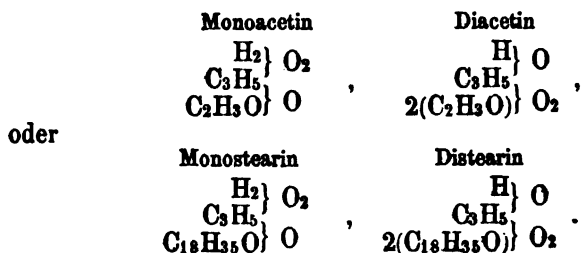
(Gräbe, Ladenburg und Fitz).

Ganz ähnliche Verhältnisse finden auch für die äthylhal-
tigen Abkömmlinge statt. Da drei isomere Säuren $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4(\text{HO}) \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right\}$
bekannt sind, so ist hier offenbar die Zahl der Isomerie- und
Metameriefälle sehr bedeutend und viel grösser, als bei den
gesättigten Säuren. Die gesättigten Aethersäuren dieser Ord-
nung sind flüssig, die aromatischen (Anis- oder Methylparaoxy-
benzoëssäure, Methylsalicylsäure, Methoxybenzoëssäure) aber
starr und krystallinisch, während einige der ihnen isomeren
zusammengesetzten Aether, z. B. Gaultheriaöl, wie auch
Dimethylsalicyläther, schwere ölige Flüssigkeiten vorstellen. —
Der Alkoholwasserrest bleibt auch in vielen Derivaten dieser
Substanzen substituiert. So geben Gaultheriaöl und Anissäure,
indem sie bei trockener Destillation mit Alkalien Kohlensäure
verlieren, *Anisol* (gemischten Methylphenyläther), und von Anis-
alkohol, der natürlich das Monomethylderivat eines eigenthüm-
lichen Glycols vorstellt (vgl. § 146), kann man sogar zu einem

Cyanderivat und ferner zur *Homoanissäure**) (Cannizzaro) übergehen, die das nächste Homolog der Anissäure ist und ohne Zweifel ebenfalls Methyl statt des Wasserstoffs des Alkoholwasserrests enthält.

Zusammengesetzt-ätherische Derivate mehratomiger Alkohole.

247. Bildet ein mehratomiger Alkohol mit einer einatomigen einbasischen Säure ein zusammengesetzt-ätherisches Anhydridohydrat, so sind die im Molecul zurückgebliebenen Wasserreste natürlich *alkoholisch* und an das alkoholische Radical gebunden. War die Säure mehratomig einbasisch, und hat sie mit einem mehratomigen Alkohol ein zusammengesetzt-ätherisches Anhydridohydrat in der Weise gebildet, dass der Wasserstoff des sauren Hydroxyls dabei eliminirt wurde, so enthält das entstandene Anhydridohydrat auch noch *nur alkoholische* Hydroxyle, jedoch ist nun ein Theil derselben an das Alkoholradical, ein anderer an das Säureradical gebunden. Aehnliche Fälle sind ferner überhaupt für Säuren denkbar, die vielbasisch sind, deren Basicität aber die Atomigkeit des Alkohols nicht übersteigt (vgl. §§ 142 u. 148). Der erstere der angeführten Fälle tritt z. B. ein in folgenden Derivaten von Glycerin (in künstlichen Fetten (Berthelot) (vgl. auch § 149):

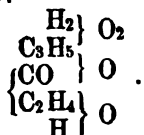


Hierher sind auch viele zusammengesetzt-ätherische Derivate zuckerartiger Alkohole mit einatomigen Säuren zu rechnen, die das Säureradical in einer geringeren Menge enthalten.

*) Dieser Säure kommt offenbar die Formel $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}$ zu, in welcher Gruppe C_6H_4 dieselbe Structur wie in der Paraoxybenzoesäure besitzt

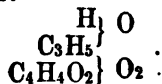
als zur Substitution von sämmtlichem Hydratwasserstoff des Alkohols erforderlich ist. Diese Körper werden, wie die Derivate von Glycerin, im Allgemeinen durch Wechselwirkung zwischen Säure und Alkohol, bei erhöhter Temperatur, erhalten, und sind häufig von charakteristischem bitterm Geschmack.

Die Entstehung eines dem zweiten der obenerwähnten Fälle entsprechenden Anhydridohydrats ist denkbar z. B. für Glycerin mit Milchsäure:

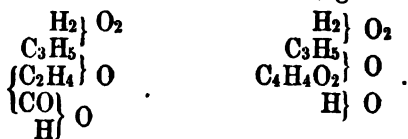


Von den drei alkoholischen im Molecul enthaltenen Hydroxylen würden hier zwei mit dem Alkoholradical und einer mit dem Säureradical zusammenhängen.

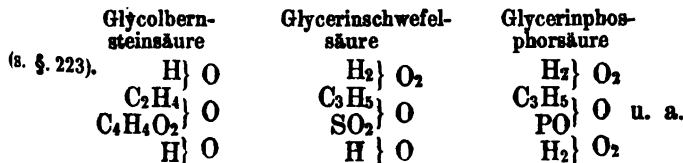
Für Glycerin und Bernsteinsäure ist ferner möglich ein Anhydridohydrat mit einem alkoholischen, an das Alkoholradical gebundenen Hydroxyl:



Andererseits ist aber für Glycerin mit denselben beiden Säuren, wie überhaupt für vielatomige Alkohole mit vielatomigen Säuren, die Möglichkeit der Existenz auch solcher Anhydridohydrate vorauszusehen, in denen sowohl Alkohol- als Säurereste enthalten sind und zwar (vgl. auch § 234):

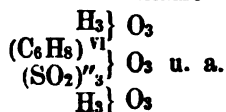


Zu solchen, von mehratomigen Alkoholen und Säuren abstammenden Anhydridohydraten, welche Alkohol- und Säurehydroxyle enthalten, gehören einige Körper, die nicht ganz richtig Säuren genannt worden, z. B.:

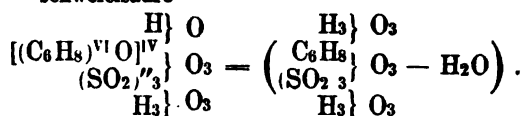


sie bilden sich leicht bei Wechselwirkung zwischen Alkohol und Säure. Der erste der hier angeführten Körper enthält offenbar einen Alkohol- und einen Säurewasserrest, der zweite zwei Alkohol- und einen Säurewasserrest, und der dritte zwei Alkohol- und zwei Säurewasserreste. Hierher gehört ferner auch z. B.:

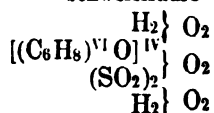
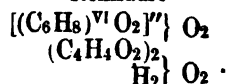
Mannitrischwefelsäure



Solchen, mehrere Wasserreste enthaltenden Anhydridohydraten können natürlich andere Anhydridohydrate entsprechen, welche eine geringere Anzahl Wasserreste einschliessen und als durch Wasserverlust aus den ersteren Anhydridohydraten entstanden gedacht werden können. Solches wäre z. B.:

Mannitantri-
schwefelsäure

In der That sind Körper bekannt, welche dieser noch darzustellenden Mannitantrischwefelsäure analog sind und zwar:

Mannitandi-
schwefelsäureMannidibern-
steinsäure*In der Natur vorkommende Anhydridohydrate.*

248. Anhydridohydrate, besonders zusammengesetzt-ätherische, sind in der Natur weit verbreitet. Es giebt viele Körper, die sich hauptsächlich in Pflanzen finden und für neutral gehalten werden, die aber, ähnlich den höheren Alkoholen, einen Theil ihres Wasserstoffs gegen einige Metalle vertauschen können, oder auch solche, die als Säuren bezeichnet werden, obgleich ihre Basicität lange nicht der grossen Menge des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs entspricht. Diese Körper, die -lich rein-empirische Benennungen — *Phloridzin* (s. § 139),

Salicin (s. § 146), *Arbutin* (s. § 147), *Athamantin* und *Peucedanin* (s. § 147), *Maclurin* und *Quercitrin* (s. § 149), *Erythrin* (s. § 150), *Tannin* (s. § 193), *Amygdalin* (s. § 217) u. s. w. — erhalten, besitzen fast stets die Fähigkeit, unter gewissen Bedingungen (bei Mitwirkung von Säuren, Alkalien u. a.) mit Wasser in doppelte Zersetzung zu treten (Elemente des Wassers aufzunehmen) und in zwei oder mehrere einfachere Stoffe zu zerfallen, wodurch sie ihre Anhydridnatur und die Getheiltheit (die durch Sauerstoff vermittelte Bindung der Kohlenstoffgruppen) ihres Molecüls bekräften. Ihre Zersetzungsproducte besitzen gewöhnlich stärker ausgesprochene chemische Eigenschaften, sie sind entweder Säuren oder Alkohole, zuweilen können jedoch diese ihrerseits nochmals unter Mitwirkung von Wasserelementen zerfallen und erscheinen somit wiederum als getheilte, nicht einheitliche Anhydridohydratmolecüle. Besonders häufig tritt unter den Zersetzungsproducten solcher natürlicher zusammengesetzter Anhydridohydrate, der sogenannten *Glucoside*, *Glucose* (s. § 152) auf. Wie es scheint, begegnet man auch in thierischen Organismen Anhydridohydraten: hierher gehören z. B. wahrscheinlich die stickstofffreien Säuren (*Cholasture*, *Hyocholeure* u. a.), die beim Zerfallen der in der Galle höherer Thiere enthaltenen stickstoffhaltigen Säuren u. a. entstehen.

Wenn verschiedene im Molecül von Anhydridohydraten mittelbar mit einander verbundene kohlenstoffhaltige Gruppen bestimmten regelmässigen Verwandlungen zu unterliegen fähig sind, so können sie auch häufig, ohne aus dem Molecül von Anhydridohydrat zu treten, dieselbe Umwandlung erfahren. Auf diese Weise erscheint es dann möglich, aus einem bestimmten zusammengesetzten Anhydridohydrat eine ganze Reihe von Derivaten zu gewinnen, die durch reine Reactionen entstanden sind. Solche Derivate, indem sie die Fähigkeit beibehalten, sich gleich dem ursprünglichen Anhydridohydrate spalten zu lassen, liefern bei ihrer Spaltung einen Körper, der mit dem bei der Spaltung des ursprünglichen Anhydridohydrats entstehenden identisch ist, und einen andern, der das Product einer bestimmten in dem Anhydridohydratmolecül vor seinem Zerfallen stattgefundenen Verwandlung vorstellt.

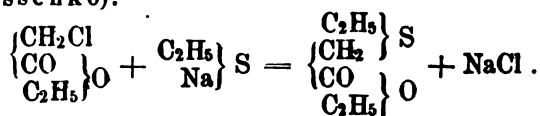
Zuweilen zerfällt das Molecül eines natürlichen Körpers unter dem Einfluss gewisser Reagentien nicht; andere Reagen-

ten sind jedoch im Stande, dessen Getheiltheit nachzuweisen. Hierher gehören z. B. die Fälle, in denen aus gewissen Substanzen (vgl. § 247) Methyl durch Alkalien nicht abgeschieden werden kann, sich aber doch unter Einwirkung von HJ ausscheiden und durch Wasserstoff substituiren lässt. Es wird hierdurch darauf hingewiesen, dass, obgleich das Methyl auch mit den übrigen Bestandtheilen des Moleküls mittelst Sauerstoff verbunden war, es doch mit dem hydrogenisirten und nicht mit dem oxydirten Kohlenstoffatom zusammenhängt (vgl. § 246).

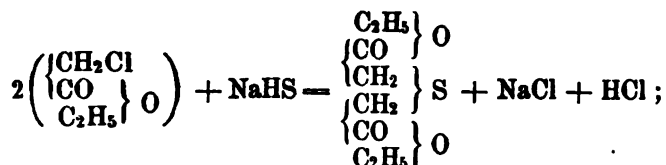
Die bekannten natürlichen Anhydridoderivate sind äusserst zahlreich, doch bieten sie zu wenig Interesse in *theoretischer* Beziehung, um hier näher auf sie einzugehen.

Thio-, Haloid- und Nitroderivate der Anhydridohydrate.

249. Aus den bei der Beschreibung der vorhergehenden Körpergruppen erwähnten Beziehungen zwischen Hydraten und Thioderivaten geht hervor, dass die Thioderivate der Anhydridohydrate äusserst zahlreich sein können; auch kann man sich auf diese Beziehungen gestützt, einen Begriff von der Darstellungsweise dieses oder jenes dieser Derivate machen. Zwar giebt es hierher gehöriger Thatsachen wenige, doch immerhin genug, um für die Gültigkeit der allgemeinen Regeln bei den Thioderivaten der Anhydridohydrate bürgen zu können. So giebt z. B. Monochloressigsäureäther mit Natrium-Aethylmercaptid den *Aethsulfacetsäureäther* oder, was dasselbe ist, den *Diäthyläther der Monothioglycolsäure*, aus dem man ohne Zweifel die Aethylsäure selbst bereiten kann (Erlenmeyer und Lissenko):



Ferner ist ein dem *Diäthylalkohol* entsprechender Körper erhalten worden, der ein Atom Schwefel statt Sauerstoff enthält (Carius). Lässt man monochloressigsäures Aethyl auf eine alkoholische Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfhydrat einwirken, so erhält man (Heintz, Wislicenus) den *Monothiodiglycolsäure* und aus diesem die Säure



beim Reagiren von Epichlorhydrin auf Kaliumsulfhydrat erhält man (Reboul) *Monothioglycid* $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right) \text{S}$ u. a. m.

Alle diese Thiomoleküle entsprechen den allgemeinen Gesetzen chemischer Structur.

Was über die Thioderivate der Anhydridohydrate gesagt worden, lässt sich auch auf die Haloid- und Nitroderivate dieser letzteren beziehen. Zusammensetzung und Darstellungsweisen dieser Körper lassen sich leicht aus allem oben Gesagten voraussehen, und ein Eingehen auf Einzelheiten wäre deshalb hier überflüssig.

Es verdient jedoch bemerkt zu werden, dass eine Substitution von Wasserstoff durch die Gruppe NO_2 auch in den als Kohlenhydrate bezeichneten Anhydridohydraten stattfinden kann. Einen solchen Fall bietet die Gewinnung von mehr oder weniger nitrirtem Zellstoff (*Pyroxylin*, *Fulmicoton*, *Nitrocellulose*), von denen die einen stark explosiv, die anderen in Weingeist und Aether löslich sind, eine klebrige Flüssigkeit (*Collodium*) bildend. Hierher gehören auch *Xyloidin* (nitrirte Stärke), *Nitrodextrin*, *Nitroinosit* u. a. Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, dass hier, wie auch in dem sogenannten Nitroglycerin, durch die Gruppe NO_2 der Hydratwasserstoff substituirt wird, und dass die erwähnten Körper also nicht eigentliche Nitroproducte, sondern zusammengesetzt-ätherische Derivate der Salpetersäure sind.

DRITTE CLASSE.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit tri- (und penta-) valentem Stickstoff.

Allgemeine Uebersicht der stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen.

250. Von den Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente höherer Valenz enthalten, sind am meisten die stickstoffhaltigen erforscht. Zahlreiche Repräsentanten dieser Classe sind nicht nur künstlich dargestellt, sondern spielen auch eine äusserst wichtige Rolle in den Organismen, besonders in den thierischen.

In den vorigen Abtheilungen dieses Buches lernte der Leser einige Körper kennen, die oxydirten Stickstoff enthielten, welcher bald durch seine eigene Affinität (in den Nitroderivaten, bald mittelst Sauerstoff (in den salpetrig- und salpetersauren Aethern) mit dem Kohlenstoff des Radicals verbunden war. In allen diesen bereits erwähnten Körpern erscheint die aus Stickstoff und Sauerstoff bestehende Gruppe als einatomig, und daher kann natürlich die vielatomige Natur der Stickstoffatome kein Anhäufen von kohlenstoffhaltigen Radicalen im Molecül verursachen. — In einer grossen Anzahl der im Nachfolgenden beschriebenen Stickstoffverbindungen hingegen tritt der Stickstoff, wie der Sauerstoff in den Anhydriden, als Ursache einer gewissen Complication der Molecüle auf. Zugleich bestimmt er hier in einem hohen Grade den chemischen Character der Substanzen, ähnlich wie dies z. B. der Sauerstoff thut, indem er in die Hydratmolecüle Wasserstoff mit sich einführt, — in den Aldehyden in der Gruppe CHO enthalten ist, — in Hyperoxyden der Säureradiale in eigenthümlicher Gestalt, wahrscheinlich in Form der Gruppe (OO)“, auftritt u. s. w.

Der That können die Stickstoff- so gut wie die Sauer-

stoffverbindungen, je nach der chemischen Stellung des Stickstoffs im Molecül, in charakteristische Ordnungen getheilt werden, deren Glieder sich mehr oder weniger scharf von einander nach ihren chemischen Beziehungen unterscheiden. — Lässt man sich durch diese Beziehungen leiten und schliesst die schon beschriebenen, oxydirten Stickstoff enthaltenden Derivate aus, so können alle übrigen stickstoffhaltigen organischen Substanzen folgenden Ordnungen eingereiht werden: 1. Körper, welche *ammoniakalischen* Stickstoff enthalten, der eine grössere oder geringere Menge von Radicalen oder elementaren Atomen zu einem Molecül verbindet, ähnlich, wie er die Wasserstoffatome im Ammoniak, oder Wasserstoff- und verschiedene andere Atome oder Reste in den Ammoniumsalzen zusammenhält; 2. *Cyanverbindungen*, die in vielen Beziehungen den organischen Ammoniakderivaten nahe kommen und häufig leicht in diese übergehen oder aus ihnen entstehen, die aber den Stickstoff in Verbindung mit Kohlenstoff in Form der als *Cyan* bekannten Gruppe (CN)' enthalten; 3. *Azoverbindungen* und 4. *Diazoverbindungen* — Körper, deren chemische Structur noch wenig bekannt ist; es scheint jedoch die nur für die aromatischen Substanzen entdeckte Structur auch für diese Geltung haben zu können. — In den Azo- wie in Diazoverbindungen treten die Stickstoffatome paarweise auf. Beide Körpergruppen sind sowohl durch ihre Entstehungsweise (vgl. § 126), als auch durch ihre eigenthümlichen Eigenschaften characterisirt und erscheinen in diesen letzteren als sehr von einander verschieden. Dessen ungeachtet zeigt wahrscheinlich die chemische Structur der Körper beider Gruppen viel Gemeinsames.

Die erste dieser Ordnungen, zu der Körper gehören, welche den kohlenstofffreien Ammoniakderivaten mehr oder weniger analog sind, die mehr oder weniger scharf den Ammoniaktypus NH_3 , den Chlorammoniumtypus NH_4Cl u. a. wiederholen, umfasst bei weitem die Mehrzahl der bezüglich ihrer chemischen Structur gut erforschten stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen.

Ueber die Structur der kohlenstoffhaltigen Ammoniakderivate im Allgemeinen.

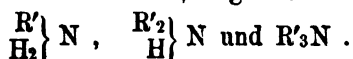
251. Auf die allgemeinen Begriffe von der Structur der Molecüle (vgl. § 37) und auf das über die chemische Structur der Anhydride und Anhydridohydrate (s. §§ 206 und 239) Be-

kannte sich stützend, ist es nicht schwer, auf die Structurfälle zu schliessen, die unter dem complicirenden Einflusse des polyvalenten Stickstoffatoms möglich erscheinen, wenn diesem Atom im Molecül einer Kohlenstoffverbindung dieselbe Rolle zukommt, wie in dem Ammoniak und seinen Derivaten. Wenn die Bivalenz des Sauerstoffatoms das Bestehen einer überaus grossen Menge von Molecülen, deren Existenzmöglichkeit durch diese Bivalenz bedingt ist, veranlassen kann, so ist es einleuchtend, dass eine entsprechende Wirkung des mit einer grösseren Valenz begabten Stickstoffs die Bildung noch zahlreicherer und mannichfaltigerer, nicht einheitlicher Molecüle hervorrufen muss.

In der That, während aus einem Sauerstoffatom O', einem einatomigen Radical R' und Wasserstoff ein Hydrat und ein Anhydrid



gebildet werden können, hat man für Stickstoff, der mit drei Affinitätseinheiten wirksam ist, folgende drei Fälle:



Jeder dieser Fälle kann entweder als Substitution von Wasserstoff im Ammoniak durch das Radical R' oder als Substitution von Wasserstoff desjenigen Molecüls, dessen Rest R ist, durch Ammoniakreste betrachtet werden. Ist z. B. R = CH, so erscheint das erste der drei Molecüle als Substitutionsproduct von Wasserstoff in CH₄ oder des Wasserrestes im Methylalkohol u. s. w. durch den einatomigen Ammoniakrest (NH₂'), im zweiten scheinen 2 H in 2 CH₄ durch den zweiatomigen Rest (NH₂''), im dritten 3 H in 3 CH₄ durch N''' substituirt zu sein u. s. w.

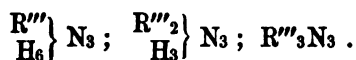
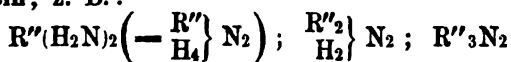
Da der Stickstoff auch mit fünf Affinitätseinheiten thätig sein kann, besonders wenn eine Affinitätseinheit durch ein Haloid (wie in NH₄Cl und seinen Analogon) oder durch, mit einem Säureradical verbundenen Sauerstoff (wie in den Sauerstoffammoniumsalzen) gesättigt ist, so sind gewöhnlich für jedes Ammoniakderivat noch andere Fälle möglich:



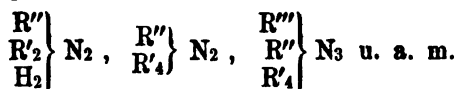
Ein jedes dieser Derivate kann entweder als Substitutionsproduct von H in H₄NCl, oder als Substitutionsproduct von

Wasserstoff in einem, zwei, drei oder vier organischen Moleculen durch die Gruppen $(H_3NCl)'$, $(H_2NCl)''$, $(HNC1)'''$ und $(NCl)''''$ betrachtet werden. So gut wie Ammoniak im Vergleich zu Chlorammonium und seinen verschiedenen Salzen als ungesättigter Körper erscheint, und Salze durch directes Hinzuaddiren von Säuren hervorbringt, so gut können gewöhnlich auch organische Derivate des Ammoniaktypus durch ähnliche Addition zum Typus der Ammoniumsalze übergehen. — Alle diese organischen Verbindungen werden, je nachdem sie Substitutionsfälle von *ein*, *zwei* oder *drei* Atomen Ammoniakwasserstoff vorstellen, und also auch je nach den in ihnen enthaltenen und noch direct mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatomen, *primäre*, *secundäre* oder *tertiäre* genannt.

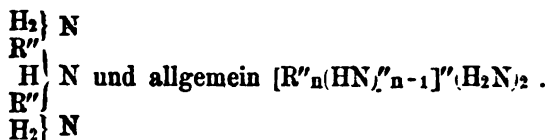
Bilden sich organische Ammoniakderivate unter Mitwirkung eines zwei-, drei- oder mehratomigen Radicals, so kann die Structur der entstandenen Molecüle offenbar weit mannichfaltiger sein; z. B.:



Für jede dieser Formeln sind Derivate vom Typus der Ammoniumsalze, und für diejenigen, welche Wasserstoff enthalten, auch noch solche Derivate denkbar, in denen an Stelle einer grösseren oder geringeren Anzahl von Wasserstoffatomen eine äquivalente Menge von Radicalen niederer Atomigkeit getreten ist (vgl. § 219); z. B.:

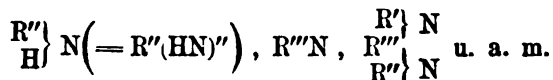


Alle bis jetzt angeführten Fälle sind die relativ-einfachen; die Zahl der im Molecül enthaltenen Stickstoffatome entspricht in denselben der Valenz des Radicals, welches diese Stickstoffatome zusammenhält. Befindet sich aber im Molecül mehr als *ein* polyvalentes Radical, so können auch solche Derivate entstehen, in denen die Anzahl der ammoniakalischen Stickstoffatome die Valenz der diese Atome zusammenhaltenden Radicale übersteigt; für zweiatomige Radicale z. B. sind diese Derivate:



Das Anhäufen von Radicalen, Stickstoff und Wasserstoff im Molecul entspricht offenbar der Bildung von Polyalkoholen: die bivalenten Ammoniakreste $(\text{HN})''$ spielen hier dieselbe Rolle wie dort die Sauerstoffatome, und die univalenten Ammoniakreste dieselbe Rolle wie dort die Hydroxyle*).

Ferner können für polyvalente Radicale natürlich auch Ammoniakderivate mit *einem* Stickstoffatom bestehen oder allgemein mit einer geringeren Anzahl von Stickstoffatomen, als die, welche der Valenz des Radicals entspricht; z. B.:

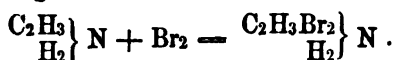


Die Zusammensetzung der Radicale tht ihrerseits einen gewissen Einfluss auf den Character der Ammoniakderivate

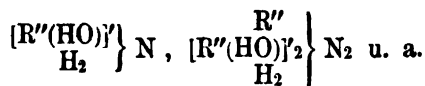
*) Das Anhäufen der Stickstoffatome im Molecul der Ammoniakderivate u. s. w. wird vielleicht auch zuweilen durch unmittelbares chemisches Zusammenhängen dieser Atome bedingt. Eine solche Hypothese bedarf übrigens noch fernerer Unterstützung durch Thatsachen. Bedenkt man, wie weit die Diazoverbindungen, in welchen das Vorhandensein der unmittelbar mit einander vereinigten Stickstoffatome fast mit Sicherheit angenommen werden kann, von den Ammoniakderivaten u. s. w. nach ihren Eigenschaften verschieden sind, so erscheint die obige Hypothese sehr gewagt. Bringt man jedoch in Anschlag, wie sehr der chemische Character des Stickstoffs durch die Natur der mit demselben vereinigten Elemente beeinflusst wird (wie weit z. B. die chemische Function der metallähnlichen Ammoniumgruppe $(\text{NH}_4)'$ von der der Gruppe $(\text{NO})'$ und (NO_2) verschieden ist), so kann dieser Hypothese doch nicht jede Wahrscheinlichkeit abgesprochen werden. — Auf dieselbe gestützt, sucht man zuweilen den Umstand zu erklären, dass einige Ammoniakderivate, trotzdem dass sie mehrere Stickstoffatome enthalten, sich doch nur mit *einem* Säuremolecul zu vereinigen im Stande sind. Besitzt das Ammoniakderivat $\text{R}''\text{H}_2\text{N}_2$ die Structur $\text{R}''(\text{H}_2\text{N})_2$, so ist natürlich zu erwarten, dass es zweisäurig sein muss; soll aber seine Structur durch die Formel $\begin{array}{l} \text{R}'' \} \\ (\text{H}_2\text{N})' \} \end{array} \text{N}$ versinnlicht werden, so behält in demselben nur eins der Stickstoffatome zwei freie Affinitätseinheiten und das Molecul kann offenbar nur mit *einem* Säuremolecul sich zu verbinden fähig sein.

aus. Enthalten diese letzteren ausschliesslich Kohlenwasserstoff- (Alkohol-)Radicale, so zeichnen sie sich gewöhnlich, wie das Ammoniak selbst, durch entschieden-alkalische Eigenschaften aus, und werden *Amine* genannt; diejenigen jedoch, in denen nur Säure-(Oxykohlenwasserstoff-)Radicale enthalten sind, äussern gewöhnlich nur ein schwaches oder gar kein Bestreben zur Vereinigung mit Säuren, und heissen *Amide*. Von Aminen zu Amiden sind natürlich unzählige Uebergänge möglich, d. h. Körper, die sowohl Alkohol- als Säureradiale zugleich enthalten. Amine und Amide sind sozusagen die Centralgruppen der ammoniakalischen Stickstoff enthaltenden organischen Substanzen (vgl. § 80).

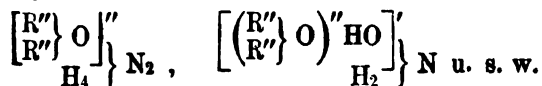
Der Sättigungsgrad der Radiale hat seinerseits einen Einfluss auf den Character der stickstoffhaltigen Moleküle und kann ihnen die Fähigkeit zu diesen oder jenen Umwandlungen ertheilen. Ein Amin z. B., welches das Radical $(C_2H_3)'$ enthält, erscheint natürlich ungesättigt und zu folgender directen Addition fähig:



Ferner ist einleuchtend, dass eine Complication des Moleküls von mehratomige Radiale enthaltenden Ammoniakderivaten gleichzeitig sowohl durch Stickstoff, wie auch durch Sauerstoff hervorgerufen werden kann. Der Einfluss des letztern ist hier derselbe, wie in den oben beschriebenen Körpergruppen. Zuweilen tritt Sauerstoff in die Zusammensetzung von Aminen und Amiden in Gestalt von Wasserresten, die bald mit diesem, bald mit jenem Character begabt sind, z. B.:



Hierauf basirt die Existenz der *Hydratamine* und *Hydratamide* (vgl. §§ 80 und 220). Zuweilen kann der Sauerstoff, wie dies auch in Anhydriden der Fall ist, die im Ammoniakderivat enthaltenen Radiale mit einander verbinden (vgl. § 44); z. B.:



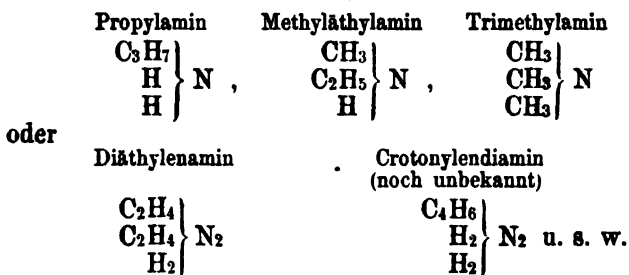
Erste Gruppe.

Amine oder Ammoniakderivate der Kohlenwasserstoffradicale.

Isomerie und Metamerie der Amine. Allgemeine Darstellungsweisen derselben.

252. Alle Amine haben, ganz unabhängig von der Atomigkeit der Radicale und der Menge des in ihnen enthaltenen Stickstoffs, nach Zusammensetzung, Entstehungsweise und Eigenschaften vieles mit einander gemein.

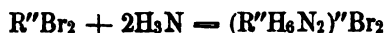
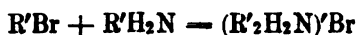
Für sämtliche Amine sind zahlreiche Isomerie- und Metameriefälle möglich. Die ersteren werden hauptsächlich bei gleicher Quantität Ammoniakwasserstoff und bei Isomerie der Radicale (z. B. *Propylamin* und *Pseudopropylamin*), die letzteren bei verschiedener Quantität Ammoniakwasserstoff und verschiedener Anzahl und Zusammensetzung der in's Aminmolecul getretenen Radicale stattfinden; z. B.:



Wie überaus gross die Mannichfaltigkeit der Amine sein kann, ergibt sich aus folgenden Zahlen: für fünfzehn einatomige Alkoholradicale sind, wenn ihre primären, secundären, tertiären Amine und die Verbindungen der Formel R_4Cl in Anschlag gebracht werden, 3875 Derivate möglich (Berthelot); und für 52 einatomige Alkoholradicale mit 32 zweiatomigen Radicalen erstreckt sich die Zahl der möglichen Triamine (Amine mit drei ammoniakalischen Stickstoffatomen im Molecul) allein bis auf 35,000 Millionen (Broughton).

Eine allgemeine auf die meisten Amine anwendbare Darstellungsweise besteht in der Einwirkung von Ammoniak oder

von Aminen (in wässriger, oder besser, in alkoholischer Lösung, gewöhnlich bei Erwärmung in verschlossenen Gefässen) auf Haloidverbindungen von Alkoholradicalen (A. W. Hofmann). Tritt nur ein Alkohol-Haloïdanhydridmolecul in Wirkung, so erscheint die Reaction als directe Vereinigung; reagiren aber mehrere Haloïdanhydridmolectile, so findet eine doppelte Zersetzung statt, bei welcher, ausser einem substituirten Ammoniumsalze, sich noch ein Haloïdsalz von einfachem Ammonium bildet, z. B.:



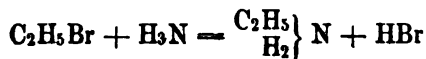
und ferner



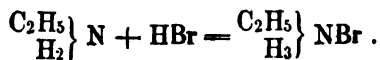
oder auch (im Fall sich Polyverbindungen bilden, s. oben):



Streng genommen, sind auch die Reactionen, bei denen die reagirenden Substanzen im entstandenen Molecul mit einander verbunden bleiben, nichts anderes als doppelte Zersetzungen. In der That ist das Brom des Haloïdanhydrids, welches in diesem mit Kohlenstoff vereinigt war, im Molecul des entstandenen substituirten Bromammoniums mit Stickstoff verbunden. Wirken C_2H_5Br und H_3N auf einander ein, so finden hier eigentlich zwei Umwandlungsphasen statt:

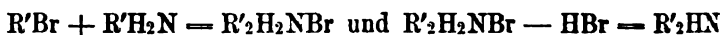


und



Gewöhnlich gehen verschiedene Reactionen, die durch die oben angeführten Gleichungen ausgedrückt worden, gleichzeitig vor sich, so dass das Product ein Gemenge von Haloïdsalzen verschiedener Amine ist. Ist in diesen Salzen *unvollständig* substituirtes Ammonium enthalten, so scheidet sich aus ihnen, bei Einwirkung von Alkalien, Haloïdwasserstoffsäure aus, und man erhält beim Ueberdestilliren Amine mit denselben Radi-

calen, die im Molecul des substituirtten Ammoniums enthalten waren: aus *Diäthylammoniumbromid* erhält man z. B. *Diäthylamin*, aus *Trimethylammoniumbromid* *Trimethylamin*, aus *Methyläthylamylammoniumbromid* *Methyläthylamylamin*, u. s. w. Auf diese Weise kann man offenbar, indem man ein Amin der Einwirkung eines Alkoholhaloïdanhydrids unterwirft, dann das gebildete Salz mit Alkali behandelt und auf das erhaltene Amin von Neuem ein Alkoholhaloïdanhydrid einwirken lässt, zu mehr und mehr substituirtten Aminen übergehen und zwar:

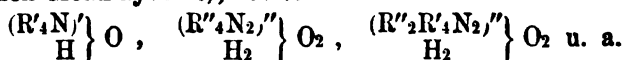


und endlich



Es versteht sich von selbst, dass in jedem dieser Molecüle die Radicale R' entweder identisch oder mehr oder weniger verschieden sein können.

Haloïdsalze, die *vollständig* substituirtten Ammoniumverbindungen angehören (z. B. *Teträthylammoniumjodid*, *Diäthylenteträthylammoniumdijodid* u. a.), bleiben bei Einwirkung eines Alkali unverändert, werden aber diese und ähnliche Jodide in wässriger Lösung mit frischgefälltem Silberoxyd behandelt, so wird das Jod eliminirt, und das Resultat dieser Umwandlung sind Hydrate vollständig substituirtter Ammoniumverbindungen, d. h. vollkommene Analoge der Alkalien (der basischen Metallhydrate); z. B.:



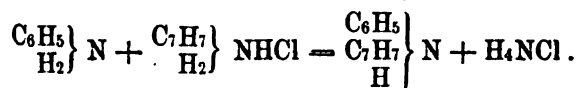
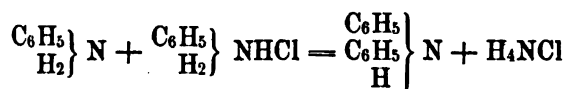
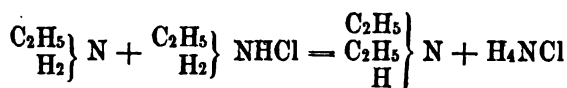
Bei der grössten Aehnlichkeit der Amine und ihrer Derivate mit dem Ammoniak und seinen Derivaten dient die Existenz dieser Hydrate als Beweis der Analogie zwischen Ammoniumverbindungen und alkalischen Metallen, und füllt die Lücke aus, die durch das Unbekanntsein des nicht substituirtten Ammoniumhydrats (NH₄/HO gelassen worden.

Die so eben besprochenen Bildungs- und Verwandlungsweisen beziehen sich auch auf viele aromatische Amine mit Ausnahme jedoch der Amine solcher aromatischen Radicale, deren Haloïdverbindungen die Fähigkeit, ihr Haloïd leicht auszutauschen, nicht besitzen (vgl. § 123). Es können z. B. Ben-

zylamine (Cannizzaro, Limpricht) von verschiedener Substitution, gerade durch Einwirkung von Chlorbenzyl $C_6H_5(CH_2Cl)$ auf Ammoniak erhalten werden, Phenylamin oder Naphtylamin jedoch lassen sich auf diese Weise aus Chlorphenyl C_6H_5Cl oder Chlornaphtyl $C_{10}H_7Cl$ nicht bilden, und ebensowenig wird man durch Einwirkung von Chlortoluol $C_6H_4Cl(CH_3)$ auf Ammoniak entsprechende Amine erhalten können. Ueberhaupt können durch die beschriebene Darstellungsmethode die Kohlenstoffgruppen der Alkoholradicale fetter Reihen, nicht aber die condensirteren Kohlenstoffgruppen der aromatischen und ähnlicher Radicale in unmittelbare Vereinigung mit Ammoniakresten gebracht werden.

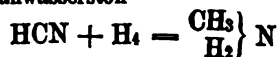
Zur Darstellung der aromatischen Amine und hauptsächlich solcher, in denen die aromatischen Radicale in directe Vereinigung mit Ammoniakresten treten, wird die Einwirkung einiger reducirender Reagentien (Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, Eisenfeile mit Essigsäure, Zink mit Säuren, Zinn mit Salzsäure, vgl. § 126) auf Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe benutzt. Hier besteht die Umwandlung in dem Uebergange der Gruppe NO_2 in den einatomigen Ammoniakrest NH_2 (Zinin, s. § 126). Aus Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$ kann auf diese Weise *Phenylamin* oder *Anilin* $(C_6H_5)H_2N$, aus Nitronaphtalin *Naphtylamin* (*Naphtalidam*) $(C_{10}H_7)H_2N$, aus Dinitrobenzol *Phenylendiamin* $(C_6H_4)''H_4N_2$ erhalten werden u. s. w.

Eine, wie es scheint, auf die meisten und auch auf die letztgenannten aromatischen Amine anwendbare Methode der Ueberführung von primären Aminen in Amine höherer Substitution besteht in der Einwirkung von Aminsalzen auf freies Amin (de Laire, Girard und Chapoteaut). Auf diese Weise können z. B. Diäthylamin, Diphenylamin, Phenyltoluylamin u. s. w. erhalten werden:

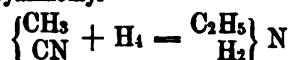


Eine ziemlich allgemeine Darstellungsweise der Amine scheint ferner das Hinzuaddiren von Wasserstoff zu Cyanverbindungen zu sein. Es kann entweder bei Einwirkung von Zink und Salzsäure (Mendius, Fairley), oder beim Durchstreichen eines trockenen Gemenges von Dämpfen einer Cyanverbindung und Wasserstoff durch eine erhitzte, mit Platinpulver gefüllte Röhre (Debus) stattfinden. Diese Reaction ist dadurch interessant, dass durch sie die Möglichkeit gegeben ist, von niederen Alkoholen zu Aminen höherer Alkohole überzugehen*): Cyanwasserstoff giebt hierbei *Methylamin*, Cyanmethyl *Aethylamin*, Cyan bildet *Aethylendiamin*, Cyanäthyl giebt eins der *Butylendiamine*:

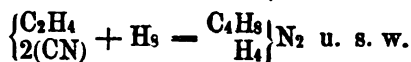
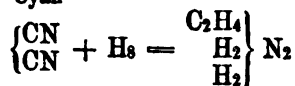
Cyanwasserstoff



Cyanmethyl



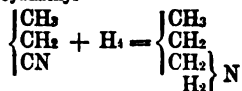
Cyan



Endlich entstehen mannichfaltige flüchtige Amine bei trockener Destillation verschiedener stickstoffhaltiger Substanzen; so ist z. B. eine ganze Reihe von Aminen in dem soge-

*) Da man von dem Amin, durch geeignete Einwirkung von salpétrigsaurem Salz, zum salpétrigsauren Aether des im Amin enthaltenen Alkoholradicals und von diesem zum Alkohol selbst übergehen kann, so ist hiermit die Möglichkeit synthetischer Bildung von Alkoholen gegeben. Der auf diese Weise aus dem Cyanäthyl dargestellte Propylalkohol erwies sich jedoch sonderbarer Weise (gleich dem aus Aethylenjodhydrin synthetisch gebildeten Propylalkohol s. § 129) als *secundärer* (Linne'mann), obgleich die Bildungsgleichung

Cyanäthyl

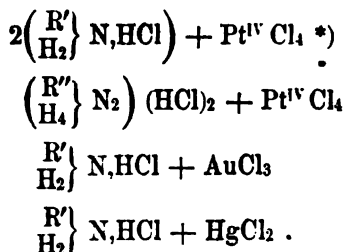


scheinbar die Entstehung von dem das normale Propyl enthaltenden Propylamin erwarten lässt. (Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

nannten Hirschhornöl (*oleum animale Dippelii*) enthalten. Im Allgemeinen lässt sich der Satz aufstellen, dass, wenn eine stickstoffhaltige Substanz bei gewissen Umwandlungen Ammoniak liefern kann, ein Derivat dieser Substanz, welches eine grössere oder geringere Anzahl Alkoholradicale statt des sich in Gestalt von Ammoniak abscheidenden Wasserstoffs enthält, bei entsprechender Verwandlung das Amin dieses Radicals giebt. Auf diesen Satz gestützt, kann man von der Zusammensetzung solcher Verbindungen, die unter irgend welchen Bedingungen Amine geben, auf die Structur derjenigen Körper schliessen, aus denen diese Verbindungen durch Substitution des Ammoniakwasserstoffs mit Kohlenwasserstoffradicalen entstanden gedacht werden können.

Eigenschaften der Amine und ihrer Derivate überhaupt.

253. Weniger complicirte Amine verschiedener Atomigkeit sind im Allgemeinen flüssig; diejenigen jedoch, welche Radicale von bedeutender Complication enthalten, sind zuweilen starr und krystallinisch. Fast alle Amine können ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Die Hydrate vollständig substituirt Ammoniumverbindungen sind hingegen niemals flüchtig, grösstentheils in Wasser leicht löslich und zuweilen krystallisationsfähig. Haloïd- und Sauerstoffsalze substituirt Ammoniumverbindungen sind gewöhnlich ebenfalls starr und krystallinisch. Die ersteren dieser beiden treten besonders leicht mit Platinchlorid zu Doppelsalzen zusammen, können aber auch mit Goldchlorid und Quecksilberchlorid ähnliche Verbindungen bilden. Die Zusammensetzung dieser Salze entspricht im Allgemeinen folgenden Formeln:



*) Pt = 197,4; Au = 197; Hg = 200.

Die gewöhnlich schwer löslichen und häufig leicht krystallisirbaren Platinsalze werden hauptsächlich als Material für die Elementaranalyse und zur Bestimmung der Moleculargröße der Amine benutzt.

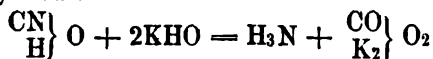
Die Amine zeigen in allen ihren chemischen Beziehungen eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Ammoniak und können fast überall statt dieses in Reaction treten, wobei sie substituirte Derivate bilden, die sich von den mit Ammoniak gebildeten Körpern dadurch unterscheiden, dass in ihnen statt des einfachen ein substituierter Ammoniakrest enthalten ist, d. h. ein solcher, in dem an Stelle eines Theils oder des ganzen Ammoniakwasserstoffs Kohlenwasserstoffradicale getreten sind. Ein Diaminmolecul vertritt in ähnlichen Fällen häufig die Stelle von zwei, und ein Triaminmolecul die Stelle von drei Atomen Ammoniak. Die Hydrate der vollständig substituirten Ammoniumverbindungen sind ihrerseits dem Kalium- und Natriumhydrat durchaus ähnlich, ihre Lösungen sind in demselben Grade alkalisch und ätzend und können, gerade wie Aetzkali und -Natron, Fette verseifen, Metalloxyde niederschlagen u. s. w. Bei Einwirkung von Jodäthyl oder Jodmethyl erleiden diese Hydrate keine weitere Veränderung. — Der zwischen diesen Hydraten und den Aminen bestehende scharfe Unterschied, sowie das verschiedene Verhalten der vollständig substituirten Haloïdammoniumsalze einerseits, und der noch Ammoniakwasserstoff enthaltenden Ammoniumsalze (s. vorigen) andererseits gegen Alkalien und Silberoxyd, ferner die Leichtigkeit, mit der sich der ammoniakalische Wasserstoff bei Einwirkung von CH_3J oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ substituiren lässt — dies Alles liefert ein bequemes Mittel zur Bestimmung der Anzahl der noch nicht substituirten Wasserstoffatome verschiedener Amine. Die Quantität Methyl und Aethyl, die in das zu untersuchende Amin hineingeführt werden muss, um ein vollständig substituirtes Ammoniumsalz zu erhalten, welches mit Silberoxyd ein Hydrat dieses letztern giebt, zeigt die Menge des ammoniakalischen (direct mit Stickstoff vereinigten) Wasserstoffs, der im Amin enthalten war (A. W. Hofmann). Eine ähnliche Substitution kann auch zur Entscheidung der Frage, ob der fragliche Körper ein Amin oder Diamin ist, und zur Bestimmung seines Moleculargewichts dienen. Ist die einfachste empirische Formel eines Amins gefunden, so kann in einigen

Fällen die Frage auftauchen, ob dies ein *Monamin* ist, oder ob die Formel verdoppelt werden muss, ob also dieser Körper etwa ein mit jenem Monamin, für den man ihn bei Unkenntniss seiner Moleculargrösse halten kann, polymeres Diamin ist*). Das Aethyliren oder Methyliren (Substitution des Ammoniakwasserstoffs durch Aethyl oder Methyl) kann auf diese Frage antworten, weil man von Monaminen nur zu den Salzen R'_2H_2NJ , R'_3HNJ und endlich zu R'_4NJ übergehen kann, während für Diamine ausser den Fällen, wo der Wasserstoff in paariger Atomzahl substituirt wird $R''R'_2H_4N_2J_2$, $R''R'_4H_2N_2J_2$ und $R''R'_6N_2J_2$, auch noch die Bildung des Salzes $R''R'_5HN_2J_2$ möglich ist (A. W. Hofmann).

Einatomige oder Monamine.

254. Von allen Aminen sind die gesättigten und aromatischen Monamine am besten erforscht. Ausser den oben erwähnten allgemeinen Darstellungsweisen giebt es für die gesättigten Amine noch viele andere. Von ihnen entstehen die primären oder, wie sie auch sonst genannt werden, *Amidalkalien* bei Einwirkung von Aetzalkalien auf zusammengesetzte ether der sogenannten *Cyansäure*, und durch diese Reaction sind sie zuerst erhalten worden (Würtz):

Cyansäure



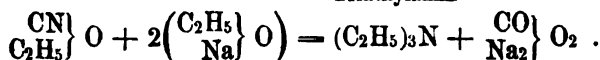
Cyansaure Aether



Ebenso verhalten sich auch die Aether der mit der Cyansäure polymeren *Cyanursäure* $\left(\begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{H}_3 \end{array} \right)_3 \text{O}_3$.

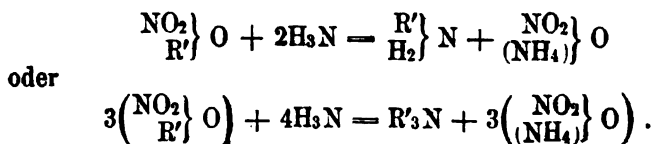
Wirkt man mit Natriumalkoholat auf cyansaure Aether ein, so kann direct ein tertiäres Amin erhalten werden (A. W. Hofmann) z. B.:

Triäthylamin



*) Ein ähnliches Verhältniss besteht z. B. zwischen *Vinylamin* $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \left\{ \text{N} = \right.$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ und *Diäthylendiamin* $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right)_2 \text{N}_2 = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$.

Eine doppelte Zersetzung der zusammengesetzten Aether, besonders der salpetersauren, mit Ammoniak unter Erwärmung führt häufig zur Bildung sowohl von primären, als auch von secundären (*Imid-*) und tertiären (*Nitril-*) Aminen (Junca-della, Carey Lea); z. B.:

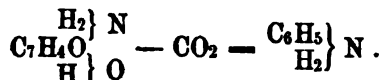


Die Einwirkung von Alkoholjodanhydriden auf metallische Ammoniakderivate (z. B. auf *Mercurammoniumverbindungen*) kann ebenfalls zur Bildung von Aminen führen (Müller, Sonnenschein).

Ungesättigte Amine mit den Radicalen $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})'$ können auf dieselbe Weise wie die gesättigten erhalten werden: *Allylamin* bildet sich z. B. bei Einwirkung eines Alkohols auf cyansaures Allyl, und die Salze der Allylamine von verschiedenen Substitutionsgraden, besonders Jodtetrallylammonium, entstehen bei Einwirkung von Jodallyl auf Salmiakgeist sogar bei gewöhnlicher Temperatur (A. W. Hofmann und Cahours). Ausserdem giebt es Entstehungsfälle für ungesättigte Amine durch Verlust von Haloidwasserstoffsäure aus den Haloidderivaten gesättigter Amine: Amine, die das Radical $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})'$ enthalten, geben z. B. unter dem Einfluss von Alkalien die entsprechenden ungesättigten Amine, welche das ungesättigte Radical Vinyl (C_2H_3) einschliessen.

Was die aromatischen Amine anbelangt, so kann das mehr als die übrigen erforschte *Phenylamin* (Krystall, Kyanol, Benzidam) $\text{Anilin} \left. \vphantom{\text{Anilin}} \right\} \text{N}$ als Hauptrepräsentant derselben gelten. Ausser der allgemeinen Darstellungsweise (durch Reduction von Nitrobenzol) giebt es für diesen Körper noch andere: bei Einwirkung von Phenol auf Ammoniak, bei trockener Destillation einiger Amidosäuren durch Verlust von Kohlensäure u. a. Seine Entstehung aus Amidosäuren entspricht vollkommen der Bildung von Benzol aus Benzoesäure oder von Phenol aus Salicylsäure. Auf diese Weise ist Anilin aus *Amidobenzoësäure*-(Benzalanin) und aus *Antranilsäure* erhalten worden, von denen die erstere Oxybenzoë- und die zweite Sali-

cylsäure repräsentirt, in denen statt des Alkoholwasserrests ein Ammoniakrest enthalten ist (vgl. § 182):



Auf ähnlichen Wegen können auch complicirtere Homologe des Anilins erhalten werden, für die überdies noch Isomeriefälle, entsprechend der Isomerie der Alkohole, stattfinden können.

So entspricht z. B. dem *Toluidin*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N} = \begin{array}{c} \{ \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \} \\ \text{H}_2 \} \text{N}$,

welches krystallisationsfähig ist, das flüssige *Benzylamin*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N} = \begin{array}{c} \{ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \} \\ \text{H}_2 \} \text{N}$, das aus Benzylalkohol entsteht.

Die physikalischen Eigenschaften der Monamine zu characterisiren, wird es genügen, folgende Thatsachen anzuführen: *Methylamin* ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, riecht dem Ammoniak täuschend ähnlich, ist in Wasser in hohem Grade löslich (löslicher als Ammoniak, circa 1000 Vol. in 1 Vol. Wasser) und, einmal angezündet, fährt es fort an der Luft zu brennen; *Trimethylamin* ist flüssig, siedet bei circa $+4^\circ$ und besitzt den unangenehmen Geruch der Heringslake (in welcher es, so wie auch in einigen Pflanzen, wirklich enthalten ist); *Aethylamin* siedet bei ca. 19° ; *Diäthylamin* bei ca. 57° ; *Methyläthylamin* bei ca. 135° ; *Diäthylamin* bei ca. 154° ; *Amylamin* bei ca. 94° und *Triämylamin* bei ca. 257° . Der Geruch aller dieser Amine ist mehr oder weniger ammoniakalisch und characteristisch. Hieraus sieht man, dass der Siedepunct der Amine mit zunehmender Complication des Molecüls steigt, was eine Folge des Vorhandenseins complicirterer Radicale sein, oder davon herühren mag, dass die Zahl der Radicale im Molecül wächst. Mit der Complication ändert sich die Consistenz und verringert sich auch die Löslichkeit in Wasser; z. B.: *Tricetylamin* ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}$)₃N ist starr, krystallinisch, in Wasser unlöslich, und schmilzt bei 39° . *Anilin* ist ölig, schwerer als Wasser, siedet bei $184,8^\circ$, und seine Homologe sind noch weniger flüchtig und theilweise krystallinisch; ebenfalls starr und krystallinisch sind *Diphenylamin* und *Naphtylamin*.

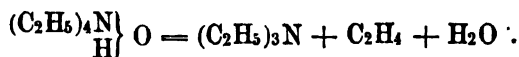
Ausser der allen Aminen zukommenden Fähigkeit, in Re-

actionen die Rolle des Ammoniaks zu übernehmen (unter andern z. B. mit Kupfer-, Quecksilber-, Platinverbindungen den Ammoniakverbindungen entsprechende Derivate zu bilden), besitzen einige von ihnen noch eigenthümliche Umwandlungen. So giebt salpetrige Säure (oder Salpetersäure und Stickstoffoxyd, oder salpetrigsaures Silber mit Salzsäure) in *wässriger Lösung* mit Anilin Phenol, d. h. sie bewirkt eine Substitution des Ammoniakwasserrests durch einen Wasserrest (vgl. § 139), und mit gesättigten Aminen bilden sich salpetrigsaure Aether (vgl. § 252 in der Anmerk.).

Die Jodverbindungen vollständig substituierter gesättigter einatomiger Ammoniumverbindungen besitzen die interessante Fähigkeit, sich mit 2 oder 4 Atomen Jod zu vereinigen (Weltzien), indem sie Tri- oder Pentajodverbindungen, sogenannte *Polyjodide* R'_4NJ_3 und R'_4NJ_5 bilden, welche krystalinische Körper von dunkelvioletter oder dunkelgrüner Farbe sind. Diese Färbung deutet schon auf die lockere Bindungsart des in ihnen enthaltenen Jods hin (vgl. § 84).

Die Salze der aromatischen und der noch weiter vom Sättigungspunct entfernten Amine sind im Allgemeinen schwer in Wasser löslich und krystallisiren leicht. — Diese Amine, wie z. B. Anilin, Naphtylamin, besitzen noch die charakteristische Eigenschaft, bei Einwirkung einiger Oxydationsmittel (Sublimat, Chlorkalk, Arsensäure, Vierfachchlorblei u. a.) gefärbte Körper zu bilden, die, wie es scheint, überhaupt mehr oder weniger complicirte mehratomige Amine vorstellen.

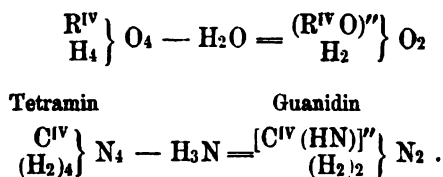
Vollständig substituirte Ammoniumverbindungen sind gewöhnlich nicht flüchtig: beim Erwärmen giebt z. B. Tetraäthylammoniumjodür Triäthylamin und Jodäthyl, und das Hydrat dieser Ammoniumverbindung zerfällt in Triäthylamin, Aethylen und Wasser:



Mehratomige Amine.

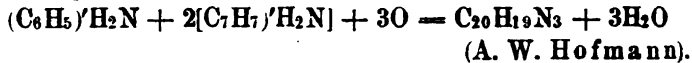
255. Mehratomige Amine, die gewöhnlich je nach der Quantität des ammoniakalischen Stickstoffs *Diamine*, *Triamine*, *Tetramine* genannt werden, bilden sich, ausser durch die oben beschriebene allgemeine Methode, noch durch doppelte

Zersetzungen zwischen einigen sauerstoffhaltigen Substanzen und Ammoniak. So können z. B. verschiedene Diamine aus Aldehyden u. s. w. entstehen (§§ 211, 219, 221, 222). Eins der einfachsten Triamine, *Guanidin* CH_5N_3 (vielleicht $-\text{C}^{\text{IV}} \left\{ \begin{array}{l} (\text{H}_2\text{N})' \\ (\text{HN})'' \end{array} \right\}$) welches zuerst durch Oxydation von *Guanin* (Strecker) bereitet worden (vgl. § 260), kann durch reine Reaction, beim Erwärmen von Chlorpicrin $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$ oder von dem vierfachäthylirten Derivat $(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^{\text{IV}} \\ \text{O}_4 \end{array} \right\}$ mit Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre erhalten werden (A. W. Hofmann). Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man, wenn man die Bedingungen der Reaction ändert, auch jenes Tetramin $(\text{H}_2)_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^{\text{IV}} \\ \text{N}_4 \end{array} \right\}$ auf diesem oder ähnlichem Wege wird erhalten können (vgl. § 260), zu dem sich Guanidin ähnlich, wie ein unvollkommenes Anhydrid mit nicht einheitlichem Molecül zu seinem vieratomigen Hydrate verhält:



Verschiedene mehratomige Amine können bei verschiedenen Umwandlungen anderer Körper durch sehr mannichfaltige Reactionen erhalten werden. — *Methyluramin* $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3$, welches wahrscheinlich *Methylguanidin* $\text{CH}_4(\text{CH}_3)\text{N}_3$ vorstellt, entsteht (Dessaignes) beim Oxydiren von *Creatin* (s. § 262); *Melanilin* $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ und *Menaphtylamin* bilden sich bei Einwirkung von gasförmigem Chloreycan auf Anilin und Naphtylamin (vgl. § 274); *Cyanäthin* $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3$ (vielleicht $-(\text{C}_3\text{H}_5)'''_3\text{N}_3$) wird bei Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl (Frankland und Kolbe), und *Cyanphenin* $(\text{C}_7\text{H}_5)_3\text{N}_3$ bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf cyansaures Kalium erhalten (Clöez). Bei Oxydation eines Gemenges von Anilin und Toluidin $(\text{C}_7\text{H}_7)'\text{H}_2\text{N}$ erhält man *Rosanilin* $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (vielleicht $-(\text{C}_6\text{H}_4)'' \left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_4)'' \\ (\text{C}_7\text{H}_6)''_2 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_3$) (A. W. Hofmann) oder $-(\text{C}_2\text{H})'''[\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]_3$ (Wanklyn)

Die Bildung von Rosanilin geschieht wahrscheinlich nach der Gleichung:

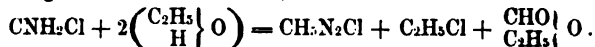


Ferner entsteht durch Reduction von *Trinitrophenol* ein Derivat des *Picrotriamins* $(C_6H_3)'''(H_2N)_3$ (Lautemann) (vgl. § 161), und beim Reduciren von *Trinitronaphtalin* und *Tetra-nitronaphtalin* bilden sich (Lautemann und d'Aguiar) ähnliche alkalische Derivate mit drei und vier Atomen ammoniakalischem Stickstoff im Molekül u. s. w.

Diamine von der allgemeinen Formel $R''' \begin{Bmatrix} HN \\ H_2N \end{Bmatrix}$, in der aber an Stelle eines Theils von Wasserstoff einatomige aromatische Kohlenwasserstoffradicale stehen, können bei Mitwirkung einatomiger Säureradicalen erhalten werden. In der angeführten Formel bedeutet R''' einen Kohlenwasserstoffrest eines Säureradicals, und die drei freien Affinitätseinheiten kommen hier also, aller Wahrscheinlichkeit nach, *einem* Kohlenstoffatom zu (z. B. $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ C''' \end{Bmatrix} = \text{Acetylrest}$).

Diese Diamine, z. B. das *zweifachphenylirte*, das *zweifachnaphtylirte* u. a., entstehen bei Wechselwirkung von Säurechloranhydriden (oder der Säuren selbst), Dreifachchlorphosphor und Anilin oder Naphtylamin (A. W. Hofmann). Aus Chloracetyl und Anilin bildet sich namentlich das Amin $C_{14}H_{14}N_2 = \begin{Bmatrix} C_2H_3 \\ (C_6H_5)_2 \\ H \end{Bmatrix} N_2$. Durch Aethyliren kann in diesen Aminen das restirende Ammoniakwasserstoffatom substituiert werden, und ferner ist natürlich ein Uebergang zum Hydrat des vollständig-substituirten Ammoniums möglich*).

*) Dem einfachsten solcher Diamine würde die Formel $CH_5N_2 = \begin{Bmatrix} H_2 \\ (CH)''' \\ H \end{Bmatrix} N_2$ zukommen. Es ist in der That ein Körper bekannt, welcher das chlorwasserstoffsäure Salz eines Amins von dieser empirischen Zusammensetzung vorstellt und sich bei Einwirkung von Alkohol auf die salzsaure Verbindung der Blausäure bildet (Gautier):



Das Amin selbst ist unbeständig und kann nicht aus dem chlorwasserstoff-

Bei Darstellung der mehratomigen Amine durch die allgemeine Methode, aus Alkoholhaloidanhydriden, gewinnt ihre Bildungsweise an Deutlichkeit, wenn zur Reaction nicht Ammoniak, sondern einatomige Amine von bedeutendem Substitutionsgrade verwandt werden. In der That ist einleuchtend, dass, je mehr das auf ein mehratomiges Haloïdanhydrid reagierende Amin substituirt war, um so weniger (ihrem Substitutionsgrade nach) verschiedenartige, den Rest dieses Haloïdanhydrids enthaltende, mehratomige Amine entstehen können.

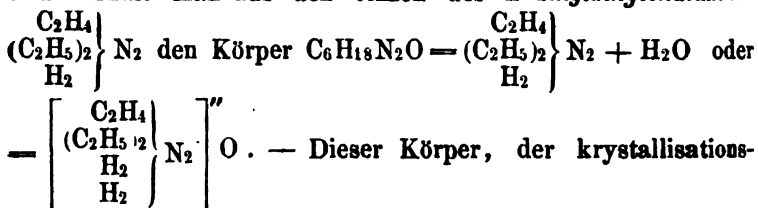
Die physikalischen Eigenschaften der mehratomigen Amine sind wenigstens ebenso mannichfaltig, wie die der einatomigen: es giebt unter ihnen flüssige (z. B. die Aethylenamine von verschiedenem Substitutionsgrade und ihre äthylirten Derivate) und ebenso auch starre krystallinische Substanzen (die Mehrzahl der aromatischen vielatomigen Amine). — Bemerkenswerth ist, dass einigen von diesen letzteren eine eigenthümliche lebhaftere Färbung zukommt, die ihre technische Verwendung bedingt: *Rosanilin* ist roth, *dreifachäthylirtes Rosanilin* violett, *dreifachphenylirtes Rosanilin* blau u. s. w.

Von den chemischen Eigenschaften mehratomiger Amine verdient hervorgehoben zu werden, dass in einigen mehratomigen Aminen die Säurigkeit (die Anzahl von Molectlen einer einbasischen Säure, welche durch ein Aminmolectül gesättigt wird) nicht der Quantität des in ihnen enthaltenen Ammoniakstickstoffs entspricht, z. B. *Hexamethylenamin* (vgl. § 210) und Guanidin sind beide einsäurig, obgleich das erstere 4 und das letztere 3 Atome Stickstoff enthält (vgl. übrigens § 251 in der Anm.). Andere Amine und besonders solche, in denen die Anzahl der Ammoniakstickstoffatome grösser als die Valenz der die Ammoniakreste bindenden Radicale (s. § 251) ist, können sowohl einsäurige wie mehrsäurige Salze geben. *Diäthylen-*

sauren Salze abgeschieden werden, ohne sich zu verändern. Ihm würde jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach nicht die durch die oben angeführte Formel versinnlichte Structur zukommen, und ebensowenig kann es die Structurformel $(CN)_2H_2N$ besitzen, weil diese dem beständigeren Cyanammonium zukommt. Es sind vielleicht in dem in Rede stehenden Amin die Stickstoffatome unmittelbar mit einander vereinigt (vgl. § 251 in der Anm.). — Mit diesem Amine homolog und analog scheint das *Acediamin* zu sein, welches ebenfalls nur in Form von chlorwasserstoffsaueren Salzen ($C_2H_7N_2$)HCl, das sich beim Erhitzen von chlorwasserstoffsaueren Acetamid bildet, (St recker), bekannt ist. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

triamin $\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_2\text{N})' \\ \text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_2\text{N})' \end{array} \right] \text{HN}$ z. B. verbindet sich mit 1, 2 und 3 Molecülen HCl (A. W. Hofmann).

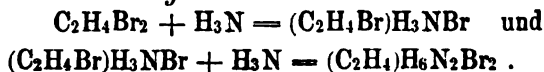
Interessant ist auch der Umstand, dass mehratomige Amine zuweilen durch Alkalien aus ihren Derivaten in Verbindung mit Elementen von Wasser ausgeschieden werden. Diese Elemente sind entweder als Krystallisationswasser im Molecül enthalten oder bewirken vielleicht die Verwaudlung desamins in die Form von wasserfreiem Oxyde des entsprechenden Ammoniums. So z. B. erhält man aus den Salzen des *Diäthyläthylendiamin's*



fähig ist, zerfällt beim Verdampfen in ein Molecül Amin und ein Molecül Wasser: und in der That absorbirt wasserfreies Baryt, in den Dampf dieser Substanz gebracht, gerade die Hälfte desselben (A. W. Hofmann).

Haloid- und Nitroderivate der Amine.

256. Durch directe Einwirkung von Chlor oder Brom sind nur in seltenen Fällen Haloïdderivate der Amine erhalten worden. Bei angemessener Einwirkung von Haloïd lassen sich jedoch mono-, di- und trisubstituirte Haloïdproducte bilden (Kekulé). Die meisten Haloïdderivate der Amine werden nicht durch directe Einwirkung von Haloïden, sondern bei verschiedenen anderen Reactionen erhalten. Amine, die gebromtes Aethyl $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})'$ enthalten, bilden sich z. B. neben Aethylenaminen in Folge der Einwirkung von Bromäthyl $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ auf ein Molecül Ammoniak (A. W. Hofmann). Sie entstehen, so zu sagen, in der ersten Phase der Reaction, während in der zweiten Phase die Aethylendiamine entstehen. So giebt wirklich z. B. das *Bromäthylammoniumbromid*, welches anfangs entstand, bei seiner ferneren Vereinigung mit einem Ammoniakmolecül *Aethylendiammoniumdibromid*:



Nimmt man statt Ammoniak ein tertiäres einatomiges Amin, so bleibt die Reaction bei der ersten Phase stehen und es bildet sich kein zweiatomiges Amin. — Bromäthylamine können bei Einwirkung von Alkalien, unter Verlust von HBr aus der Gruppe $(C_2H_4Br)'$, in ungesättigte *Vinylamine* übergehen. So entsteht z. B. bei Einwirkung von Ammoniak auf *Bromäthyl-Triäthylammoniumbromid* $[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3]NBr$ das *Vinyl-diäthylamin* $\left. \begin{array}{l} C_2H_3 \\ (C_2H_5)_2 \end{array} \right\} N$. Bei doppelten Zersetzungen wird aus Bromäthyl-Triäthylammoniumbromid gewöhnlich nur ein Atom Brom leicht ausgeschieden, so dass die entstehenden Derivate noch das gebromte Aethyl enthalten, Bei Einwirkung von Silberoxyd und Wasser kann indessen auch das Bromatom der Gruppe C_2H_4Br eliminirt und durch einen Wasserrest substituirt werden, wobei *Hydratamine*, Amine der einatomigen Gruppe $[(C_2H_4)'HO]'$ (Oxyäthyl) entstehen. Die Einwirkung der Haloïdverbindungen des Phosphors auf diese letzteren macht es möglich, da sie eine Substitution der Wasserreste durch Haloïd bedingen, von Neuem Haloïdderivate der Amine zu erhalten.

Eine Reihe von Umwandlungen, die den beschriebenen vollkommen entsprechen, findet auch statt, wenn z. B. Jodmethylen auf Trimethylamin einwirkt, wobei Amine erhalten werden können, welche die Gruppe $(CH_2J)'$ einschliessen. — Lässt man ferner Bromäthylen oder andere vielatomige Alkoholhaloïdanhydride auf Diamine (z. B. Aethylendiamine) einwirken, so finden ebenfalls den beschriebenen entsprechende Reactionen statt, und es entstehen complicirtere Formen von Haloïdderivaten der Amine.

Was die Eigenschaften der Haloïdderivate der Amine anbelangt, so verdient bemerkt zu werden, dass mit der Zunahme des Haloïdgehalts in Radicalen die alkalischen Eigenschaften schwächer werden; so sind z. B. Trichloranilin und Tribromanilin zu einer Vereinigung mit Säuren ganz unfähig, während Monochloranilin eine sehr schwache Base ist.

Nitrirte Amine und namentlich die aromatischen entstehen bei unvollkommener Reduction vielfachnitrirter Kohlenwasserstoffderivate und können bei weiterer Reduction in mehratomige Amine übergehen. Auf diese Weise kann man aus Dinitrobenzol *Nitranilin*, und aus diesem *Phenylendiamin* erhalten.

Ebenso kann man von *Dinitranilin* zu *Nitrophenylendiamin* übergehen. — Interessant ist der Umstand, dass hier parallel der Isomerie der einfachnitrierten Phenolderivate auch isomere Nitraniline bekannt sind, deren Reduction zu isomeren Phenylendiaminen führen kann.

Die Reduction der Gruppe NO_2 kann, wie es scheint, in einigen Fällen unvollendet bleiben, so dass Nitrosoderivate der Amine, welche die Gruppe NO statt NO_2 enthalten, gebildet werden. So kann z. B. Dinitronaphtalin unter gewissen Bedingungen *Nitrosonaphtylamin* oder *Ninaphtylamin* $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})]\text{H}_2\text{N}$ geben (Wood und Hofmann).

Ausserdem können sich die Nitroderivate der Amine, wie es scheinen will, auch nach den allgemeinen Entstehungsweisen bilden: bei Einwirkung von Chloranhydrid des Trinitrophenols auf Ammoniak entsteht das sogenannte *Pikramid*, welches wahrscheinlich nichts anderes ist als *Trinitranilin*.

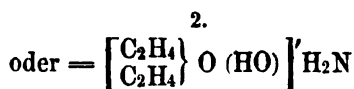
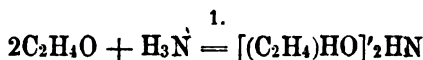
Zweite Gruppe.

Hydratamine.

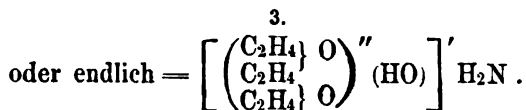
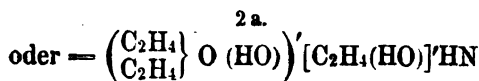
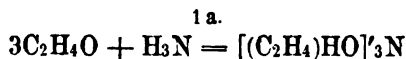
Hydratamine überhaupt.

257. Ausser der soeben im vorhergehenden § beschriebenen Bildung der Hydratamine aus Haloïdderivaten, entstehen diese Körper bei Einwirkung von Oxyden zweiatomiger Alkoholradicale, so wie auch bei Einwirkung von Aldehyden auf Ammoniak (s. §§ 210 und 220). Dem Aeussern nach scheinen diese Reactionen directe Additionen zu sein, in Wirklichkeit aber findet während derselben eine Bildung von Wasserresten auf Kosten des Sauerstoffs des Oxyds und des Wasserstoffs des Ammoniaks statt. An dem Vorhandensein von Wasserresten, z. B. in den Alkalien, welche mit Aethylenoxyd erhalten werden, lässt sich nicht zweifeln; hierfür spricht die Identität dieser Alkalien mit den Hydrataminen, die aus Haloïdderivaten bereitet worden, und ferner die Möglichkeit HO bei Einwirkung von Haloïdphosphorverbindungen durch Haloïde zu substituieren. Ausser den Vereinigungsfällen eines Molecöls Ammoniak mit 1, 2

und 3 Moleculen Aethylenoxyd sind auch Reactionen bekannt, an denen sich eine grössere Anzahl Moleculé des Oxyds theiligt. Dieser Umstand erklärt sich durch die Beweglichkeit des Sauerstoffs des Oxyds, welches eine grössere oder geringere Anzahl zweiatomiger Radicale vereinigt; eine solche Deutung weist zugleich noch darauf hin, dass hier zahlreiche Metameriefälle vorkommen müssen, z. B.:



und ferner



Auf diese Weise kann jedes Hydratamin von gegebener empirischer Zusammensetzung, welches mehrere und sogar eine unbeschränkt grosse Anzahl Radicale R'' einschliesst, dessen ungeachtet sowohl ein primäres, als auch ein secundäres oder tertiäres Amin sein, indem es das Radical eines oder verschiedener bestimmter Polyalkohole enthält. Von den angeführten Formeln repräsentirte z. B. die Formel 1 das *secundäre Aethylenhydratamin*, die Formel 2 das *primäre Hydratamin des Radicals vom Diäthylenalkohol*, die Formel 1a das *tertiäre Aethylenhydratamin*, die Formel 2a das *secundäre gemischte Hydratamin von Aethylen und vom Radical des Diäthylenalkohols*, und die Formel 3 das *primäre Amin des Radicals vom Triäthylenalkohol*.

Es versteht sich von selbst, dass für Alkoholradicale höherer Atomigkeit, die zwar complicirtere Formen vorstellen, aber stets denselben einfachen Gesetzen unterworfen sind, ähnliche Verhältnisse stattfinden müssen.

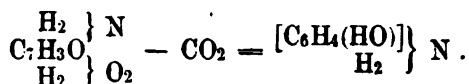
Von den Hydrataminen sind die des Aethylens am besten erforscht. Sie bilden sich leicht beim Mengen von Aethylenoxyd mit wässrigem Ammoniak, wobei bald eine energische Reaction eintritt (Wurtz). Diese Hydratamine sind stark alkalische, nichtflüchtige Flüssigkeiten von Syrupconsistenz und sind fähig, krystallisirbare Salze zu geben.

Zu den Hydrataminen gehört natürlich auch das sogenannte

Glyceramin $\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{matrix}} \right\} \text{N}$, welches bei Einwirkung von Ammoniak

und Wasser auf Glycerindibromhydrin erhalten worden. Zu ihnen gehören ohne Zweifel auch Körper, welche bei doppelter Zersetzung von Ammoniak mit den, Wasserreste enthaltenden aldehydartigen Substanzen entstehen. Ein solcher Körper ist wahrscheinlich das sogenannte *Hydrosalicylamid* oder *Salhydramid*, das sich aus Salicylaldehyd bildet (s. § 254). Endlich können Hydratamine, wie es scheint, auch auf eine der Bildung der Amine entsprechende Weise erhalten werden: z. B. bei trockener Destillation von Amidosalicylsäure (Salicylsäure, in der ein Atom Wasserstoff durch den Rest H_2N substituirt ist) entsteht (Schmitt), durch Verlust von Kohlenensäure ein sauerstoffhaltiges Amin, das ohne Zweifel *Oxyamin*

$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix}} \right\} \text{O}$ vorstellt.



Alkaloide.

258. Zu den substituirten Ammoniakderivaten gehören im Pflanzenreich vorkommende alkalische Körper, die allgemein *Alkaloide* genannt werden, und denen die Pflanzen oder Pflanzentheile öfters ihre giftigen oder heilsamen Eigenschaften verdanken. Alles, was über diese Körper bekannt ist, bestätigt zur Genüge, dass die Gesetze, welche aus dem über die Umwandlungen verschiedener künstlich-bereiteter Amine Bekannten gefolgert worden, auch auf sie bezogen werden können. Ungeachtet jedoch der zahlreichen Untersuchungen, die über viele Alkaloide angestellt worden, giebt es unter ihnen doch

keine, deren chemische Structur vollkommen bekannt wäre. Die Ursache hiervon liegt einerseits in der bedeutenden Complication der Molecüle der meisten pflanzlichen Alkalien, andererseits, und zwar hauptsächlich, in der ungentügenden Kenntniss solcher Reagentien und Reactionen, die es ermöglichen, den Stickstoff zu eliminiren und, ihn durch univalente Atome substituierend, alle kohlenstoffhaltige Gruppen auszuschneiden, die durch Stickstoff gebunden waren, ohne auch nur eine derselben zu zerstören, auch selbst dann nicht, wenn diese Gruppen aus andern, mittelbar durch Sauerstoff vereinigten Radicalen beständen.

In den Alkaloiden, sowie in den künstlichen Aminen, entspricht die Säurigkeit, grösstentheils, jedoch nicht immer, dem Stickstoffgehalt im Molecül. Einige von ihnen (*Coniin*, das Alkaloid des Schierlings; *Nicotin*, das Alkaloid des Tabaks u. a.) enthalten keinen Sauerstoff, und solche sauerstofffreie Alkaloide sind gewöhnlich flüchtig; die bedeutende Mehrzahl der Alkaloide jedoch (die Alkaloide des Opiums: *Morphin*, *Codein*, *Papaverin* u. a., die Alkaloide der Strychnosarten: *Strychnin*, *Brucein* u. a., die Alkaloide der China: *Chinin*, *Cinchonin* u. s. w.) sind sauerstoffhaltig, und zeichnen sich, ähnlich den Hydrataminen, durch Nichtflüchtigkeit aus. Es liegt jedoch kein Grund vor, zu glauben, der Sauerstoff sei in den Alkaloiden stets in Gestalt von Wasserresten enthalten. Abgesehen davon, dass einige dieser Körper Oxyde oder Hydrate substituierter Ammoniumverbindungen sein können, so ist das Vorkommen von Sauerstoff in Körpern des Ammoniaktypus auch in den substituierenden Radicalen selbst denkbar, in denen er als Bestandtheil des einheitlichen Radicals oder als bindendes Element verschiedener Theile eines nicht einheitlichen Radicals auftreten kann. In der That, obgleich Ammoniakderivate mit sauerstoffhaltigen Radicalen (Amide, s. oben) im Allgemeinen keine ausgesprochenen alkalischen Eigenschaften äussern, so giebt es doch Ausnahmen, besonders da, wo ausser Oxykohlenwasserstoffradicalen auch noch Kohlenwasserstoffradicale vorhanden sind, wo also die Körper die Mitte zwischen eigentlichen Aminen und eigentlichen Amidien einnehmen. — Da man sich beim Zuzählen von Substanzen zu den Alkaloiden gewöhnlich durch ihre Fähigkeit, Säuren zu sättigen und Salze zu bilden, leiten liess und auch jetzt noch leiten lässt, so ist ein-

leuchtend, dass es unter den sogenannten Alkaloiden viele gemischte Amin-Amidsubstanzen geben wird.

Der Substitutionsgrad vieler Alkaloide ist bereits vermittelt des Aethylirens bekannt geworden, und die hierbei erhaltenen Resultate gehören natürlich zu den rationelleren der bis jetzt bekannten Daten bezüglich der pflanzlichen Alkalien.

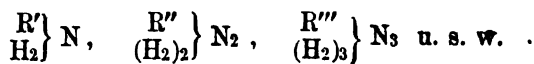
Zuweilen werden auch in thierischen Organismen Alkalien angetroffen; ein solches ist das *Cholin*, das in der Galle gefunden worden (Strecker) und wie es scheint, identisch (Dybkowsky) mit dem *Neurin* ist, welches letzteres durch Umwandlung eines besonderen im Gehirne aufgefundenen Körpers (*Protagon*, s. § 281) erhalten wird (Liebreich). Die Structur von *Neurin* ist festgestellt; es soll zu den einfacheren Hydrataminderivaten gehören und namentlich nichts anderes als *Trimethyloxyäthylammoniumhydrat* $\left(\left[\text{C}_2\text{H}_4(\text{HO}) \right] \left[\text{CH}_3 \right]_3 \text{N} \right) \text{O}$ sein (Baeyer).

Dritte Gruppe.

Amide oder Ammoniakderivate der Oxykohlenwasserstoffradicale.

Eigentliche primäre Amide.

259. Unter den Amididen sind hauptsächlich die primären, und von diesen diejenigen bekannt, welche eine der Basicität der Säure, deren Radical im Amidmolecul enthalten ist, entsprechende Anzahl Ammoniakreste einschliessen. — Diese Körper besitzen also folgende Formeln:

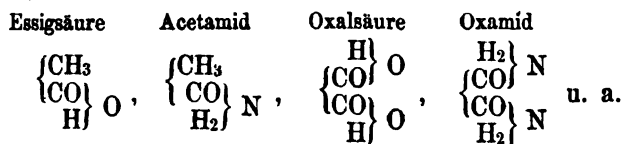


wo R' die Gruppe CO einmal, R'' zweimal, R''' dreimal enthält. Da in Säuren, die solche Radicale enthalten und daher von einer ihrer Atomigkeit gleichen Basicität sind, die Wasserreste gerade durch die dem oxydirten Kohlenstoff (dem Kohlenstoff der Gruppe CO) zukommende Affinität im Molecul gehal-

3. Amide oder Ammoniakderivate der Oxykohlenwasserstoffradicale. 555

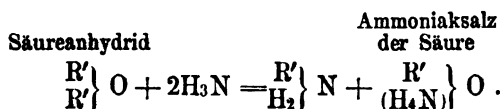
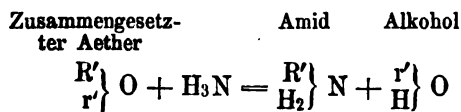
ten werden, so ist einleuchtend, dass in den erwähnten Amiden eben diese Affinität die Ammoniakreste bindet.

Solche Amide können als *eigentliche* (normale) Amide gelten und, mit den Säuren verglichen, als Substitutionsproducte der Wasserreste durch einatomige Ammoniakreste betrachtet werden; z. B.:



Die eigentlichen Amide können durch doppelte Zersetzungen der Chloranhydride (von Säuren) mit Ammoniak, ähnlich der Gewinnung der Amine, erhalten werden (vgl. § 226).

Ausserdem können sie sich leicht auch durch doppelte Zersetzung zwischen Ammoniak und zusammengesetzten Aethern oder Säureanhydriden bilden. Wenn man mit R' das Radical einer Säure bezeichnet, so können die in diesen Fällen stattfindenden allgemeinen Reactionen durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:

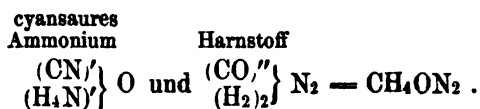


Die durch die erstere Gleichung ausgedrückte Reaction ist zur Ausführung besonders bequem, und geht im Allgemeinen, wenngleich langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; rascher geschieht sie beim Erwärmen. Ferner können Amide im Allgemeinen durch Erwärmen trockener *neutraler* Ammoniaksalze erhalten werden, wobei sich Wasser ausscheidet:



Auf diese Weise lässt sich auch das einfachste Glied der Reihe, das *Formamid*, bereiten (A. W. Hofmann).

Einen ganz besonderen Bildungsfall eines eigenthümlichen Amids, in Folge einer Umsetzung. des Moleculs, bietet die Entstehung von *Carbamid* (*Harnstoff*, urea) aus seinem Isomer, dem cyansauren Ammonium:



Durch eine doppelte Zersetzung, bei der das Ammoniak-salz der Cyansäure entstehen muss (z. B. bei Wechselwirkung zwischen cyansaurem Kalium und schwefelsaurem Ammonium), bildet sich dieses Salz auch wirklich, doch lässt sich sein Vorhandensein in der Lösung nur in der ersten Zeit nach Bereitung desselben nachweisen. Die Fähigkeit der Lösung, bei doppelten Zersetzungen andere cyansaure Salze zu geben und beim Zugiessen starker Säuren den Geruch der Cyansäure zu entwickeln, geht alsbald verloren, und beim Eindampfen wird Harnstoff erhalten (vgl. § 3), welcher mit dem durch Einwirkung von Phosgen oder kohlensaurem Aether auf Ammoniak entstehenden (Natanson) und im Urin sich vorfindenden identisch ist.

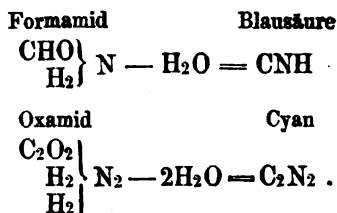
Die meisten Amide, gesättigte und ungesättigte, ein- und vielatamige, sind starre, krystallinische, in Wasser gewöhnlich mehr oder weniger lösliche Substanzen. Eine Ausnahme bildet das Formamid, welches flüssig ist und bei etwas über 190° siedet, hierbei aber einer theilweisen Zersetzung unterliegt (A. W. Hofmann, Lorin). Ueberdestillirt können auch einige starre Amide von geringem Moleculargewicht werden; z. B. *Acetamid* schmilzt bei 78°, siedet bei 220°, *Benzamid* schmilzt bei 115° und verdampft, ohne sich zu zersetzen, bei hoher Temperatur, *Oxamid* kann theilweise verflüchtigt werden u. s. w.

Einige Amide äussern einen schwach-alkalischen Character und können sich, ähnlich den Aminen, mit Säuren z. B. mit HCl vereinigen, indem sie Körper vom Typus der Ammoniumsalze bilden. Die Quantität der sich zum Amid hinzuzurechnenden Säure entspricht nicht immer der Quantität von Ammoniakstickstoff. Harnstoff z. B., der mit starken Säuren (Chlorwasserstoff-, Salpeter-, Oxalsäure) bestimmte Salzverbindungen geben kann, erfordert zur Sättigung nur ein Molecul

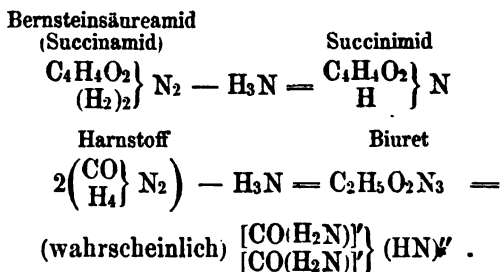
einer einbasischen Säure*). Andererseits kann der Wasserstoff der Amide bei Einwirkung von Metalloxyden gewöhnlich ziemlich leicht substituirt werden (im Acetamid z. B. durch Quecksilber, Silber). Zuweilen können sich die Amide auch mit Metallsalzen vereinigen, wodurch Salze vom Typus der Ammoniumverbindungen entstehen, die an Stelle eines Theils Wasserstoff Metall enthalten.

Beim Erwärmen mit Wasser, und besonders bei Mitwirkung von Alkalien, erleiden die Amide eine Umwandlung, die ihrer Entstehung aus Ammoniaksalzen gerade entgegengesetzt ist: durch Wasseraufnahme gehen sie in diese Salze über, die natürlich, wenn ein Alkali zugegen ist, Ammoniak ausscheiden und in das Salz des in diesem Alkali enthaltenen Metalls übergehen. — Wenn umgekehrt Wasser absorbirende Substanzen (z. B. Phosphorsäureanhydrid) auf Amide einwirken, zuweilen aber auch, wenn trockene Amide für sich erwärmt werden, so verlieren sie Wasser, welches sich auf Kosten des Sauerstoffs der im Säureradical enthaltenen Gruppen CO bildet. Das Resultat einer solchen Umwandlung sind die sogenannten *Nitrile* (s. § 267), die nichts anderes vorstellen, als besondere Cyanverbindungen derjenigen Kohlenwasserstoffgruppen, mit denen in der Säure die Gruppe $\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ verbunden war. Auf diese Weise ist Essigsäurenitril (*Acetonitril*) — Cyanmethyl, Propionsäurenitril (*Propionitril*) — Cyanäthyl u. s. w. Ebenso erscheint Cyanwasserstoff (Blausäure) CNH als Nitril der Ameisensäure (*Formonitril*), und Cyan $\begin{matrix} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{matrix}$ als Oxalsäurenitril.

* Dieser Umstand weist vielleicht darauf hin, dass die Stickstoffatome im Harnstoff unsymmetrisch vertheilt sind, und dass er, wie einige Chemiker glauben, kein eigentliches Carbamid vorstellt. In der That kann der empirischen Formel $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, in welcher die Stickstoffatome mittelst des Kohlenstoffatoms verbunden sind, nicht nur die Structur $\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{H}_4 \end{matrix} \text{N}_2$, sondern auch die Structur $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C}(\text{HO}) \\ | \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{N} \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} \text{N}$ entsprechen. Nimmt man aber die unmittelbare gegenseitige Bindung der Stickstoffatome in dem Harnstoffmolekül an, so kann demselben noch die Structur $\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ (\text{H}_2\text{N}) \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$ zugeschrieben werden (vgl. § 251 in d. Anmerk.)

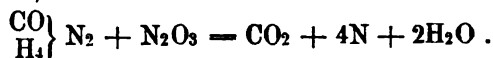


Einige mehratomige Amide können, wenn sie erwärmt werden, Ammoniak ausscheiden. Aehnlich der Wasserausscheidung bei Bildung von Anhydriden, kann das Molecul des sich ausscheidenden Ammoniaks entweder auf Kosten eines oder mehrerer Amidmolecile entstehen. Im letztern Falle bleiben die Reste der Amidmolecile mit einander verbunden.



Solche Verwandlungen sind ganz analog der Bildung von verschiedenen mehr oder weniger vollständigen Anhydriden durch Wasserausscheidung (vgl. auch § 251).

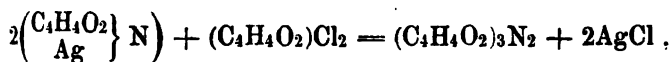
Salpetrigsäure verwandelt allgemein die Amide in Säuren. d. h. substituirt in ihnen die Ammoniakreste durch Wasserreste. Besonders characteristisch ist die Einwirkung derselben auf Harnstoff, wobei Wasser und Gase entstehen:



Höher substituirte Amide. Harnsäure-Derivate.

260. Die theoretische Möglichkeit der Existenz von secundären und tertiären Amidn, welche ein und dasselbe Radical mehr als einmal enthalten, und von gemischten Amidn, die verschiedene Säureradicalc einschliessen, ist augenscheinlich. Hierher gehörige Thatsachen sind noch sehr wenige bekannt. dieselben entsprechen aber alle der Theorie. Man kennt

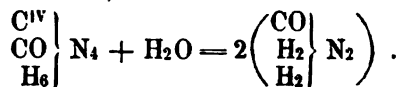
z. B.: *Diacetamid* $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right)_2 \text{N}$, welches sich bei doppelter Zersetzung von Chloracetyl mit Acetamid und durch directe Vereinigung von Essigsäure mit Acetonitril $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right) \text{O} + \text{C}_2\text{H}_3\text{N} = \left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right)_2 \text{N}$ bildet, *Trisuccinamid* $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{N}_2$, welches durch Einwirkung von Chlorsuccinyl auf das Silberderivat des *Succinimids* dargestellt worden (Gerhardt und Chiozza) (s. § 80):



auch sind verschiedene Derivate des Harnstoffs bekannt, die erhalten werden, wenn auf denselben Säurehaloidanhydride einwirken (Zinin, Moldenhauer); z. B.: *Acetylharnstoff*, *Butyrylharnstoff*, *Valerylharnstoff*, die überhaupt der Formel $\text{CH}_2(\text{R}'\text{ON}_2)$ entsprechen, wo R' das Säureradical bedeutet.

Zu den substituirtten Harnstoffverbindungen gehört ferner eine zahlreiche Gruppe von Körpern, die allgemein als *Harnsäurederivate* bekannt sind. Diese Substanzen haben wegen des Zweifels, der lange Zeit über ihre eigentliche Natur obwaltete, grösstentheils empirische Benennungen erhalten; viele von denselben, und auch solche, deren Molecül kaum saure Wasserreste einschliesst, sind wegen der ihnen, wie vielen andern sauerstoffhaltigen Ammoniakderivaten zukommenden Fähigkeit, Wasserstoff gegen Metall (bei Einwirkung von Metallhydraten) auszutauschen, als Säuren bezeichnet worden. Als Ausgangspunct für sie dient die bereits von Scheele entdeckte *Harnsäure* (Acid. uricum) $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$. Dieser Körper spielt, als eins der Hauptducte des thierischen Organismus, eine wichtige physiologische Rolle und findet sich, entweder in freiem Zustande oder in Form von Salzen, im Urin der Säugethiere, in den Excrementen der Vögel, Amphibien, Insecten, bildet auch zuweilen krankhafte Ablagerungen im menschlichen Körper, (podagriscche in den Gelenken, einige Harnsteine u. a.). Ungeachtet zahlreicher Forschungen über verschiedenartige Umwandlungsproducte der Harnsäure (Liebig und Wöhler, Schlieper u. a.) sind doch die chemischen Beziehungen der hierher gehörigen Substanzen erst in neuerer Zeit von Baeyer aufgeklärt worden. Obgleich auch

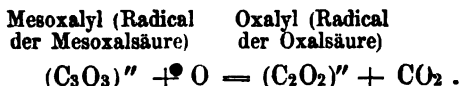
jetzt die chemische Structur vieler derselben noch ungenügend bestimmt ist, so sind doch die Einfachheit ihrer gegenseitigen Beziehungen und die Gesetze, nach denen ein Körper in den andern übergeht, zur Genüge erläutert*). Gewisse Harnsäurederivate (*Biureide*), wie auch die Harnsäure selbst, enthalten 4 Atome Stickstoff, und können überhaupt als Substitutionsproducte des Wasserstoffs durch das Radical CO und einige andere Säureradiale in dem noch unbekanntem Amin $C^{IV}(H_2N)_4 = CH_3N_4$ betrachtet werden; andere Harnstoffderivate (*Ureide*) enthalten nur zwei Atome Stickstoff und repräsentiren Harnstoff, in welchem ein Theil des Wasserstoffs ebenfalls durch ein Säureradical substituiert ist. Biureide können bei Einwirkung von Wasser oder einigen anderen Substanzen in Harnstoff und das entsprechende Ureid mit denselben Radicalen, die im Biureid enthalten waren, zerfallen. Lässt man die Natur dieser Radiale und ihr Vorhandensein im Molecul ausser Acht, und stellt in die Formel statt ihrer, der grösseren Einfachheit wegen, Wasserstoff, so lässt sich diese Umwandlung durch folgendes Schema veranschaulichen:



Zuweilen tritt mit dem Zerfallen des Biureids in Harnstoff und Ureid auch eine Umwandlung der substituierenden Radiale selbst ein. Umgekehrt kann auch, wie es scheint, in einigen Fällen aus zwei Ureidmoleculen ein Molecul Biureid entstehen. — Die in Ureiden und Biureiden anzutreffenden Radiale zerfallen überhaupt in zwei Categorien: zu der einen gehören Säuren mit drei Atomen Kohlenstoff, zur andern solche mit zwei Atomen Kohlenstoff im Molecul. Die Radiale der erstern Categorien können unter gewissen, hauptsächlich oxydirenden Einflüssen (ohne aus dem sie einschliessenden Molecul zu treten) in Radiale der zweiten Categorien übergehen.

*) Dieser Umstand gestattet, heutzutage die Harnstoffderivate nicht mehr als eine besondere Gruppe von Substanzen zu betrachten, sondern sie an einen rationelleren Platz (zu den Amidinen von höherem Substitutionsgrade) zu stellen. Einige von ihnen könnten freilich zu den Hydratamiden gezählt werden, doch würde hieraus die unbequeme Trennung der durch ihre Abstammung verwandten Körper hervorgehen.

wobei ein Atom Kohlenstoff, gewöhnlich in Form von CO_2 , austritt; z. B.:

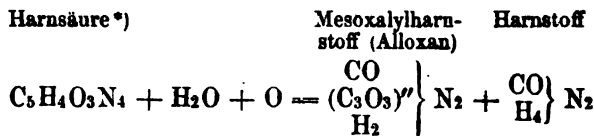


Ferner können gewöhnlich dieselben Radicale, ebenfalls im Innern des Moleculs (vgl. § 248), auch Reduction oder Oxydation erleiden. Durch Reduction kann auf diese Weise aus einem bestimmten Biureid oder Ureid ein neues Biureid oder Ureid mit gleichem Kohlenstoffgehalt entstehen, das aber mehr Wasserstoff oder weniger Sauerstoff enthält, oder endlich diese beiden Verhältnisse zugleich darbietet. Eine Oxydation bringt entgegengesetzte Uebergänge hervor. Auf ähnliche Weise können die Radicale auch anderen Umwandlungen unterliegen, z. B. Substitutionen eines Theils des Wasserstoffs durch Haloid, Wasserrest, Ammoniakrest oder durch die Gruppe NO_2 . Dieselben Radicale, da sie allgemein zweiatomig sind, bedingen wahrscheinlich die Fähigkeit vieler Ureide, Wasser zu binden, und hierdurch in saure Körper überzugehen. Diese letztere Umwandlung kann in allgemeiner Form folgendermassen gedacht werden: $\text{R}'' + \text{H}_2\text{O} = [\text{R}''(\text{HO})]' + \text{H}$; die beiden Affinitätseinheiten, die vordem im Molecul durch das zweiatomige Radical gesättigt waren, können nach dieser Umwandlung durch die einatomige Gruppe $[\text{R}''(\text{HO})]'$ und das Atom H gesättigt bleiben. Endlich können die Ureide zuweilen, unter Beihilfe der Bestandtheile des Wassers, in Harnstoff und diejenige Säure zerfallen, deren Radical den Wasserstoff des Harnstoffs vertrat. Diese Zersetzung entspricht der Umwandlung der Amide in Ammoniak und Säure, d. h. in ein Ammoniumsalz.

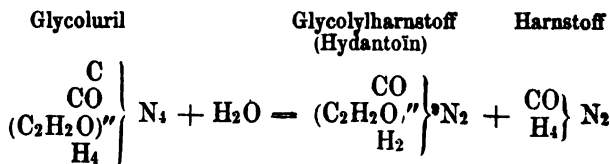
Auf die beschriebenen, ziemlich einfachen Beziehungen lassen sich fast alle Umwandlungen der Harnstoffderivate zurückführen. — Als Beispiele der verschiedenen Arten von Umwandlungen, die den Harnstoffderivaten eigen sind, können folgende (entweder durch empirische oder unvollkommene rationale Formeln ausgedrückte) Fälle dienen:

1. Zersetzung von Biureid in Ureid und Harnstoff, mit oder ohne Verwandlung:

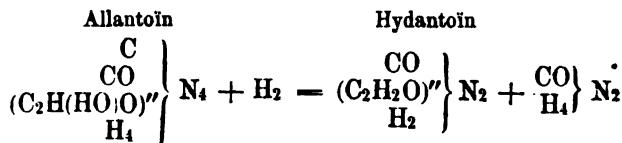
562 III. Verbindung. d. Kohlenstoffs mit tri- (u. penta-) valentem Stickstoff.



(bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure auf Bertholletsalz in der Kälte)

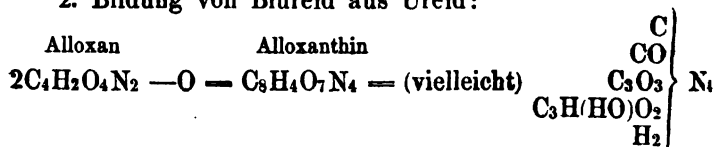


(beim Kochen der Lösung von Glycoluril mit Säuren).

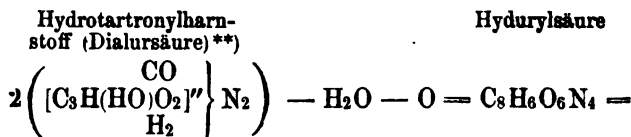


(bei Einwirkung von Jodwasserstoff).

2. Bildung von Biureid aus Ureid:



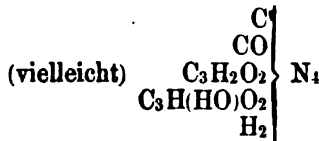
(bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Alloxanlösung in der Kälte, wobei sich Schwefel ausscheidet, oder von Zink auf eine Säure.)



*) Harnsäure repräsentirt möglicherweise ein Biureid, in welchem H₂ durch das Tartronsäureradical (C₃HO₂)'' substituirte ist: C₅H₄O₃N₄ = C₃HO₂'' $\left(\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{CO} \\ \text{H}_4 \end{array} \right) \text{N}_2$.

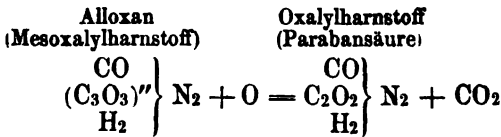
***) Hydrotartronyl oder Oxymalonyl (C₅H₂O₃)'' = (C₃HO₂)'' + (HO)' oder Malonyl = (C₃H₂O₂)'' - H + (HO)' (vgl. §§ 186 und 191).

3. Amide oder Ammoniakderivate der Oxykohlenwasserstoffradicale. 563

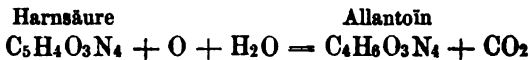


(beim Erwärmen von Dialursäure mit Glycerin.)

3. Der Uebergang von Körpern der Mesoxalgruppe (von solchen, die Säureradicalc mit 3 Atomen Kohlenstoff enthalten) zu Körpern der Oxalgruppe (die Säureradicalc mit 2 Atomen Kohlenstoff enthalten):

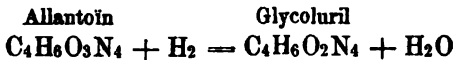


(bei mässigem Erwärmen von Alloxan mit Salpetersäure.)

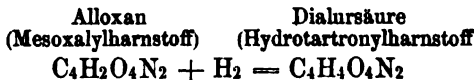


(beim Kochen von Harnsäure mit Wasser und Bleihyperoxyd.)

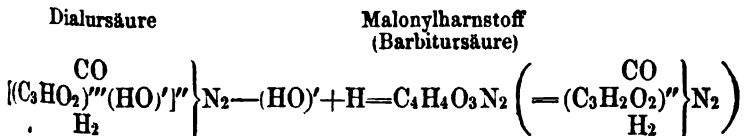
4. Umwandlung des Säureradicals durch Reduction im Innern des Molecöls:



(bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn, wobei (HO)' des im Allantoïn stehenden Oxyglycols [C₂H.(HO)O]'' durch H substituiert wird und sich Glycolyl [C₂H₂O]'' bildet.)

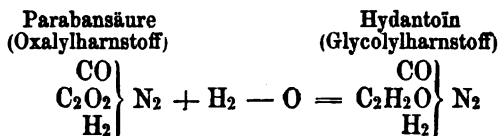


(beim Erwärmen von Alloxanlösung mit reducirenden Substanzen, wobei sich Mesoxalyl (C₃O₃)'' in Hydrotartronyl (Oxymalonyl) (C₂H₂O₃)'' verwandelt (vgl. im § 191 Umwandlung von Mesoxalsäure in Tartronsäure).)



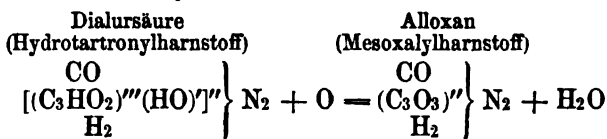
(diese Umwandlung ist nicht durch directe Reduction hervorgebracht, sondern indirect durch Substitution von Brom in der Dibrombarbitursäure, die z. B. beim Zerfallen von Hydurylsäure unter dem Einfluss von Brom erhalten wird, durch Wasserstoff.)

564 III. Verbindung. d. Kohlenstoffs mit tri- (u. penta-) valentem Stickstoff.

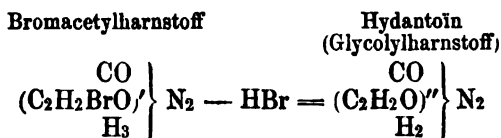


(diese Reaction ist noch nicht ausgeführt worden, sie ist jedoch ohne Zweifel ebensogut möglich, wie die Umwandlung der Oxalsäure in Glycolsäure).

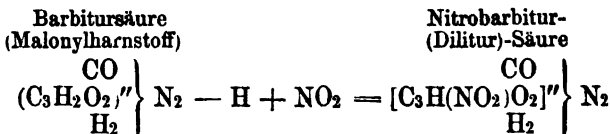
5. Eine der vorigen entgegengesetzte Umwandlung der Radicale durch Oxydation:



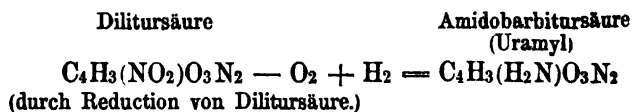
6. Umwandlung der Radicale durch Substitution und ähnliches:



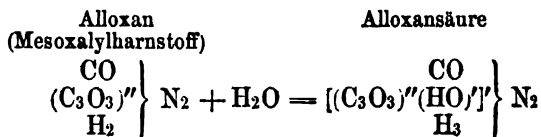
(diese Umwandlung geschieht bei Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharnstoff, welcher sich aus gebromtem Bromacetyl und Harnstoff bereiten lässt).



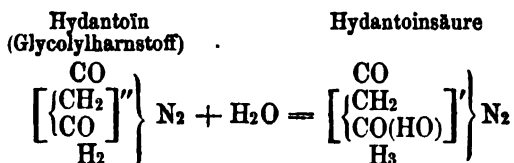
(durch directes Nitriren von Barbitursäure).



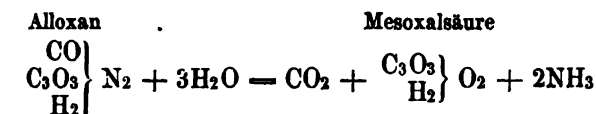
7. Bildung, durch Addition von Wasser, von Körpern, die einen sauren Wasserrest enthalten:



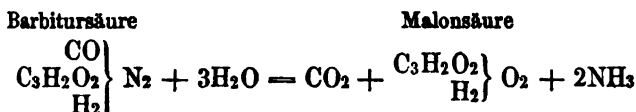
3. Amide oder Ammoniakderivate der Oxykohlenwasserstoffradicale. 565.



8. Zerfallen in Ammoniak und die Säure, deren Radical im Molecul enthalten war:

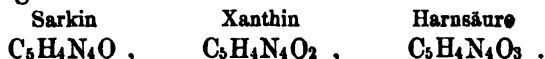


(beim Erwärmen von alloxansaurem Barium mit Wasser).

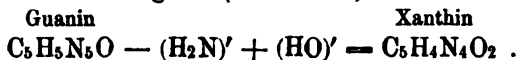


(beim Kochen von Barbitursäure mit einem Ueberschuss von Aetzkali).

Den Harnstoffderivaten nähern sich noch einige Substanzen, die theils in der Natur vorkommen, theils künstlich bereitet werden. Hierher gehören: *Hypoxanthin* oder *Sarkin*, *Xanthin* und *Guanin*, welche sämmtlich starre, schwer-lösliche Körper sind. Die ersten beiden, welche in verschiedenen Theilen höherer thierischer Organismen gefunden worden, unterscheiden sich von der Harnsäure und unter einander nur durch ihren Sauerstoffgehalt:



Sie stellen vielleicht Biureide vor, die weniger sauerstoffreiche Säureradical, als die Harnsäure, enthalten. — Guanin wird aus Guano gewonnen und erscheint als Substitutionsproduct eines Wasserstoffatoms im Sarkin oder eines Hydroxyls im Xanthin durch einen Ammoniakrest: der letzteren Anschauung entspricht sein Verhalten gegen Salpetersäure, bei deren Einwirkung es Xanthin giebt (Strecker):

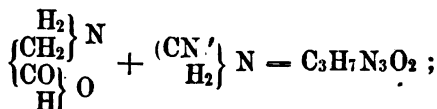


Andrerseits weist die Umwandlung des Guanins beim Oxydiren in Parabansäure und Guanidin (vgl. § 255) auf seine Verwandtschaft mit den Harnstoffderivaten hin:

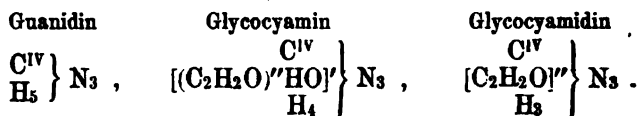
Parabansäure Guanidin



Zwei künstlich erhaltene (Strecker) und den Biureiden nahe stehende Körper, die aber 3 Atome Stickstoff enthalten sind *Glycoeyamin* und *Glycoeyamidin*. Das erstere bildet sich durch Vereinigung von Glycocoll (vgl. § 264) mit Cyanamid:

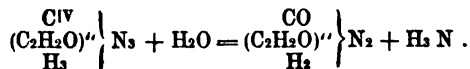


das zweite entsteht aus dem ersteren durch Wasserverlust bei Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff. Dieses ist eine Reaction, welche dem Uebergange des Alloxans in Alloxansäure gerade entgegengesetzt ist. Glycoeyamin und Glycoeyamidin können als Substitutionsproducte des Wasserstoffs im Guanidin durch Reste von Glycolsäuren betrachtet werden. Dann lassen sich ihre Beziehungen folgendermassen ausdrücken: *).



Ueberhaupt können alle erwähnten Substanzen sich mit starken Säuren verbinden, und mit Metallsalzen Niederschläge geben, indem sie einen Theil ihres Wasserstoffs gegen Metall vertauschen, oder Additionen eingehen und Körper vom Ammoniumtypus bilden.

*) Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Glycoeyamidin unter geeigneten Umständen in Glycolylharnstoff (Hydantoin) übergeführt werden kann (Neubauer):

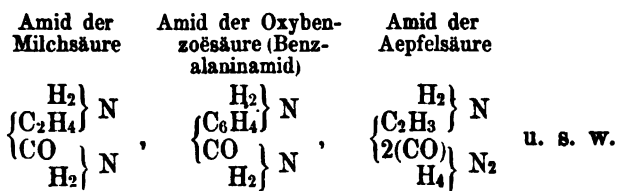


Da Hydantoin zu den Harnsäurederivaten gehört, so würde eine solche Umwandlung abermals die nahe Beziehung der in Rede stehenden Körper zu den genannten Derivaten bestätigen. — Das Vorhandensein einer solchen Beziehung erscheint auch ganz natürlich, wenn man sich die Beziehung von dem noch hypothetischen Amin $\left. \begin{array}{l} C^{IV} \\ (H_2)_4 \end{array} \right\} N_4$ einerseits zum Guanidin (s. § 255) und andererseits zu Harnsäurederivaten (s. § 260) vergegenwärtigt.

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Amin-Amide.

261. In den Aminen hängt der Ammoniakstickstoff direct mit hydrogenisirtem und in den Amiden mit oxydirtem Kohlenstoff zusammen. Demgemäss werden Säuren, die sowol Alkohol- als Säurewasserreste enthalten, bei vollkommener Substitution dieser Wasserreste durch Ammoniakreste, Amide von gemischtem Character *Aminamide* bilden. Solche sind z. B.:



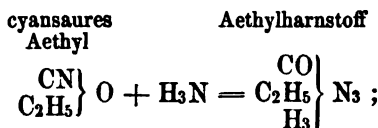
Von diesen Amiden sind bisher noch sehr wenige dargestellt worden; von den drei angeführten ist einstweilen nur das Benzalaninamid bekannt, welches bei der reducirenden Ein-

wirkung von Schwefelammonium auf Nitrobenzamid $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \\ \text{CO} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$ erhalten worden.

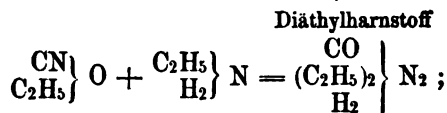
Ein gemischter Character kommt auch solchen Ammoniakderivaten zu, welche als Ammoniak erscheinen, in dem der Wasserstoff theils durch Alkohol-, theils durch Säureradicale substituirt ist. Diese Substanzen können offenbar sowohl nach der Natur der Radicale, als nach Complication des Molecöls ausserordentlich mannichfaltig sein, und in solchen Fällen, wo durch die Wirksamkeit mehratomiger Radicale die Reste mehrerer Amin- oder Amidmolecöle zu *einem* Molecül vereinigt werden, kann die Structur der entstandenen Körper äusserst verwickelt erscheinen, obgleich dieselbe im Grunde genommen denselben bestimmten einfachen Gesetzen, wie in einfacheren Ammoniakderivaten, unterliegt.

Aminamidderivate der letztern Art entstehen im Allgemeinen sehr leicht und in Folge der Verwandlungen, welche der Bildung von Aminen oder Amiden vollkommen analog sind, wenn zur Reaction statt Ammoniak substituirtes Ammoniak verwandt wird; z. B. Methylamin, Aethylamin, Diäthylamin geben mit zusammengesetzten Aethern oder Säurechloranhydriden *methylyrte*, *äthylirte* oder *diäthylirte Amide*, Anilin bil-

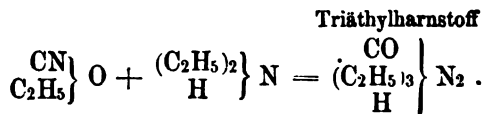
det *phenylirte Amide (Anilide)* u. s. w.; eben solche phenylirte Amide entstehen durch Wasserverlust aus Anilinsalzen u. s. w. Andererseits kann die Einwirkung von Alkoholhaloidanhydriden auf Amide ebenfalls zu Substitution einer grösseren oder geringeren Menge Wasserstoff der Amide durch Alkoholradicale führen. Endlich giebt es hier auch noch Fälle, die der Bildung von Harnstoff aus cyansaurem Ammonium entsprechen:



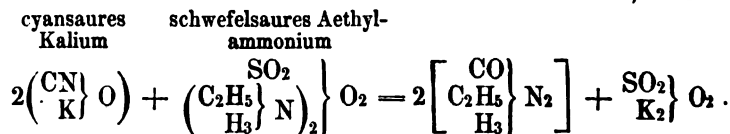
und



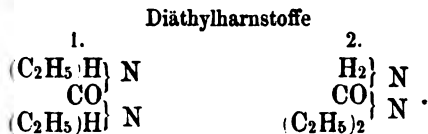
oder



Aethylharnstoff u. a. kann man auch aus einem cyansauren Salz und einem substituirtten Ammoniaksalz erhalten, z. B.:

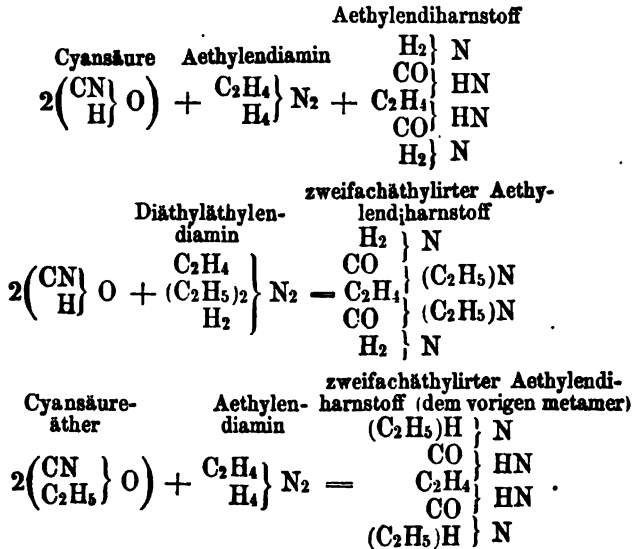


Durch eine ähnliche Zersetzung mit einem Diäthylammoniumsalz kann ein Diäthylharnstoff dargestellt werden, welcher mit dem oben erwähnten, aus cyansaurem Aethyl und Aethylamin entstehenden, nicht identisch, sondern nur metamer ist (Volhard). Diese Metamerie lässt sich leicht voraussehen und erklären, wenn man bedenkt, dass in dem einem Falle zwei Aethylatome, von denen jedes mit einem besondern Atom Stickstoff verbunden ist, in dem andern Falle zwei durch ein und dasselbe Stickstoffatom gebundene Aethylatome ins Molecül treten:

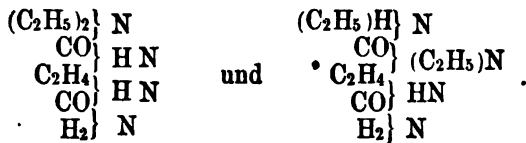


Es ist ganz natürlich und mit der Structur in vollkommener Uebereinstimmung, dass der erstere bei Einwirkung von Alkalien in das kohlen saure Salz und Aethylamin, der letztere in das kohlen saure Salz, Ammoniak und Diäthylamin zerfällt.

Substituirte und verdoppelte Harnstoffe (die Reste zweier Harnstoffmolecüle enthalten), welche bei Mitwirkung von Aethylendiamin erhalten werden, äussern ähnliche Metamerieverhältnisse, nur in complicirter Form (Volhard):



Mit Alkalien giebt der erste dieser äthylenhaltigen Harnstoffe Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiamin; der zweite Kohlensäure, Ammoniak und Diäthyläthylen-diamin; der dritte Kohlensäure, Aethylamin und Aethylendiamin. — Selbstverständlich müssen auch noch den beiden vorigen metamere zweifachäthylirte Aethylendiharnstoffe bestehen können, und zwar:



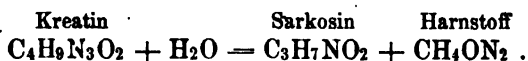
Beim Zerfallen unter dem Einflusse von Alkalien muss aus dem ersteren Ammoniak, Diäthylamin und Aethylendiamin, aus dem

letzteren Ammoniak, Aethylamin und Monoäthyläthylendiamin entstehen.

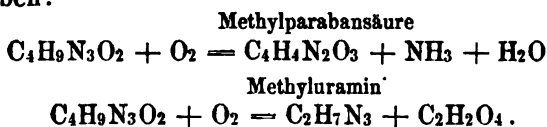
Merkwürdig ist, dass die Aether der Cyansäure, welche sich, wie oben gezeigt worden, mit secundären Aminen vereinigen, auf tertiäre Amine ohne Einfluss sind (Würtz, A. W. Hofmann). Dieser Umstand lässt sich wahrscheinlich durch folgende Betrachtungen (wobei Harnstoff als wahres Caramid $\text{CO}(\text{H}_2\text{N})_2$ angesehen wird) erklären: wenn ein cyansaure Aether und Ammoniak oder ein unvollkommen substituirtes Amin zu einem Harnstoff zusammentreten, so trennt sich der Stickstoff der Cyansäure, welcher durch Kohlenstoff und Sauerstoff gesättigt und mit keinem Wasserstoff verbunden war, theilweise vom Kohlenstoff ab und tritt in directen Zusammenhang mit dem Wasserstoff des Ammoniaks oder Amins; der Ammoniakwasserstoff, der zuvor mit *einem* Stickstoffatom vereinigt war, vertheilt sich nun also in dem sich bildenden Harnstoffe unter zwei Atome Stickstoff, und diese Neigung des Stickstoffs der Cyansäure zur Vereinigung mit Wasserstoff kann als Grund zur Bildung des neuen Molecüls dienen. Nimmt man aber ein tertiäres Amin, so ist in ihm, ausser dem an Kohlenstoff gebundenen, kein anderer Wasserstoff vorhanden, und der Stickstoff eines solchen Amins ist nur durch Kohlenstoffaffinität gesättigt, hier giebt es also keinen Wasserstoff, der zu dem Stickstoffatom des Cyans übertreten könnte, und es giebt keinen Grund dazu, dass dieses Stickstoffatom theilweise aufhören sollte auf das Kohlenstoffatom des Cyans zu wirken, um mit dem Kohlenstoff der im tertiären Amin enthaltenen Alkoholradicale in Wechselwirkung zu treten. Eine solche Vertheilungsweise der Affinitätswirkung müsste jedoch eintreten, wenn der cyansaure Aether mit einem *tertiären* Amin sich zu einem Harnstoffmolecül verbände.

Den Harnstoffderivaten und den ihnen nahe stehenden Körpern entsprechen auch einige substituirte Derivate, die Alkoholradicale statt eines Theils Ammoniakwasserstoff enthalten. So stellen die in den Muskeln, im Urin, im Gehirn vorkommenden Körper *Kreatin* und *Kreatinin*, aller Wahrscheinlichkeit nach, monomethylirtes Glycoeyamin und Glycoeyamidin (s. vorigen §), oder, was dasselbe ist, Guanidin vor, in welchem ausser dem durch Hydroglycolyl $[(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})(\text{HO})]'$ oder Glycolyl $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})''$ substituirten Wasserstoff noch ein Wasserstoffatom durch Methyl

vertreten ist.*) Kreatin und Kreatinin stehen in naher genetischer Beziehung zu einander: das dem Glycoeyamidin entsprechende Kreatinin entsteht aus dem Kreatin, welches dem Glycoeyamin entspricht, durch Verlust von einem Molecül Wasser (bei Einwirkung von Säuren) und wird durch Aufnahme von Wasser (bei Einwirkung von Alkalien) wieder in Kreatin verwandelt. Der empirischen Formel nach erscheinen das Kreatin und Kreatinin als Homologe von Glycoeyamin und Glycoeyamidin. Dass in Kreatin und Kreatinin Methyl enthalten ist, wird durch ihre Umwandlungen bewiesen: beim Kochen mit Barytwasser giebt Kreatin Harnstoff und *Sarkosin*, welches nichts anderes ist, als ein Substitutionsproduct eines Atoms Ammoniakwasserstoff im Glycocoll durch Methyl, und auch wirklich durch eine solche Substitution dargestellt werden kann.



Beim Oxydiren kann Kreatin entweder methylirte Parabansäure, oder Methyluramin (methylirtes Guanidin) und Oxalsäure geben:



Wird Kreatinin mit Aetzbaryt und Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so liefert es (Neubauer), unter Am-

*) Man kann auch, nach Kolbe, das Kreatin als Harnstoff und das Kreatinin als Cyanamid betrachten, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die

Gruppe $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right] \text{N}$ (*Sarkosinrest*, Sarkosin minus Hydroxyl) vertreten

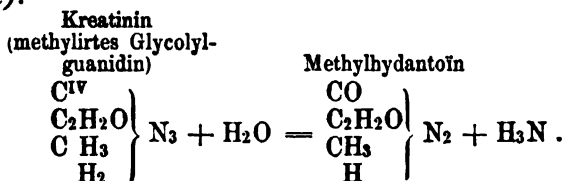
ist. Glycoeyamin und Glycoeyamidin müssen dann natürlich als Harnstoff und Cyanamid angesehen werden, in welchen das Wasserstoff-

atom durch die entsprechende nicht methylirte Gruppe $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right] \text{N}$ (*Gly-*

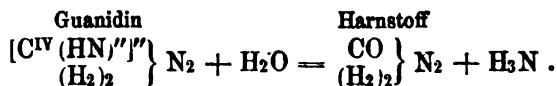
cocollrest oder *Amidoessigsturerest* $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{H}_2\text{N}) \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right\} - \text{HO}$, s. §. 264) substi-

tuirt ist. Einer der wesentlicheren Unterschiede dieser Anschauungsweise von der oben angeführten besteht darin, dass sie nicht, wie jene, eine directe Bindung aller drei Stickstoffatome im Molecül mit *einem* Kohlenstoffatome voraussetzt. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

moniakentwicklung, *methylirten Glycolylharnstoff (Methylhydantoïn)*:

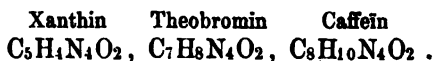


Diese Umwandlung zeigt wieder die nahen Beziehungen der in Rede stehenden Körper zu den Harnsäurederivaten und macht es wahrscheinlich, dass Glycoeyamidin auf eine ähnliche Weise in Glycolylharnstoff (Hydantoïn) und Guanidin in Harnstoff verwandelt werden können: *)



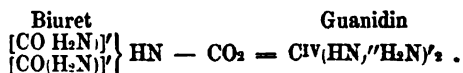
Kreatin und Kreatinin sind beide starr, krystallinisch und von schwach-alkalischen Eigenschaften. Für das letztere ist die Fähigkeit, mit Chlorzink eine besondere schwer lösliche Verbindung zu geben, charakteristisch.

Aehnliche substituirte Derivate sind auch *Theobromin*, welches sich im Cacao findet, und *Theïn* oder *Caffeïn*, das im Thee, Kaffee und auch einigen anderen Pflanzen angetroffen wird. Beide sind ihrer empirischen Formel nach dem Xanthin homolog:



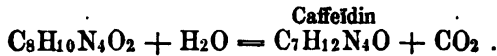
Caffeïn stellt eigentlich methylirtes Theobromin vor und kann wirklich durch Austausch von Wasserstoff gegen Methyl aus diesem letzteren erhalten werden (Strecke r). Theobromin enthält seinerseits ebenfalls Methyl, so dass im Caffeïn eigentlich 2CH₃ enthalten sind. Dieser Umstand wird dadurch bewiesen, dass aus Caffeïn, beim Oxydiren mit Chlor und Wasser,

*) Eine thatsächliche genetische Beziehung zwischen Harnstoff und Guanidin ist bekannt: beim Erhitzen von Biuret, welches selbst aus dem Harnstoff entstehen kann (s. § 259), im Chlorwasserstoffgas, wird Guanidin gebildet (Finckh):



(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

dimethylirtes Alloxanthin (Amalinsäure) und *dimethylirte Parabansäure (Cholestrophan)* entstehen können, von denen sich die letztere auch durch wirkliche Substitution von Wasserstoff in der Parabansäure (Strecker) bilden kann, wenn Jodmethyl auf parabansaures Silber (welches Ag_2 statt H_2 enthält und beim Behandeln einer Lösung von Parabansäure mit salpetersaurem Silber und einer geringen Menge Ammoniak entsteht) einwirkt. — Diese Umwandlungen beweisen auch die Beziehungen des Caffeins und Theobromins zu den Harnsäurederivaten. Ausserdem giebt es für Caffein noch eine Umwandlung, die an den Uebergang des Alloxans in Parabansäure erinnert:



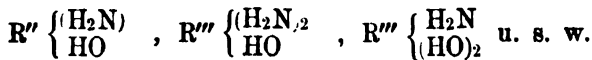
Seiner empirischen Formel nach könnte das Theobromin dimethylirtes Xanthin sein; dieses letztere ist jedoch wirklich bereitet worden und hat sich nur als dem Theobromin isomer herausgestellt (Strecker).

Vierte Gruppe.

Hydratamide.

Chemische Structur der Hydratamide im Allgemeinen.

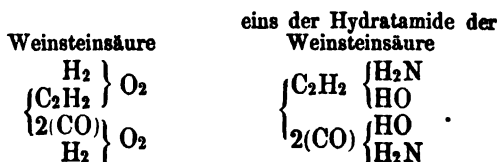
262. Ein jedes Hydratamidmolecul besteht überhaupt aus einem mehratomigen Säureradical, welches theils durch Ammoniakreste, theils durch Wasserreste gesättigt ist: z. B.



Die Radicale R'' , R''' können natürlich entweder einheitlich oder aus mehreren einfachen, durch Sauerstoff verbundenen Radicalen zusammengesetzt sein. — Ferner kann es für jedes Hydratamid, welches die Gruppen H_2N und HO enthält, entsprechende Derivate geben, in denen an Stelle eines Theils oder alles Hydrat- oder Ammoniakwasserstoffs neue Radicale getreten sind. Die letzteren können ihrerseits, wenn sie mehratomig sind, neue Wasser- oder Ammoniakreste mit sich führen,

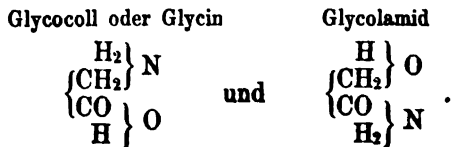
und somit die Complication des Molecüls mehr oder weniger vergrössern.

Da die Affinität mehratomiger Säureradiale entweder ausschliesslich oxydirtem, oder sowohl oxydirtem als hydrogenirtem Kohlenstoff zukommen kann, so erscheinen die in Hydratamiden vorkommenden Wasserreste, je nachdem sie mit diesen oder jenen Kohlenstoffatomen verbunden sind, entweder mit alkoholischem oder saurem Character begabt. Ebenso, und aus demselben Grunde, können die Ammoniakreste der Hydratamide dem Molecül sowohl einen Amid-, als einen Amincharacter verleihen. Bei genügend grosser Atomigkeit des Radicals können in den Hydratamiden natürlich Wasser- und Ammoniakreste von verschiedenen Characteren enthalten sein. So wird man z. B. aus der Weinsteinsäure (oder ihren Isomeren) wahrscheinlich ein Hydratamid bereiten können, in welchem alle erwähnten Charactere zusammentreten:



Das vieratomige Säureradical wäre hier verbunden: erstens mit einem Alkoholwasserrest, zweitens mit einem Säurewasserrest, drittens mit einem Amin-Ammoniakrest, und viertens mit einem Amid-Ammoniakrest. — Ferner könnten an Stelle des Wasserstoffs jedes dieser Reste verschiedene Gruppen treten und complicirtere Molecüle bilden.

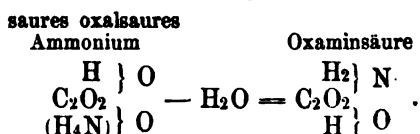
Der Umstand, dass die im Hydratamidmolecül enthaltenen Wasser- und Ammoniakreste von verschiedenem Character sein können, muss offenbar zu zahlreichen Isomeriefällen führen: Molecüle, die identische einheitliche Radicale und eine gleiche Anzahl Wasser- und Ammoniakreste enthalten, können doch sich dadurch unterscheiden, dass diese Reste verschieden grupirt sind; z. B.:



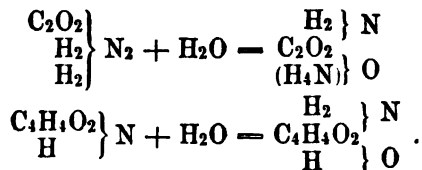
Aehnliche Isomeriefälle entsprechen vollkommen der Isomerie zwischen gebromtem Chloracetyl und gechlortem Bromacetyl (s. § 224) u. s. w.

Aminsäuren und deren substituirte Derivate.

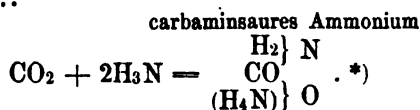
263. Eigentliche *Hydratamide* sind streng genommen solche Substanzen, in denen *ein* oder mehrere Ammoniakreste mit oxydirtem Kohlenstoff verbunden sind. Von ihnen werden diejenigen, welche aus vielbasischen Säuren entstanden und noch Säurewasserreste zurtückbehielten, allgemein *Aminsäuren* genannt. Zwischen Aminsäuren und sauren Ammoniaksalzen besteht dasselbe Verhältniss, wie zwischen neutralen Ammoniaksalzen und Amiden: unter Wasserverlust beim Erwärmen kann ein saures Ammoniaksalz in Aminsäure übergehen. Diesem Falle entspricht z. B. die Bildung von *Oxaminsäure*:



Aminsäuren (in Form von Salzen) können auch aus Amiden durch Addition von Wasser bei Einwirkung von Alkalien entstehen. So giebt Oxamid beim Kochen mit Wasser und Ammoniak oxaminsaures Ammoniak (Toussaint), und Succinimid, mit Barytwasser schwach erwärmt, bildet succinaminsaures Barium (Teuchert):



Durch Einwirkung eines Säureanhydrids auf trockenes Ammoniak kann ebenfalls das Ammoniaksalz der Aminsäure entstehen; z. B.:



*) Eine dieser vollkommen analoge Reaction findet statt zwischen Schwefelsäureanhydrid und trockenem Ammoniak.

Die beiden ersten der erwähnten Aminsäuren (Oxamin- und Succinaminsäure) sind krystallinische Körper; die dritte (Carbamin-)Säure ist in freiem Zustande unbekannt.

Wurde statt des Ammoniaksalzes ein Aminsalz oder statt des Ammoniaks ein Amin verwandt, so bilden sich die entsprechenden substituirten Derivate. So kann es z. B. *Aethyl-*

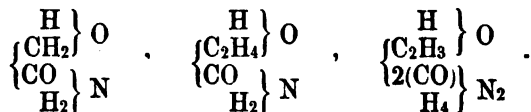
oxaminsäure $\begin{matrix} (C_2H_5)H \\ C_2O_2 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} (C_2H_5)H \\ C_2O_2 \\ H \end{matrix}} \right\} N$ O und *Diäthylloxaminsäure* $\begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ C_2O_2 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ C_2O_2 \\ H \end{matrix}} \right\} N$ O
geben.

Die erstere ist dem *oxaminsauren Aethyl (Oxametan)* $\begin{matrix} H_2 \\ C_2O_2 \\ (C_2H_5) \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H_2 \\ C_2O_2 \\ (C_2H_5) \end{matrix}} \right\} N$ O, und die zweite dem *äthylloxaminsauren Aethyl*

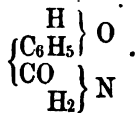
$\begin{matrix} (C_2H_5)H \\ C_2O_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} (C_2H_5)H \\ C_2O_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}} \right\} N$ O *metamer.* Aehnliche Verhältnisse müssen bestehen

zwischen *Methylloxaminsäure* und oxaminsaurem Methyl (*Oxamethylan*), zwischen den Carbaminsäuren mit substituirtem Ammoniakwasserstoff und den carbaminsauren Aethern, den sogenannten *Uretanen*.

264. Aus Säuren, die sowohl Säure- als Alkoholwasserreste enthalten, entstehen Hydratamide zweierlei Art. Solche, in denen nur Alkoholwasserreste zurückblieben, während sämtliche Säurewasserreste durch Ammoniakreste vertreten wurden, werden gewöhnlich schlechtweg Amide genannt. Zu diesen gehören z. B. das aus Glycol-, Milch- und Aepfelsäure entstehende sogenannte *Glycolamid, Lactamid, Malamid*:



Ausserdem gehören hierher die mit einander isomeren: *Oxybenzamid, Oxydracylamid* und *Oxysalicylamid* (fälschlich auch *Oxybenzamin-, Oxydracylamin- und Salicylaminsäure* genannt):

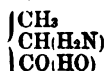


Alle diese Körper werden bei den für Amide gewöhnlichen Darstellungsweisen gewonnen und können Umwandlungen, die für Amide charakteristisch sind, unterliegen; so z. B. geben sie bei Einwirkung von Alkalien, unter Ausscheidung von Ammoniak, das Salz der Säure. Natürlich können sie ausserdem auch solche Reactionen eingehen, die durch die Anwesenheit der Alkoholwasserreste im Molecul bedingt werden.

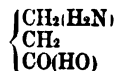
Hydratamide anderer Art, die den ersteren isomer sind, aber nur Säurewasserreste enthalten, werden *Amidosäuren* genannt. Als Beispiele der einfacheren unter ihnen mögen dienen: *Amidoessigsäure* (*Glycoll*, *Glycin*, *Leinzucker*), *Amidopropionsäure* (*Alanin*),*) *Amidovaleriansäure* (*Butalanin*), *Amido-*

*) Es müssen natürlich zwei isomere Amidopropionsäuren existiren:

Alanin der Gährungsmilchsäure oder eigentlich sogenanntes *Alanin*



Alanin der Paramilchsäure



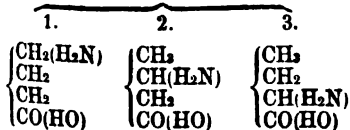
Die zweite dieser Substanzen ist so gut wie unbekannt. Nach der Angabe von H. L. Buff soll dieselbe bei der Einwirkung von nascirendem

Wasserstoff auf Cyanessigsäure entstehen können $\left(\begin{cases} \text{CH}_2(\text{CN}) \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{cases} + \text{H}_2 = \right.$

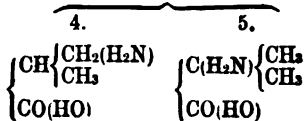
$\left. \begin{cases} \text{CH}_2(\text{H}_2\text{N}) \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{cases} \right)$ und durch Salpetrigsäure sich in Paramilchsäure überführen lassen. Dieselbe Substanz glaubt Schultze durch längere Einwirkung von concentrirtem Barytwasser auf Caffein erhalten zu haben.

Für complicirtere Amidosäuren sind, wie leicht einzusehen ist, mehrere Isomeriefälle möglich. Es müssen z. B. nicht weniger als fünf isomere Amidobuttersäuren bestehen können und zwar:

der Buttersäure
entsprechende

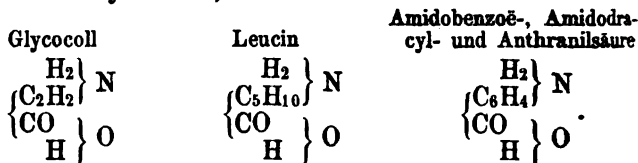


der Isobuttersäure
entsprechende

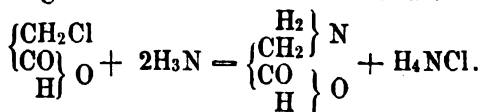


Die chemische Structur der gegenwärtig bekannten complicirteren Amidosäuren ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Man kann jedoch vermuthen, dass dem Butalanin und dem Leucin, welche mit den aus Gährungsbutyl- und Gährungsamylalkohol entstehenden Aldehyden synthetisch bereitet werden, folgende Structurformeln zukommen (vgl. §§ 135 u. 136):

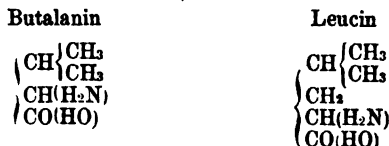
capronsäure (Leucin, Aposepedin), Amidobenzoësäure (Benzaminsäure, Benzalanin), Amidodracylsäure, Anthranilsäure u. s. w. Die drei letzteren der genannten Körper sind mit einander isomer; nach der Stellung des Ammoniakrestes im Molecül entspricht Amidobenzoësäure der Oxybenzoësäure, Amidodracylsäure der Paraoxybenzoë- (Oxydracyl-)säure, und die Anthranilsäure der Salicylsäure.*)



Ausser der bemerkenswerthen synthetischen Darstellung aus den Aldehyden (vgl. §§ 179 und 220) giebt es für die gesättigten Amidosäuren noch andere Bildungsweisen durch reine Reactionen, z. B. durch doppelte Zersetzung der einfachgechlorten oder -gebromten Säure mit Ammoniak:

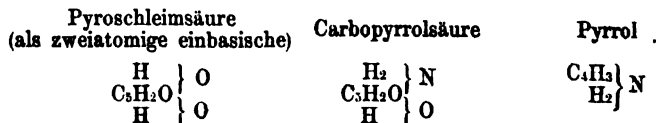


Ausserdem können die Glycine aus complicirten stickstoffhaltigen Substanzen animalischen Ursprungs entstehen; so bildet sich z. B. Glycocoll aus Leim bei anhaltendem Erwärmen dieses letzteren mit Säuren oder Alkalien, und Leucin kann



(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

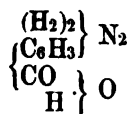
*) Zu den Amidosäuren ist, wie es scheint, auch die sogenannte *Carbopyrrolsäure* zu rechnen, welche sich der Pyroschleimsäure (wenn diese zweiatomig ist) anschliesst und, durch Verlust von Kohlensäure, die alkalische Substanz *Pyrröl* geben kann:



(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

auf ähnliche Weise aus Horn entstehen u. s. w. In verschiedenen Organen finden sich diese Substanzen (besonders die letztere) fertig vor.

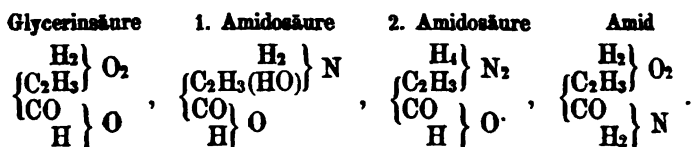
Aromatische Amidosäuren können durch Reduction der entsprechenden Nitrosäuren erhalten werden. Diese Reduction geschieht im Allgemeinen unter denselben Bedingungen, unter denen z. B. Anilin aus Nitrobenzol entsteht. Aus Dinitrosäuren können auf demselben Wege auch Diamidosäuren, z. B. eine Diamidobenzoësäure:



erhalten werden.

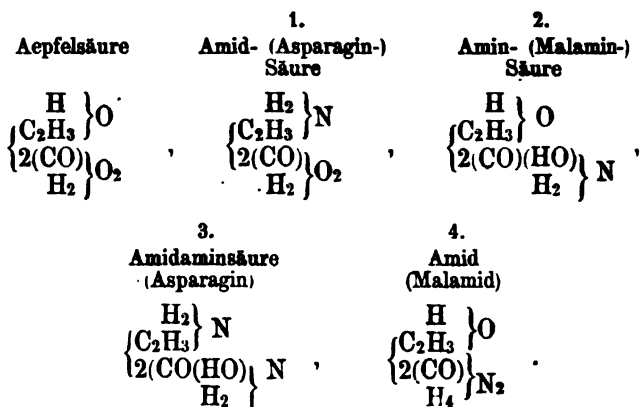
Die gesättigten, sowie die aromatischen Glycine sind starre, krystallinische, in Wasser lösliche Substanzen. Sie haben allgemein einen stüsslichen Geschmack. Da in ihnen ein Ammoniakrest mit Amincharacter und ein Säurewasserrest enthalten ist, verhalten sich die Glycine der chemischen Structur ihres Molecüls gemäss zu Säuren wie Alkalien und zu Alkalien wie Säuren. Mit den ersteren treten sie, ähnlich dem Ammoniak und den Amidn, in directe Vereinigung, mit den letzteren geben sie Salze, indem sie Wasserstoff gegen Metall austauschen. Die Glycine vereinigen sich auch mit Metallsalzen, wobei Salze vom Typus der Ammoniumverbindungen entstehen. Die allgemeinen chemischen Umwandlungen der Glycine sind ziemlich regelmässig: mit Salpetrigsäure und Wasser geben sie alle entsprechende zweiatomige einbasische Säuren (s. §§ 179 und 182); bei raschem Erwärmen der Glycine für sich, oder beim Erwärmen derselben mit Alkalien, entstehen Amine: aus Glycocoll bildet sich Methylamin, aus Alanin Aethylamin, aus Anthranilsäure Anilin (vgl. § 254). Durch schwaches Oxydiren erhält man aus den Glycinen (mit Ausnahme des Glycocolls) die ein Atom Kohlenstoff weniger enthaltenden Aldehyde.

Für Säuren mit einer grösseren Anzahl von Wasserresten, unter denen sich auch Alkoholwasserreste finden, wird natürlich die Existenz von Hydratamiden mit complicirteren Formen und in grösserer Anzahl möglich. Der dreiatomigen einbasischen Glycerinsäure müssen z. B. zwei Amidosäuren und ein Amid entsprechen:



Die Säure mit *einem* Ammoniakrest (die erste) ist, wie es scheint, unter dem Namen *Serin*, als Product einer besonderen Behandlung der Seide, erhalten worden. In der That giebt Serin bei Einwirkung von Salpetrigsäure Glycerinsäure (Cramer).

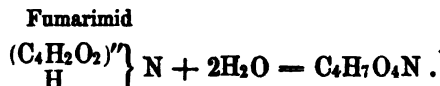
Für die dreiatomige zweibasische Aepfelsäure besteht ebenfalls eine entsprechende Reihe folgender Hydratamide:



Malaminsäure und *Malamid* werden durch Reactionen erhalten, welche vollkommen denjenigen entsprechen, die überhaupt Amidinen ihren Ursprung verleihen: sie beide entstehen entweder durch Wasserverlust, das erste aus der Säure, das zweite aus dem neutralen äpfelsauren Ammoniaksalz, oder bei Einwirkung von Ammoniak auf äpfelsaures Aethyl. Im letzteren Falle bildet sich Malamid, wenn die Reaction in alkoholischer Lösung vor sich geht, und malaminsaures Aethyl, wenn man auf den Aepfelsäureäther trocknes Ammoniak einwirken lässt.

Asparagin findet sich fertig in jungen Schösslingen verschiedener Pflanzen (der Spargel, Bohnen, Erbsen u. a.), und Asparaginsäure (die optisch-wirksame Varietät) entsteht aus demselben unter dem Einfluss von Alkalien. Eine andere (auf polarisirten Lichtstrahl nicht wirkende) Varietät der As-

paraginsäure ist durch Addition von Wasser zu *Fumarimid* bereitet worden (s. § 268).



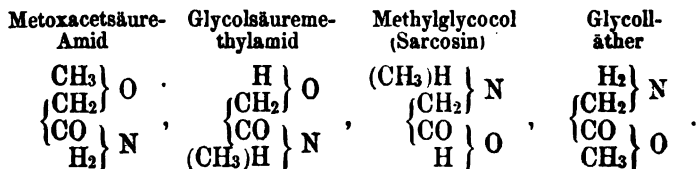
Die Umwandlung des Asparagins in Asparaginsäure entspricht vollkommen der Umwandlung der Amide im Allgemeinen; sie ist auf Ausscheidung des (mit oxydirtem Kohlenstoff verbundenen) Amid-Ammoniakrestes und auf Substitution desselben durch einen Wasserrest basirt. Ebenso entspricht den allgemeinen Umwandlungsgesetzen der Uebergang des Asparagins und der Varietäten der Asparaginsäure in Aepfelsäure, bei Einwirkung von Salpetrigsäure. Die optisch-unwirksame Varietät der Asparaginsäure giebt hierbei unwirksame Aepfelsäure (vgl. § 191).

Die hier angeführten, den bekannteren dieser Substanzen entlehnten Beispiele weisen genugsam darauf hin, dass die allgemeinen Gesetze auch bei den Ammoniakderivaten solcher Säuren, deren Atomigkeit grösser als zwei ist, Geltung haben. Offenbar wächst mit der Zunahme der Atomigkeit und Basicität der Säuren (z. B. für Weinstein-, Citronen- und andere Säuren) auch die Zahl der möglichen Ammoniakderivate.

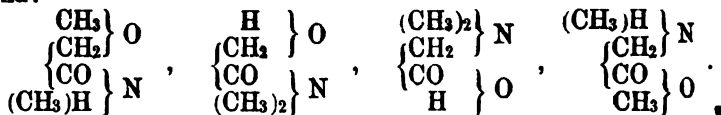
Substituirte Derivate der Amidsäuren.

265. Eine Substitution des Ammoniak- oder Hydratwasserstoffs in den Amidsäuren oder in den sogenannten, Alkoholwasserreste enthaltenden Amiden durch verschiedene Gruppen, giebt zahllosen neuen Derivaten ihren Ursprung. Für jeden einatomigen Ammoniakrest ($\text{H}_2\text{N}'$) kann es zwei Substitutionsfälle geben, es können entweder *ein* oder beide Wasserstoffatome substituirt werden; ferner müssen sich die Substitutionsfälle unterscheiden, je nachdem die Substitution in den mit oxydirtem, oder in den mit hydrogenisirtem Kohlenstoff verbundenen Ammoniak- oder Wasserresten vor sich geht. Alles dieses muss selbstverständlich eine ungemein grosse Mannichfaltigkeit der sich bildenden Substanzen und zahlreiche Isomeriefälle unter diesen zur Folge haben. Aus Glycocoll und Glycolamid können z. B., wenn in ihnen entweder Ammoniak- oder Hy-

dratwasserstoff substituiert wird, folgende mit einander isomere oder metamere monomethylirte Derivate entstehen:



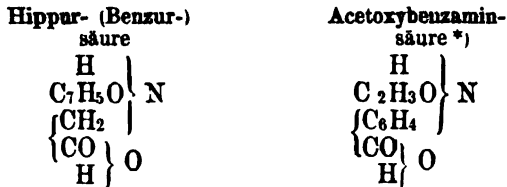
Substituiert man durch Aethyl, statt durch Methyl, so erhält man eben solche Fälle, die nicht nur mit einander, sondern auch noch mit folgenden dimethylirten Derivaten metamere sind:



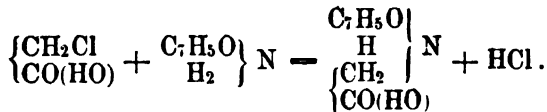
Aehnliche Substanzen werden überhaupt leicht durch entsprechende Reactionen erhalten; einige von ihnen entstehen, wenn statt Ammoniak Methylamin oder Dimethylamin angewandt wird, andere durch doppelte Zersetzungen des nicht substituirten Hydratamids oder dessen Metallderivats mit CH_3J u. a. — Sarcosin (vgl. § 261) z. B. ist bei Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure erhalten worden (Volhard). — Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die aromatischen Substanzen; z. B. *Tyrosin*, welches bei Einwirkung von geschmolzenem Aetzkali auf Käsestoff und andere dem ähnliche Substanzen erhalten worden (Liebig) und sich zuweilen auch in einigen thierischen Organismen vorfindet, ist wahrscheinlich eins der äthylirten Derivate der Amidodracylsäure.

Es ist einleuchtend, dass die den erwähnten entsprechenden substituirten Derivate auch Säureradicale statt Alkoholradicale oder beide Arten von Radicalen zugleich enthalten können, und dass es für sie ebenfalls Metameriefälle geben muss. Von solchen Derivaten sind näher bekannt die sogenannte *Hippursäure* und die ihr entsprechenden *Tolur-*, *Cuminur-* und andere Säuren. Alle diese Körper repräsentiren Glycocol, in welchem an Stelle eines Atoms Ammoniakwasserstoff das Radical einer einbasischen aromatischen Säure getreten ist. In der Hippursäure ist es das Radical Benzoyl. Ein der Hippursäure metamerer Körper, die *Acetoxybenzaminsäure* (Foster),

stellt einen, so zu sagen, umgekehrten Fall vor; sie ist Benzalanin (Benzaminsäure, Amidobenzoësäure), in welchem an Stelle eines Atoms Ammoniakwasserstoff das Radical der Essigsäure getreten ist:



Hippursäure findet sich vorzüglich im Urin der Kräutereßer und überhaupt im Urin, wenn zuvor Benzoësäure eingenommen worden. Auf ähnliche Weise scheiden sich auch Toluyl- und Cuminsäure nach ihrem Durchgang durch den Organismus mit dem Urin als Tolu- und Cuminursäure aus. Künstlich kann Hippursäure durch Erhitzen von Monochloressigsäure mit Benzamid erhalten werden (Jazukowitsch):



Die Umwandlungen der Hippursäure bieten ein gutes Beispiel der verschiedenen Richtungen, nach denen ein Molecul in Folge verschiedener auf dasselbe wirkender Einflüsse angegriffen werden kann. Durch Säuren wird die Hippursäure, unter Beihilfe von Wasserelementen, in Benzoësäure und Glycocol zersetzt; ähnlich wirken auf sie auch Alkalien; Salpe-

trigsäure giebt mit ihr Benzoglycolsäure $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right\} \text{O}$; beim

Erwärmen mit Bleihydroxyd und Wasser bildet die Hippursäure Benzamid, indem die Glycolylgruppe im Molecul durch Oxydation zerstört wird. Durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure kann die Hippursäure gechlort oder nitriert werden, und diese Substitution geschieht im Phenyl des Benzoyls welches, wie bekannt, überhaupt leicht seinen Wasserstoff ver-

*) Selbstverständlich muss es auch noch mindestens zwei Isomere der Acetoxybenzaminsäure geben: *Acetoxydracylaminsäure* und *Acetoxyanthranilsäure*.
(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

tausch. Von *Nitrohippursäure* kann man ferner durch Reduc-tion zu dem complicirteren Hydratamid, der *Amidohippursäure*, übergehen.

Acetoxybenzaminsäure kann durch Erwärmen von Benz-lanin mit concentrirter Essigsäure erhalten werden.

Statt des aromatischen Radicals kann in ähnlichen Verbind-ungen natürlich auch das Radical einer gesättigten Säure vor-

kommen. Eine solche ist die *Acetursäure* $\left. \begin{array}{l} (C_2H_5O)H \\ \{CH_2\} \\ \{CO\} \\ H \end{array} \right\} N$, die

bei Einwirkung von Chloracetyl auf das Silberderivat des Gly-cocolls erhalten wird (Kraut und Hartmann).

Salicyl- und Anissäure können ihrerseits beim Durchgang durch den Organismus eine Umwandlung in die complicirteren Formen der *Salicylur-* und *Anisursäure* erleiden. In der That entsprechen diese Substanzen der Hippursäure, doch ist statt des einfachen aromatischen Radicals in der ersteren die Hy-

dratgruppe $\left[\begin{array}{l} C_6H_4(HO) \\ \{CO\} \end{array} \right]'$, und in der zweiten die nicht ein-heitliche Gruppe $\left[\begin{array}{l} CH_3 \\ \{C_6H_4\} \\ \{CO\} \end{array} \right] O'$ enthalten, welche Salicyl- und

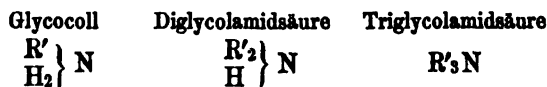
Anissäure ohne Säurewasserrest vorstellen. Ueberdies ist in den beiden angeführten Formeln die Gruppe C_6H_4'' nicht die-selbe, da Anissäure nicht der Salicyl-, sondern der Paraoxy-benzoësäure entspricht (s. § 246).

Alle ... ursäuren krystallisiren gut und können ohne Zer-setzung nicht verflüchtigt werden.

An diese Säuren schliessen sich nach ihrer Fähigkeit, unter Mitwirkung der Elemente des Wassers zu zerfallen und hierdurch Glycocoll und eine Säure zu bilden, Säuren von be-deutender Complication an: *Glycocholsäure* $C_{26}H_{43}NO_6$ und *Hyoglycocholsäure* $C_{27}H_{43}NO_6$. Beide finden sich als Natron-salze in der Galle; die erstere hauptsächlich in der Ochsen-galle, die letztere in der des Schweines. Beim erwähnten Zer-fallen entsteht, ausser Glycocoll, aus der ersteren *Cholsture* $C_{24}H_{40}O_5$ und aus der letzteren *Hyocholsäure* $C_{25}H_{40}O_4$ (vgl. § 248).

Als Beispiel noch complicirterer Hydratamide, die aber, bezüglich ihrer Structur, denselben einfachen Gesetzen unter-

worfen sind, mögen *Diglycolamid-* und *Triglycolamidsäure* (Heintz) dienen, welche Producte der Einwirkung der Monochloressigsäure auf Ammoniak sind und bei dieser Reaction neben Glycocoll entstehen. Betrachtet man Glycocoll als primäres Amid, so erscheinen die beiden genannten Säuren als secundäres und tertiäres Amid:



wo $\text{R}' = \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right] \text{O}$ ist. Hieraus leuchtet ein, dass Digly-

colamidsäure zweibasisch, Triglycolamidsäure dreibasisch sein muss. Die erstere kann sich, ähnlich dem Glycocoll noch mit Säuren vereinigen: in der letzteren ist diese Fähigkeit, wahrscheinlich durch den verhältnissmässig grossen Sauerstoffgehalt, geschwächt.*)

*) Dass in der Diglycolamid- und Triglycolamidsäure die Gruppen $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right]' = \text{R}'$ durch das Stickstoffatom zusammengehalten werden, leuchtet auch dadurch ein, dass bei der Einwirkung von Aethylamin auf Monochloressigsäure, neben dem Aethylglycocoll $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{R}' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ nur noch die Aethyldiglycolamidsäure $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{R}'_2 \end{array} \right\} \text{N}$ entsteht, während das Diäthylamin mit Chloressigsäure nur Diäthylglycocoll allein $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{R} \end{array} \right)_2 \text{N}$ liefert (Heintz).

Als Beispiel eines bedeutenden Anhäufens der Ammoniakreste im Molecul mag hier zugleich die Existenz von *Triglycolamidsäuretriamid* $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO}(\text{H}_2\text{N}) \end{array} \right]'_3 \text{N} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$ erwähnt werden. Diesen Körper erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Triglycolamidsäureäther $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \text{O}_3 \text{N}$, welcher selbst durch Erhitzen von Silbersalz dieser Säure mit Jodäthyl bereitet werden kann (Heintz).

Es ist ferner die Verwandlung von Interesse, welche die Diglycolamidsäure unter Einwirkung von Salpetrigsäure erleidet. Hierbei entsteht eine als *Nitrosodiglycolamidsäure* bezeichnete Substanz, welche als Diglycolamidsäure angesehen werden kann, in der ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe (NO) vertreten ist (Heintz). Diese Verwandlungsweise könnte möglicher Weise den secundären Ammoniakderivaten (zu denen die Diglycolamidsäure gehört) im Allgemeinen eigen sein; wenigstens wird bei

Einen interessanten Metameriefall mit der Diglycolamid-säure bietet die Diglycolaminsäure, deren Existenz vollkommen einem a priori gefolgerten Schluss entspricht. Diese Säure stellt ein primäres Ammoniakderivat einer der Diglycol-säuren vor (vgl. §§ 44 und 243), d. h. ist $R'H_2N$, worin $R' = \left[\left(\begin{array}{l} C_2H_2O \\ C_2H_2O \end{array} \right) O \right]'' HO$ ist.

Thioderivate der hydroxyhaltigen Ammoniakderivate.

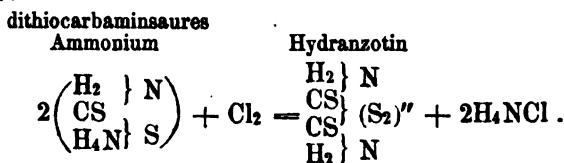
266. Die verschiedenen Ammoniakderivate, die statt eines Theils oder alles Sauerstoffs Schwefel enthalten, sind verhältnismässig wenig erforscht. Als Beispiel mögen die Thiocarbamidverbindungen dienen, die sich zum Schwefelkohlenstoff ebenso verhalten, wie die ihnen entsprechenden Säuren zur Kohlensäure. Thioharnstoff (Thiocarbamid) ist einstweilen noch nicht bekannt. Während cyansaures Ammonium unbeständig ist und stets strebt sich in Harnstoff umzusetzen (vgl. § 259), bietet das ihm entsprechende Thiosalz, Rhodanammonium oder Schwefelcyanammonium $\left. \begin{array}{l} CN \\ H_4N \end{array} \right\} S$, ein Molecul von beständiger Structur. Es sind jedoch substituirte Derivate des Thioharnstoffs bekannt, z. B. das Phenylderivat *Phenylthiocarbamid* (*Thiocarbanilid*), das Allylderivat *Allylthiocarbamid* (*Thio-sinnamin*), die sich, ähnlich den substituirten Harnstoffen (s. § 261), bei Einwirkung von Ammoniak auf die Analoga der cyansauren Aether, Schwefelcyanphenyl $\left. \begin{array}{l} CN \\ C_6H_5 \end{array} \right\} S$ und Schwefelcyanallyl (flüchtiges Senföl) $\left. \begin{array}{l} CN \\ C_3H_5 \end{array} \right\} S$, bilden.

Andere Thiocarbonyl (CS)'' enthaltende Verbindungen entsprechen mehr oder weniger den sauerstoffhaltigen: bei Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff entsteht *dithiocarbaminsaures Ammonium*, aus welchem die *Dithiocarbaminsäure* selbst als gelbes, leicht zersetzliches Oel dargestellt werden kann. Chlor, wenn es auf dithiocarbaminsaures Ammonium einwirkt, ähnlich wie Jod auf Mercaptide, entzieht ihnen das Ammonium und veranlasst die Bildung einer beson-

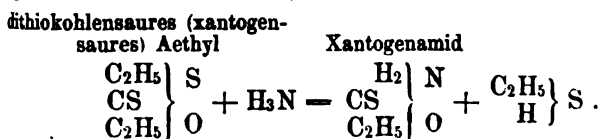
der Einwirkung von Salpetrigsäure auf Diäthylamin in einer ganz entsprechenden Weise das sogenannte *Nitrosodiäthylin* (Geuther) erhalten.

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

deren weissen pulverig-krystallinischen Dithioverbindung, *Hydranzotin*:

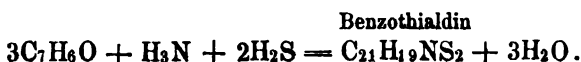
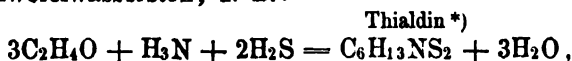


Auf das Vorhandensein der Gruppe $(\text{S}_2)''$ im Hydranzotin weist seine Fähigkeit, leicht freien Schwefel auszuschcheiden, hin. — Bei Einwirkung von Ammoniak auf zusammengesetzte Aether der Dithiokohlensäure (vgl. § 286) entstehen Körper, die einerseits als zusammengesetzte Aether der Thiocarbaminsäure, andererseits als Amide der Aethyldithiokohlensäuren angesehen werden können; z. B.:

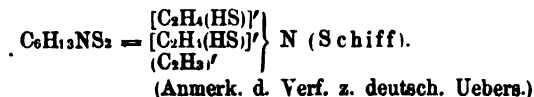


Zu den Thioderivaten der Hydratamide gehört wahrscheinlich auch *Cystin* $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{SN}$, welches zuweilen im Urin und in Harnblasensteinen des Menschen angetroffen wird, und Serin (Amidoglycerinsäure, s. § 264) vorzustellen scheint, in welchem ein Atom Schwefel statt eines Atoms Sauerstoff enthalten ist.

Hierher gehören wahrscheinlich ferner die krystallinischen Körper *Thialdin*, *Oenanthothialdin*, *Benzothialdin*, *Acrothialdin*, *Carbothialdin* und *Carbothiacetonin*. Die Thialdine entstehen aus den Aldehyden bei Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff; z. B.:



*) Die Thialdine stellen vielleicht Thioderivate der tertiären Hydratamine vor, und namentlich Thialdin wäre z. B.



Von den zwei letztgenannten Substanzen bildet sich die erstere aus Aldehydammoniak unter dem Einfluss von Schwefelkohlenstoff:



während Carbothiacetonin aus Aceton bei Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff erhalten wird:



Fünfte Gruppe.

Imide und Nitrile.

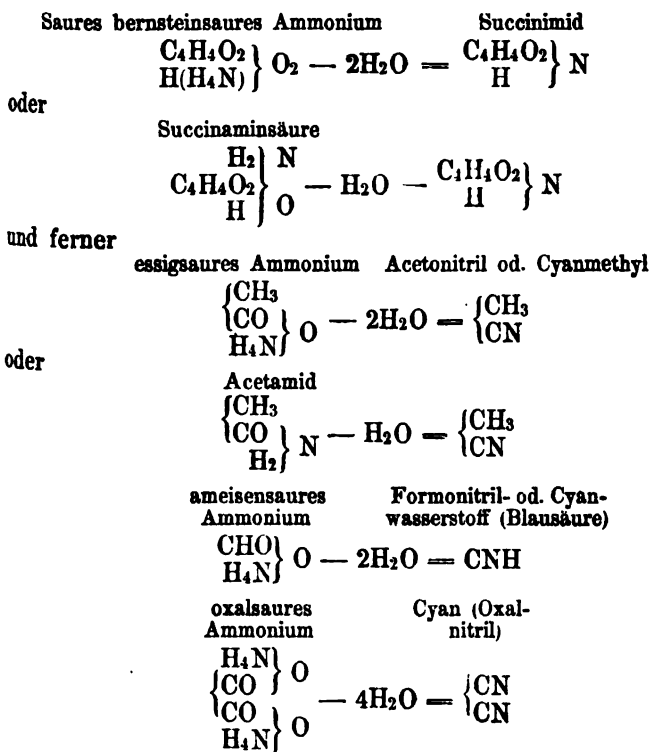
Allgemeine Beziehungen der Imide und Nitrile.

267. Unter *Imiden* versteht man Körper, welche Verbindungen zweiatomiger Säureradiale mit dem zweiatomigen Ammoniakrest (HN)'' sind, und *Nitrile* werden solche von Amiden durch Wasserverlust ableitbare Körper genannt, die weder Sauerstoff noch Ammoniakwasserstoff enthalten, und folglich Verbindungen vom Kohlenwasserstoffrest des Säureradicals (von Säureradical, das seinen Sauerstoff verloren hat) mit Stickstoff vorstellen. — Da die Affinität, mit welcher Säureradiale wirken, dem Kohlenstoff der Gruppe CO zukommt, so muss natürlich, wenn der Sauerstoff des Säureradicals ausgeschieden wird, gerade das oxydirt gewesene Kohlenstoffatom mit der Stickstoffaffinität in Wechselwirkung treten. Offenbar bildet sich hier die Gruppe (CN)', d. h. Cyan; ein Nitril erscheint somit als Cyanverbindung derjenigen Kohlenwasserstoffgruppe, die im Säureradical mit der Gruppe CO verbunden war, und zwar eine Cyanverbindung, in welcher der Kohlenstoff von Cyan mit dem Kohlenstoff der Kohlenwasserstoffgruppe *direct* zusammenhängt.*) Vom rein theoretischen Standpunkte aus betrachtet.

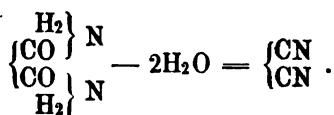
*) In Betreff der neuerdings entdeckten, mit Nitrilen metameren Cyanverbindungen siehe weiter unten in der folgenden Gruppe.

sind jedoch auch solche Fälle denkbar, wo das Nitril nicht unbedingt Cyan enthalten muss; ein solcher Fall träte z. B. dann ein, wenn das Sauerstoffatom des zur Bildung des Nitrils dienenden Säureradicals nicht mit einem, sondern mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden gewesen war.

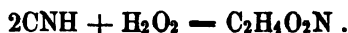
Imide sowohl wie Nitrile stehen, ähnlich den Amid- und Aminsäuren, in einem bestimmten Verhältniss zu den Ammoniaksalzen der Säuren. Die ersteren stellen das saure Salz vor, welches doppelt so viel Wasser wie bei Bildung der Aminsäure verlor, oder, was dasselbe ist, sie stellen Aminsäure vor, aus der sich ein Wasserrest und ein Theil des Ammoniakwasserstoffs in Form von Wasser ausgeschieden haben. Die Nitrile erscheinen ihrerseits als neutrale Ammoniaksalze, die doppelt so viel Wasser, als zur Bildung des Amids erforderlich wäre, ausgeschieden haben, oder sie erscheinen als Amide, die Wasser verloren haben.



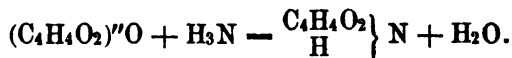
Oxamid



Eine solche Entstehungsweise aus Ammoniaksalzen und Amiden ist den Imiden und Nitrilen in der That eigen (vgl. § 259), und für alle Imide und Nitrile giebt es andererseits eine entgegengesetzte Umwandlung, die bei Mitwirkung von Wasserelementen geschieht. Hierbei entstehen gewöhnlich Ammoniaksalze; die Umwandlung kann jedoch in gewissen Fällen bei der Bildung von Amid stehen bleiben, so liefert z. B. eine wässrige Lösung von Cyan, bei Anwesenheit von Essigsäurealdehyd,*) Oxamid (Liebig). Nicht minder interessant erscheint auch der Umstand, dass Formonitril (Blausäure) durch Vereinigung mit Wasserstoffhyperoxyd in Oxamid übergehen können soll (Attfield):

*Imide.*

268. Es sind überhaupt nur wenige Imide bekannt. Als ihr am besten erforschter Repräsentant kann Succinimid angesehen werden, welches entweder durch Erwärmen von Succinamid, oder auch bei Einwirkung von Ammoniak auf Bernstein säureanhydrid erhalten wird:



Succinimid ist ein krystallinischer Körper, der ohne Zersetzung zu erleiden verflüchtigt werden kann. Sein ammoniakalischer Wasserstoff kann bei Einwirkung von salpetersaurem Silber durch Silber substituirt werden (vgl. § 260).

Als *Carbimid* kann, einigen seiner Umwandlungen nach zu urtheilen, Cyansäure (s. unten) gelten. Es darf jedoch hierbei nicht ausser Acht gelassen werden, dass diese verschiedenen Benennungen auch eine verschiedene Structur des Moleküls voraussetzen:

*) Die Rolle von Aldehyd, welches an der Reaction sich nicht direct zu betheiligen scheint, ist noch unerklärt.



Ferner können noch *Fumarimid*, *Salicylimid* und *Leucinimid* genannt werden.

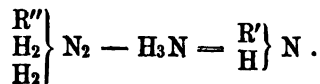
Beim Erwärmen von saurem äpfelsauren Ammonium entsteht durch Verlust einer grösseren Quantität Wasser, als zur Bildung von Malimid (noch unbekannt) nothwendig wäre, *Fumarimid* $\begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \} \text{N}$. Die chemische Structur dieses Körpers ist jedoch nicht mit Sicherheit bekannt, und er kann auch möglicher Weise Aepfelsäurenitril ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$)^{''}N vorstellen. Bei ersterer Annahme muss er ungesättigt, bei letzterer gesättigt sein. Unter anhaltendem Erwärmen mit Salzsäure geht Fumarimid durch Wasseraufnahme in optisch-unwirksame Asparaginsäure über (vgl. §§ 191 und 264) und diese Umwandlung spricht eher zu Gunsten der ersteren Anschauungsweise:

Salicylimid $\begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_4\text{O} \\ \text{H} \end{array} \} \text{N}$ entsteht durch Erwärmen der sogenannten *Salicylaminsäure* (s. § 264), die selbst bei Einwirkung von Ammoniak auf Gaultheriaöl erhalten wird.

Leucinimid $\begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})'' \\ \text{H} \end{array} \} \text{N}$, zuweilen auch *Leucinnitril* genannt, bildet sich durch Wasserverlust beim Erwärmen von Leucin (Köhler).

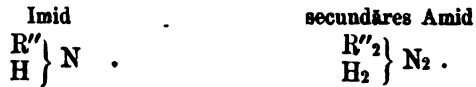
Die nicht einheitlichen Radicale können auch in dem Molecul der Imide auftreten. Ein Beispiel dieser Art stellt das starre, sublimationsfähige *Diglycolimid* $\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}) \\ (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}) \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}'' \} \text{N}$ vor,

welches bei der Destillation von saurem diglycolsauren Ammonium, oder auch beim Erhitzen des *Diglycolsäurediamids* entsteht (Heintz). In letzterem Falle beruht die Reaction auf der Ausscheidung von Ammoniak. Bezeichnet man mit R'' das zweiatomige Säureradical, so hat man:



Ferner stellt vielleicht sogenanntes *Paramid* auch eine imidartige Verbindung von complicirterer Form vor. Paramid wird beim

Erwärmen von mellitsaurem Ammonium, neben anderen Producten, gebildet. Es könnte eine Art *Mellitimid* sein $(\text{C}_{12}\text{O}_6)^{\text{VI}} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_3$ (vgl. § 198). Sobald übrigens das Moleculargewicht eines imidartigen Körpers und seine Beziehungen nicht näher bekannt sind, kann er stets sowohl für Imid, als auch für das mit Imid polymere secundäre Amid gehalten werden:

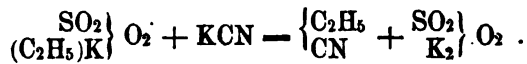


Diese Bemerkung kann möglicherweise sich auch auf das eine amorphe, pulverige, in Wasser unlösliche, nicht flüchtige Substanz vorstellende Paramid beziehen.

Zu den Imiden gehört endlich wahrscheinlich auch *Carbo-styryl*, das vielleicht *Zimmtimid* $\text{C}_9\text{H}_6\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ vorstellt und durch (indirecten) Wasserverlust aus *Zimmtsäureamid* entsteht.

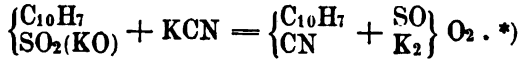
Nitrile und deren substituirte Derivate.

269. Aus Ammoniaksalzen oder Amidn verschie­dener Säuren bilden sich die Nitrile mehr oder weniger leicht. Zuweilen genügt zu dieser Umwandlung schon ein anhaltendes Erwärmen; Benzonnitril z. B. entsteht schon bei wiederholter Destillation von benzoësau­rem Ammoniak, zuweilen ist jedoch die Mitwirkung Wasser absorbirender Substanzen erforderlich: so erhält man allgemein die Nitrile gesättigter Säuren, wenn das Ammoniaksalz oder Amid mit Phosphorsäureanhydrid destillirt wird. — Der Uebergang von Alkoholen zu Nitrilen geschieht durch doppelte Zersetzungen: Nitrile werden gewöhnlich erhalten, wenn Cyankalium in alkoholischer Lösung mit Alkoholjodanhydriden erwärmt wird, oder bei trockener Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsauren Salzen, z. B.



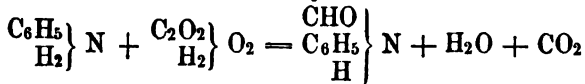
Von Kohlenwasserstoffen, und namentlich von den aromatischen, geht man auch zu den Nitrilen über, indem man die Salze der aus den Kohlenwasserstoffen leicht zu erhaltenden Sulfosäuren (s. § 300) mit Cyankalium destillirt (Merz: z. B.:

Naphthylsulfo-
saurer Kalium

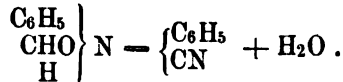


Ferner lassen sich, von den aromatischen Aminen ausgehend, Nitrile bilden, und zwar durch Destillation dieser Amine mit Oxalsäure, wobei substituirte Formamide entstehen, welche beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Nitrile verwandelt werden (A. W. Hofmann, vgl. § 177a); z. B.

Phenylformamid



und



Benzonitril bildet sich auch noch neben verschiedenen anderen Producten, beim Durchstreichen von Anilindämpfen durch glühende Röhren. Da hier unter anderen auch Blausäure auftritt, so geschieht diese Bildung von Benzonitril wahrscheinlich nach der Gleichung (A. W. Hofmann):



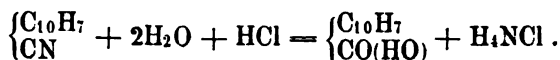
Einige Nitrile entstehen beim Oxydiren stickstoffhaltiger Substanzen animalischen Ursprungs, als: Leim, Eiweiss u. a.

Die beiden einfachsten, Ameisensäure- und Oxalsäurenitril (Cyanwasserstoff und Cyan), werden ausserdem durch besondere Reactionen erhalten (s. § 270). Diese zwei einfachsten Nitrile sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die meisten anderen stellen Flüssigkeiten vor; das Naphtyl enthaltende Nitril $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{CN} \end{array} \right\}$ erstarrt allmähig schon bei gewöhnlicher Temperatur (Merz). Alle Nitrile sind mehr oder weniger flüchtig und besitzen einen starken Geruch.

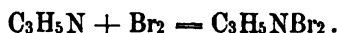
Mit Alkalilauge gehen die Nitrile, unter Aufnahme der Elemente von Wasser und Ammoniakentwicklung, leicht in die

*) Diese Reaction bietet nun den leichtesten Weg zur Darstellung der Säure $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_2$ (s. § 177a).

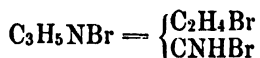
Salze der entsprechenden Säuren über. Der Uebergang in die Säure geschieht auch beim Kochen von Nitril mit Säuren; z. B.



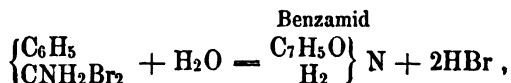
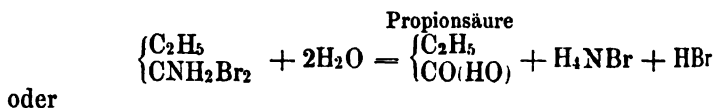
Mit Haloïdwasserstoffsäuren, wie auch mit den Haloïden selbst verbinden sich die Nitrile direct (Engler, Gautier); z. B.



In dem letzteren Falle bilden sich, wie es scheint, die haloïdwasserstoffsäuren Verbindungen der haloïdsubstituirten Nitrile



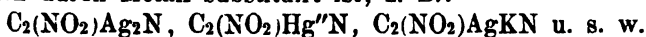
und namentlich unterliegen die haloïdwasserstoffsäuren Nitrile mit Wasser den Reactionen:



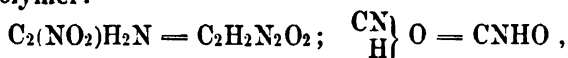
während die Verbindungen von Nitrilen mit Brom unter ähnlichen Verhältnissen Säureamide mit *gebromtem* Radical geben. Mit verschiedenen Haloïdverbindungen der Metalloïde und Metalle können die Nitrile ebenfalls Verbindungen eingehen.

Für einige Nitrile, besonders für Acetonitril (Cyanmethyl) sind gechlorte und nitrirte Derivate bekannt; z. B. trichloressigsäures Ammoniak, mit Phosphorsäureanhydrid destillirt giebt *dreifachgechlortes Acetonitril* $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{N}$. Benzonitril kann mit Salpetersäure direct in das krystallinische *Mononitrobenzonitril* übergehen, und verschiedene Nitroderivate des Acetonitrils werden aus sogenanntem *Knallquecksilber* und *Knallsilber* erhalten (Schischkoff). Diese beiden letztgenannten Substanzen werden bereitet, indem man die genannten Metalle in einem Ueberschuss von Salpetersäure löst und diese Lösungen mit einem Zusatz von Weingeist erwärmt. Sie erscheinen als weisslichgraue, schwerlösliche, feine Krystalle und besitzen in hohem Grade die Fähigkeit, sich durch Erwärmung, Schlag oder Reibung mit äusserst heftigen Explosionen zu zersetzen.

Statt Quecksilber und Silber können in knallsauren Verbindungen auch andere Metalle auftreten; z. B. bei Einwirkung von Kupfer oder Zink auf die Quecksilberverbindung entstehen Knallkupfer oder Knallzink, und lässt man auf die Zinkverbindung Aetzkali, Magnesia, Baryt, oder auf die Silberverbindung Chloralkalimetalle einwirken, so erhält man lösliche krystallinische Körper, die Zink oder Silber und zugleich Kalium, Barium oder Magnesium enthalten. — Alle diese Metall-derivate repräsentiren *einfachnitriertes Acetonitril*, dessen Wasserstoff durch Metall substituirt ist; z. B.:



Durch Behandeln der Barium und Kalium enthaltenden Verbindung mit Salpetersäure kann man ferner das Derivat $C_2(NO_2)AgHN$ erhalten, und bei Einwirkung von Brom auf Knallsilber entsteht der Körper $C_2(NO_2)Br_2N$. — Einfachnitriertes Acetonitril ist in freiem Zustande unbekannt; es wäre der Cyansäure polymer:



und in der That wurden die knallsauren Metalle früher von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet, und nicht für nitrierte Derivate, sondern für Salze einer besonderen, im freien Zustande unbekanntes Knallsäure (die mit der gegenwärtig bekannten Dicyansäure $\left. \begin{matrix} C_2N_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ isomer oder metamer wäre) gehalten.

Beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlor- oder Jodsalzen alkalischer Metalle entsteht eine krystallinische, leicht lösliche Substanz, welche *Isocyanur-* oder *Fulminursäure* $C_3H_3O_3N_3$ genannt worden (Schischkoff, Liebig). Dieser Körper ist seiner empirischen Formel nach ebenfalls der Cyansäure polymer, enthält jedoch ohne Zweifel die Gruppe NO_2 . Bei Einwirkung eines Gemenges von Salpeter- und Schwefelsäure auf Isocyanursäure wird *Trinitroacetonitril* $C_2(NO_2)_3N$ erhalten und dieses giebt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, einen Körper, der das Ammoniak Salz des Dinitroacetonitrils $C_2(NO_2)_2(H_4N,N)$ vorstellt, aus welchem durch Schwefelsäure das *Dinitroacetonitril* selbst ausgeschieden werden kann. Beide nitrierte Acetonitrile sind krystallinische leichtschmelzbare Körper. Dinitroacetonitril verhält sich wie eine Säure; sein Was-

serstoff kann leicht bei Einwirkung eines Alkali durch Metall substituirt werden. Trinitroacetonitril zerfällt mit Wasser oder Weingeist, besonders beim Erwärmen, in Kohlensäure und das Ammoniaksalz des Nitroforms $C(H_4N)(NO_2)_3$ (vgl. § 126), aus welchem ferner Nitroform selbst, und endlich, durch das Nitriren von Nitroform, vierfachnitriertes Sumpfgas bereitet werden kann (Schischkoff).

Sechste Gruppe.

Cyanverbindungen

Allgemeiner Character der Cyanverbindungen.

270. Die Gruppe $(CN)'$, *Cyan*, ist der einfachste eigentliche Repräsentant der Kohlenstoffradicale in dem früheren Sinne dieses Wortes. Cyan ist in der That in einigen Beziehungen den Elementen, und namentlich den Haloïden, analog. In freiem Zustande kommt ihm das Molecül $(CN)_2 = Cy_2$, sowie den Haloïden die Molecüle Cl_2 , Br_2 , zu, und es kann, gerade wie die Haloïde, in Wechselwirkung treten; Kalium z. B. kann in einer Cyanatmosphäre verbrannt werden, wobei Cyankalium entsteht. Einige Cyanmetalle sind den Haloïdverbindungen auch den Eigenschaften nach bis zu einem gewissen Grade analog; Cyankalium krystallisirt, ähnlich dem Chlorkalium, in Würfeln, und Cyansilber wird, so gut wie Chlorsilber, als käsiger in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

Sich auf diese Weise den Elementen anschliessend, kann Cyan dennoch Derivate von bedeutendem Moleculargewicht geben und überhaupt äusserst complicirte und characteristische Erscheinungen hervorrufen. — Dieses letztere Verhalten wird bedingt durch die Polyvalenz der Bestandtheile des Cyans, und durch die Fähigkeit seines Molecüls, sich in gewissen Fällen zu zersetzen, wobei der Kohlenstoff des Cyans in ein neues kohlenstoffhaltiges, und der Stickstoff in ein neues stickstoffhaltiges Molecül tritt. Diese Zersetzungen gehen hauptsächlich unter Mitwirkung von Wasser vor sich, und hierbei giebt der Sauerstoff, oder der Sauerstoff und ein Theil des Wasserstoffs

des Wassers, mit dem Kohlenstoff des Cyans ein mehr oder weniger oxydirtes kohlenstoffhaltiges Molecül, während der Wasserstoff in Verbindung mit dem Stickstoff als Ammoniak austritt. Derartige Umwandlungen nähern die Cyanverbindungen den Ammoniakderivaten, indem sie z. B. Cyan als Oxalnitrid, Cyanwasserstoff als Formonitrid, Cyansäure (ihrer empirischen Formel nach) als Carbimid betrachten lassen. Diesen Zersetzungen entspricht auch eine besondere Entstehungsweise der Cyanverbindungen, durch Wasserverlust aus Ammoniakderivaten; ein Beispiel hierfür bieten die Nitrile, oder auch die Entstehung von Cyanwasserstoff bei unvollständiger Verbrennung von Methylamin, wobei eine der Bildung von Methylamin aus dem Cyanwasserstoff (s. § 252) entgegengesetzte Reaction stattfindet (Tollens):



Sobald in einem Molecül einer stickstoffhaltigen organischen Substanz eine Umsetzung stattfindet, bei der die *einem* Stickstoffatom zukommenden drei Affinitätseinheiten durch die Affinität *eines* Kohlenstoffatoms gesättigt werden, enthält überhaupt die entstandene Verbindung Cyan. Eine solche Anschauung setzt offenbar voraus, dass die freie Affinitätseinheit der Gruppe (CN)' dem Kohlenstoff zukomme, d. h. (CN)' = (C^{IV}N^{'''})'; und in der That, zieht man in Betracht, dass bei doppelter Zersetzung von Alkoholhaloïdanhydriden mit Cyanmetallen Nitrile entstehen können, und dass man von diesen leicht zu Säuren übergehen kann, in denen alle Kohlenstoffatome unzweifelhaft direct mit einander verbunden sind, so wird die Voraussetzung, die Gruppe (CN)' könne mit Kohlenstoffaffinität wirken, zur Gewissheit. Andererseits lässt sich jedoch nicht leugnen, dass Cyan auch mit Stickstoffaffinität wirksam sein kann. *) In diesen Fällen könnte Cyan als (CN)' = (C^{IV}N^V)' betrachtet werden. Vielleicht wird eben hierdurch das abweichende Verhalten verschiedener Atome eines und desselben Metalls im Molecül einiger complicirteren Cyanüre bedingt.

*) Diese Vermuthung hat nun durch das Verhalten der kürzlich entdeckten, mit den Nitrilen metameren Cyanüre (s. unten § 272a) sehr viel an Wahrscheinlichkeit gewonnen. — Es ist hierbei zu bemerken, dass das mit der Stickstoffaffinität wirkende Cyan auch als eine Verbindung des bivalent wirkenden Kohlenstoffatoms mit dem trivalent wirkenden Stick-

Eine andere Eigenthümlichkeit des Cyans und seiner Verbindungen, der zufolge diese letzteren öfters zu Körpern von sehr complicirter Zusammensetzung und Natur werden, besteht in der Existenz von polymeren Gruppen ($C_n N_n$), deren Atomigkeit = n , d. h. gleich ist der Anzahl Cyanatome, aus denen die Gruppe entstand. Dieser Fähigkeit schliesst sich noch eine andere so eben erwähnte an, nämlich die Bildung solcher complicirterer Metalleyantüre, in denen ein Theil des Metalls sich in einem von dem Zustande des anderen Theils ganz und gar verschiedenen Zustande befindet (s. unten).

Cyan und seine Verbindungen mit einatomigen Elementen.

271. Cyanverbindungen, oder richtiger, das in Verbindungen enthaltene Cyan entsteht nicht nur aus mehr oder weniger complicirten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, sondern kann sich auch unter geeigneten Bedingungen durch Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff bilden. Lässt man Stickstoff oder atmosphärische Luft über ein glühendes Gemenge von Kohle mit Kalium, Aetzkali, kohlensaurem Kalium oder Baryt streichen, so erhält man Cyankalium oder Cyanbarium. Kohlenstofffreie Stickstoffverbindungen können, wenn sie auf stickstofffreie Kohlenstoffverbindungen einwirken, ebenfalls Cyan bilden; Cyankalium bildet sich z. B. beim Explodiren eines Gemenges von Salpeter mit Salzen einiger organischer Säuren, beim Durchstreichen von Ammoniak durch ein glühendes Gemenge von kohlensaurem Kalium mit Kohle, oder beim Erwärmen von Salmiak mit demselben Gemenge, sowie auch beim Glühen von Stickstoffbor mit kohlensaurem Kalium. Ferner bildet sich Cyanammonium, wenn Ammoniak über glühende Kohlen, oder ein Gemisch von Ammoniak und Kohlenoxyd durch glühenden Platinschwamm streicht. Die Gruppe CN kann auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene organische Körper entstehen. Ueberhaupt

stoffatome, als $(C''N''''y)$, betrachtet werden kann (Kolbe). Nimmt man diese Hypothese an, so muss das, was oben in Betreff des Cyangehaltes der organischen Molecüle gesagt wurde, folgendermassen abgeändert werden: sobald in einem Molecül ein Kohlenstoffatom mit nicht weniger als zwei Affinitätseinheiten an ein Stickstoffatom direct gebunden erscheint, ist das Molecül cyanhaltig. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

werden Cyanverbindungen stets erhalten, wenn ein Alkali, Kohle und Stickstoff, in freiem Zustande oder in Verbindungen, einander bei erhöhter Temperatur begegnen.

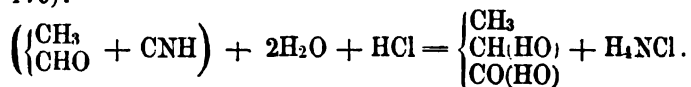
Freies Cyan $C_2N_2 = (CN)_2$ (Oxalonitril) wird, ausser aus oxalsaurem Ammoniak, auch durch Zerfallen von Cyansilber oder Cyanquecksilber beim Erhitzen erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ein farbloses Gas mit betäubendem Geruch; bei -25° verdichtet es sich zur Flüssigkeit; angezündet verbrennt es an der Luft mit charakteristischer violetter Flamme. Cyan ist in geringer Menge in Wasser löslich; diese Lösung zersetzt sich alsbald, wobei hauptsächlich oxalsaures Ammoniak gebildet wird; ist Essigsäurealdehyd zugegen, so entsteht Oxamid (vgl. § 259).

Mit Schwefelwasserstoff (mit *einem* oder mit zwei Moleculen) giebt das Cyanmolecul eigenthümliche gelbe krystallinische Verbindungen.

Bei Gewinnung von Cyan aus Cyanquecksilber oder Cyansilber bildet sich noch das dem Cyan polymere *Paracyan*, ein braunes Pulver, das durch Erwärmen ohne Rückstand in Cyan übergeführt werden kann.

Cyanwasserstoff (*Blausäure*, Formonitril, Ac. borussicum) wird gewöhnlich durch doppelte Zersetzung von Cyanalkalimetallen, oder deren Doppelsalzen, mit Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure erhalten. Cyanwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit, die bei $+26,5^\circ$ siedet, bei -15° erstarrt, und mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist. In stark verdünntem Zustande riecht er nach bitteren Mandeln, concentrirt ist sein Geruch erstickend, unangenehm und charakteristisch. Cyanwasserstoff ist mit violetter Flamme brennbar; flüssig sowohl wie gasförmig ist er höchst giftig. Derselbe ist ein sehr unbeständiger Körper; in trockenem Zustande zersetzt er sich leicht in Ammoniak und eine braune pulverige Substanz von wenig bekannter Zusammensetzung (*Azulmsäure*), und mit concentrirter Salzsäure gemischt, verwandelt er sich augenblicklich in Salmiak und Ameisensäure; in wässriger Lösung geht er theilweise auch in ameisensaures Ammoniak über. Durch Alkalien wird diese Umwandlung beschleunigt, durch Zusatz einer Säure verzögert. Mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff, Chloracetyl und verschiedenen Chlormetallen kann Cyanwasserstoff krystallinische Verbindungen geben (Gautier, Gal). Diese Verbindungen

dungen können als dem Salmiaktypus angehörig betrachtet werden (vgl. § 255). Mit Essigsäurealdehyd giebt Blausäure eine dickflüssige (mit Aethylenglycolcyanhydrin isomere) Verbindung (Simpson und Gautier), welche durch Erhitzen wieder in Aldehyd und Cyanwasserstoff gespalten werden kann und mit Salzsäure behandelt Aethylidenmilchsäure liefert (vgl. § 179):



Mit Metalloxyden in doppelte Zersetzung tretend, bildet Cyanwasserstoff Cyanmetalle. Wirkt Chlor auf ihn bei niedriger Temperatur ein, so entsteht ein eigenthümlicher Körper $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{H} = (\text{CN})_3\text{Cl}_2\text{H}$, der nach seiner empirischen Zusammensetzung als zweifachgechlortes Product des verdreifachten Cyanwasserstoffmolecöls betrachtet werden kann.

Cyan kann nicht direct mit Haloïden vereinigt werden, doch entstehen derartige Verbindungen bei Einwirkung von Haloïden auf einige Cyanverbindungen. Der Formel CNCl sollen zwei Körper entsprechen, deren einer bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, der andere flüssig ist. Das *gasförmige Chlorcyan* erhält man bei Einwirkung von Chlor auf verdünnte Blausäure, auf eine Lösung von Cyanquecksilber oder Cyankalium ($\text{KCy} + \text{Cl}_2 = \text{CyCl} + \text{KCl}$). Es soll bei circa $+12^\circ$ siedend und bei -18° erstarren (Serrulas). *) Das *flüssige Chlorcyan* entsteht bei Einwirkung von Quecksilberoxyd auf den soeben erwähnten Körper $(\text{CN})_3\text{Cl}_2\text{H}$; es bildet sich auch, wenn man Chlor auf eine Mischung von einem Theil wasserfreier Blausäure mit fünf Theilen Wasser einwirken lässt (Gautier). Das flüssige Chlorcyan siedet bei $+15,5$ und erstarrt bei -6° ; es kann wie das gasförmige durch Verdreifachung in *festes Chlorcyan* $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3 = (\text{CN})_3\text{Cl}_3$ übergehen. Dieses letztere wird auch bei Einfluss von Chlor auf wasserfreie Blausäure unter Mitwirkung von Sonnenlicht (Serrulas), oder beim Durchleiten von Chlor durch ein Gemisch von Blausäure mit wasserfreiem Aether (Gautier) erhalten. Dass das Molecül

*) Nach der Vermuthung von Gautier stellt das gasförmige Chlorcyan vielleicht nur Dämpfe des flüssigen vor.

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

des gasförmigen Chlorcyans jedenfalls dem des flüssigen gleich ist, dafür bürgt das specifische Gewicht der Gase dieser Substanzen (Würtz, Salet).

Das Chloreyan CNCl erscheint als Chloranhydrid der Cyansäure $\left. \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, und das feste als Chloranhydrid der Cyanursäure $\left. \begin{matrix} \text{CN}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_3$; mit Aetzkali giebt das erstere in der That cyansaures Kalium und Chlorkalium, und das zweite cyanursaures Kalium und Chlorkalium. Dieser Beziehung entsprechend erhält man auch beim Kochen mit Wasser aus festem Chloreyan Cyanursäure und Chlorwasserstoff, während andererseits bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Cyanursäure festes Chloreyan gebildet wird. — Das Moleculargewicht von Brom- und Jodeyan ist unbekannt. Beide sind krystallinisch und bilden sich bei Einwirkung der Haloide auf Cyanmetalle; Bromcyan schmilzt bei $+4^\circ$ und verdampft bei $+15^\circ$, und Jodeyan verflüchtigt sich bei $+45^\circ$. Mit Aetzkali geben diese Substanzen nicht cyansaures Kalium, sondern Cyankalium, und bilden gleichzeitig noch, ausser Brom- oder Jodkalium, das brom- oder jodsaure Salz.

Cyanmetalle.

272. Die Cyanüre verschiedener Metalle sind von äusserst verschiedener Beständigkeit; einige (Cyanüre der Alkalimetalle) werden leicht durch Säuren zersetzt, wobei sie Cyanwasserstoff ausscheiden; andere widerstehen dieser Zersetzung; in einigen kann die Gegenwart des entsprechenden Metalls leicht durch gewöhnliche Reagentien nachgewiesen werden, in anderen giebt das Metall seine charakteristischen Reactionen nicht eher, als wenn das Molecul (z. B. durch starkes Glühen u. a.) zerstört ist (vgl. § 269). Cyanmetalle verbinden sich leicht unter einander (besonders Cyanüre der alkalischen mit den Cyanüren der schweren Metalle), und bilden Doppelsalze. Die Verschiedenheit in der Beständigkeit der Cyanmetalle spricht sich auch in diesen Doppelsalzen aus; einige von ihnen werden durch Säuren vollkommen zersetzt, indem ihr Cyan sich in Form von Cyanwasserstoff entwickelt, andere scheiden hierbei eins der Cyanmetalle ab, noch andere vertauschen, ohne dabei zerstört zu werden, nur ihren Gehalt an Alkalimetall gegen Wasserstoff. Die Körper der letzteren Art treten auch mit verschiedenen

Salzen leicht in doppelte Zersetzung, wobei das Alkalimetall der Cyanverbindung durch das Metall des verwandten Salzes vertreten wird. — Ueberhaupt also treten bei diesen doppelten Zersetzungen eins der Metalle des Cyandoppelsalzes und sämtliches Cyan in neue Molecüle über, d. h. die aus einem der Metalle und dem Cyan bestehenden Gruppen spielen die Rolle besonderer zusammengesetzter Radicale. Solche sind z. B. die als *Ferrocyan* und *Ferricyan* bekannten Gruppen. Merkwürdig ist, dass die Salze dieser und ähnlicher Gruppen unschädlich sind, während durch Säuren leicht und vollkommen zersetzbare Cyanmetalle fast ebenso giftig wirken wie Cyanwasserstoff.

Das verschiedene Verhalten der in Cyandoppelsalzen auftretenden Metalle lässt sich nicht allein durch die Natur dieser Metalle erklären; es giebt Fälle, wo im Salz nur *ein* Metall enthalten ist, und dennoch kann ein Theil desselben leicht substituirt werden, während ein anderer sich gar nicht an doppelten Zersetzungen betheiligt (s. unten in diesem § und § 270).

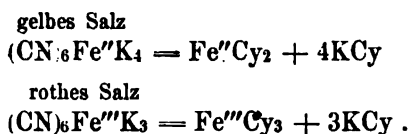
Als Beispiele von einfacheren Cyanmetallen mögen dienen Cyankalium, Cyanquecksilber, Cyansilber u. a. — Die Verbindungen von Cyanquecksilber und Cyansilber mit Cyanalkalimetallen, z. B. $\text{HgCy}_2 + \text{KCy}$, $\text{AgCy} + \text{KCy}$, leicht lösliche krystallisirbare Körper, gehören zu den durch *Salzsäure* vollkommen zersetzbaren Doppelsalzen, während z. B. Salpetersäure in der Kälte aus ihnen HgCy_2 und AgCy ausscheidet, d. h. nur einen der Bestandtheile des Doppelsalzes, das Cyankalium, zersetzt.

Doppelcyanüre, in denen als Radical eine aus Cyan und Metall bestehende Gruppe angenommen werden kann, sind ziemlich viele bekannt. In dem metallhaltigen Radical dieser Salze können enthalten sein Kobalt,*) Chrom, Mangan, Platin u. a., besonders wichtig jedoch sind *Ferrocyankalium* (*Kaliumeisencyanür*, *gelbes Blutlaugensalz*, *Kali borussicum flavum*)**.

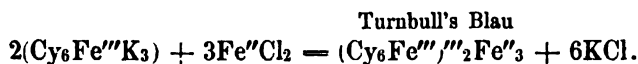
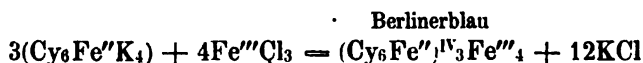
*) Nickel jedoch giebt keine Verbindung von ähnlichem Character: das Doppelsalz von Cyannickel und Cyankalium scheidet bei Einwirkung von Säuren Cyannickel aus. Hierauf gründet sich eine Trennungsmethode des Nickels von Kobalt.

**) Gelbes Blutlaugensalz ist das gewöhnliche Material zur Darstellung sämtlicher Cyanverbindungen. In krystallinischem Zustande enthält es 3 Molecüle Krystallisationswasser.

und *Ferricyankalium* (*Kaliumeisencyanid*, *rothes Blutlaugensalz*). Nimmt man Eisen $\text{Fe} = 56$ als bivalent (Fe'') in seinem Oxydul-, und als trivalent (Fe''') in seinem Oxydzustande an, so wird die Zusammensetzung dieser Salze durch folgende Formeln gegeben:

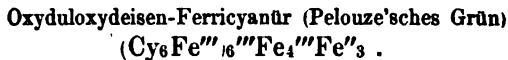
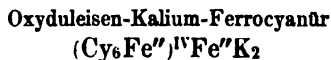
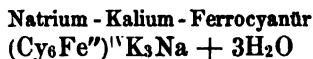


Sie können als Verbindungen der dem Cyan polymeren sechsatomigen Gruppe $(\text{C}_6\text{N}_6)^{\text{VI}}$ mit Oxyd- oder Oxydbleisen, und mit Kalium betrachtet werden: Ferrocyan wäre tetravalent $[(\text{C}_6\text{N}_6)^{\text{VI}}\text{Fe}''']^{\text{IV}}$ und Ferricyan trivalent $[(\text{C}_6\text{N}_6)^{\text{VI}}\text{Fe}''']^{\text{III}}$. Oxydirende Einflüsse führen das gelbe Salz leicht in das rothe über, reducirende Reagentien, besonders in alkalischen Lösungen, bewirken eine rückschreitende Umwandlung; Säuren hinterlassen in diesen Salzen Wasserstoff an Stelle des Kaliums und bilden krystallinische, sogenannte *Ferro-* und *Ferricyanwasserstoffsäure*. Mit verschiedenen Metallsalzen treten die Blutlaugensalze in doppelte Zersetzungen, wobei ihr Kalium gegen eine äquivalente Menge eines anderen Metalls vertauscht wird. Ein solcher Austausch findet auch mit Eisensalzen statt; gelbes Blutlaugensalz giebt mit Eisenoxydsalzen, und rothes mit Eisenoxydulsalzen dunkelblaue Niederschläge. Der erste dieser Niederschläge, *Berlinerblau*, ist *Ferrocyanoxydeisen*, der zweite, *Turnbull's Blau*, *Ferricyanoxydbleisen*:



Bei Einwirkung von Aetzkali scheiden beide Präparate dasjenige Eisen aus, welches in ihnen an Stelle des Kaliums getreten war, und gehen von Neuem in die entsprechenden Blutlaugensalze über (vgl. oben in diesem § und § 270). Es sind auch nicht wenige Substanzen bekannt, die Verbindungen von Ferro- und Ferricyan mit mehreren Metallen zugleich vorstellen. Einige von diesen Verbindungen weisen namentlich darauf hin, dass das Molekül der Blutlaugensalze mindestens

so gross ist, wie es durch die oben angeführten Formeln gegeben worden. Von diesen gemischten Verbindungen genügt es, folgende hier anzuführen:



Bei Behandlung des gelben Blutlaugensalzes mit Salpetersäure (Playfair), oder des rothen Salzes mit Untersalpetersäureanhydrid (Bauge, Hadow) entstehen besondere Salze, *Nitrosferricyanüre* oder *Nitroprusside*, die sich durch die charakteristische Fähigkeit auszeichnen, mit löslichen Schwefelmetallen eine schön-violette, rasch vorübergehende Färbung zu geben. Die Zusammensetzung des bekanntesten dieser Salze, des *Nitroprussidnatriums*, scheint der einfachsten Formel $\text{Cy}_5\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO})\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ zu entsprechen. Es tritt in rothen, leicht löslichen Krystallen auf.

Cyanüre der kohlenstoffhaltigen Radicale.

272a. Das directe Zusammenhängen aller Kohlenstoffatome im Molecül ist für die oben als Nitrile beschriebenen Cyanverbindungen der Alkoholradicale charakteristisch. Diese Charakteristik gilt jedoch natürlich nicht für das einfachste Nitril, für Cyanwasserstoff, in welchem nur *ein* Kohlenstoffatom, das von Cyan, und statt eines Alkoholradicals ein Wasserstoffatom enthalten ist. Ob man im Cyanwasserstoff das Cyan durch seine Kohlenstoff- oder seine Stickstoffaffinität an das Wasserstoffatom gebunden denkt, so bleibt die Umwandlung, welche unter Aufnahme von Wasserelementen stattfindet, leicht begreiflich:

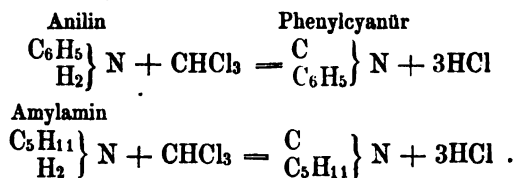
1. $(\text{CH}\cdot\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_3\text{N}$
2. $\text{C}(\text{HN}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_3\text{N}.$

Die erstere dieser zwei Gleichungen setzt voraus, der ganze Wasserstoffgehalt des sich bildenden Ammoniaks rühre vom Wasser her, die zweite nimmt an, ein Wasserstoffatom stamme vom Cyanwasserstoff selbst ab. — Hat man nun ein complicirteres Cyanür, in welchem statt des Wasserstoffatoms der Blau-

säure ein Alkoholradical steht, so müssen offenbar die Producte seiner Verwandlung mit Wasser verschieden sein, je nach der Structur von Cyanür und dem dieser Structur entsprechenden Reactions gange (A. W. Hofmann):

1. $(CR')N + 2H_2O = \begin{matrix} R' \\ \{CO, HO \} \end{matrix} + H_3N$
2. $C(R'N) + 2H_2O = CH_2O_2 + R'H_2N.$

Die Nitrile erleiden in der That die der ersteren Gleichung entsprechende Metamorphose, nun sind aber auch diejenigen mit den Nitrilen metameren Cyanüre der Alkoholradicale entdeckt worden, deren Verwandlung gemäss der zweiten Gleichung verläuft und in denen also das Cyan als durch seine Stickstoffaffinität mit dem Alkoholradicale zusammenhängend zu betrachten ist. — Diese Cyanüre können durch Destillation der Amine mit Chloroform und Kalilauge erhalten werden (A. W. Hofmann); z. B.:



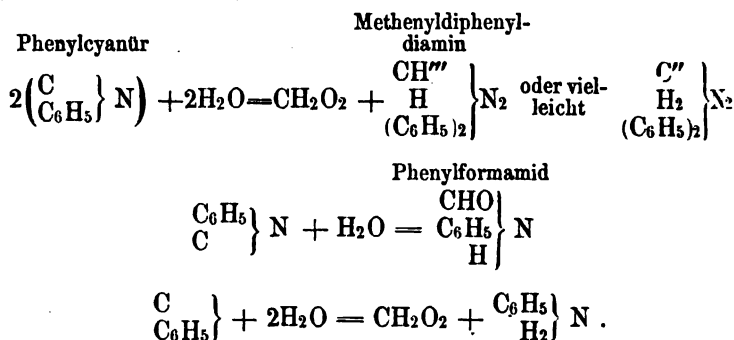
Sie entstehen auch bei doppelter Zersetzung der Jodanhydride der Alkoholradicale mit Cyansilber (Gautier, A. W. Hofmann). Durch diese letztere Methode sind Methyl- und Aethylcyanür erhalten worden (Gautier), und auch das Allylcyanür scheint auf dieselbe Weise sich bilden zu können. Die neuen Cyanüre scheinen auch stets in grösserer oder kleinerer Menge, neben den Nitrilen, bei den anderen doppelten Zersetzungen aufzutreten, bei Einwirkung der Jodüre der Alkoholradicale auf Cyankalium und bei der Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsauren Salzen.

Die in Rede stehenden Cyanüre sind ölige Flüssigkeiten mit unerträglich unangenehmem Geruche. Ihre Dämpfe wirken ähnlich erstickend wie Blausäure.*) Ihr Siedepunct scheint im

*) Dieser Aehnlichkeit nach zu urtheilen, scheint im Cyanwasserstoff das Wasserstoffatom eher mit dem Stickstoff-, als mit dem Kohlenstoffatom zusammenzuhängen. Demnach wäre der Cyanwasserstoff mehr den neuen Cyanüren als den Nitrilen analog.

606 III. Verbindung, d. Kohlenstoffs mit tri- (u. penta-) valentem Stickstoff.

Allgemeinen etwas niedriger, als der der entsprechenden metameren Nitrile zu liegen. Mit den Metallcyanüren und namentlich mit Silbercyantr, wie auch mit Silberjodür, können diese Cyanüre Verbindungen eingehen. — Ihre oben erwähnte Umwandlung unter Aufnahme der Elemente von Wasser geschieht leicht bei Mitwirkung von Säuren; hierbei bilden sich jedoch nicht immer sogleich Ameisensäure und entsprechendes Monamin, sondern die Reaction kann einige Zwischenstufen durchlaufen (A. W. Hofmann); z. B.:



Ob der Kohlenstoff des Cyans in den neuen Cyanüren tetravalent- und der Stickstoff pentavalentwirkend (Gautier) oder ob der Kohlenstoff bivalent- und der Stickstoff trivalentwirkend (Kolbe) auftreten (vgl. § 270 in d. Anmerk.), ist noch zu entscheiden.

272b. *) An die beschriebenen Cyanüre können einige andere Verbindungen von Cyan mit verschiedenen Kohlenstoffgruppen angereicht werden; die Frage darüber, ob Cyan in denselben vermittelt seiner Kohlenstoff- oder Stickstoffaffinität vereinigt ist, muss jedoch einstweilen dahingestellt bleiben. Diese Verbindungen werden im Allgemeinen durch doppelte Zersetzungen erhalten. Chloracetyl, mit Cyansilber erwärmt, bildet *Cyanacetyl* $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO}(\text{CN}) \end{array} \right.$, eine bei circa 93° siedende Flüssigkeit (Hübner). Mit Wasser oder Alkalien liefert diese Substanz, ähnlich den Haloïdanhydriden, Essigsäure und Cyanwasserstoff. Beim Aufbewahren, und besonders in Gegenwart

*) Der Inhalt dieses Paragraphen bildete in dem Originalwerke einen Theil vom Inhalte des Paragraphen 269.

von trockenem Aetzkali, verdoppelt sich Cyanacetyl und giebt ein Polymer, *Dicyandiucetyl*, einen krystallinischen Körper, der bei circa 208° siedet. — Wirkt man mit gebromtem Bromacetyl auf Cyansilber, so kann man zwei Isomere (vgl. § 226) $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2(\text{CN}) \\ \text{COBr} \end{array} \right.$

und $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CO}(\text{CN}) \end{array} \right.$ (Hübner) erhalten. Beide sind krystallinisch;

die erstere Verbindung ist in Aether weit schwieriger löslich, als die zweite, und giebt mit Alkalien Ammoniak und Malonsäure (vgl. § 184), während die zweite, indem sie Cyan in Gestalt von Cyanwasserstoff verliert, Bromessigsäure bildet. Zwischen dem Verhalten des Cyans, welches mit CH₂ der Gruppe $\left(\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\} \right)$ verbunden ist, und dem des mit CO derselben

Gruppe verbundenen Cyans besteht also ein bedeutender Unterschied; jenes verhält sich gegen Reagentien wie Nitrilcyan (und ist also wahrscheinlich durch Kohlenstoffaffinität gebunden), dieses ähnlich den Haloïden der Säurehaloïdanhydride. — Als Beispiele solcher Cyanverbindungen, die auch Wasserreste enthalten, mögen dienen Glycolcyanhydrin, Cyanessig- und Cyanpropionsäure, Substanzen, die ihrer Umwandlung wegen zwar interessant, doch in reinem Zustande wenig bekannt sind (vgl. §§ 179 und 184).

273. Der einfachsten Sauerstoffverbindung des Cyans, der

Cyansäure $\left. \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, entsprechen Polymere: *Dicyansäure* $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{N}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$,

Tricyan- oder Cyanursäure $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{N}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$ und *Cyamelid* mit unbe-

kanntem (wahrscheinlich aber bedeutendem) Moleculargewicht. Der erste der genannten Körper ist äusserst unbeständig und geht leicht in einen der beiden letztgenannten über. Umgekehrt gehen alle Polymere beim Erwärmen in Cyansäure über, und hierauf basirt die Darstellungsmethode der letzteren. Cyamelid, indem es mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird, kann auch in Cyanursäure verwandelt werden. *Cyansäure* ist flüchtig, flüchtig und hat einen scharfen Geruch, der an Essigsäure erinnert. In einer gut abgekühlten Vorlage aufgefangen, beginnt sie, sobald die Temperatur etwas steigt, sich zu trüben, Wärme zu entwickeln, zu sieden und geht in Cyamelid, das eine weisse, amorphe, unlösliche, porcellanähnliche Masse

vorstellt, über. Unter Aufnahme von Wasserelementen giebt Cyansäure Kohlensäure und Ammoniak (vgl. § 268). — *Dicyan-säure* (vgl. § 269), die in farblosen Krystallen auftritt, ist durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf das bei der Reaction von

Jodcyan auf Harnstoff entstehende Cyancarbamid $\left. \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_2$ er-

halten worden (Poensgen). *Cyanursäure* kann nicht nur aus festem Chloreyan (vgl. § 270) und Cyamelid, sondern auch durch Umwandlung der Cyansäure im Moment ihres Austrittes aus Salzen erhalten werden; sie findet sich auch unter den Producten, die beim Erwärmen der Harnsäure, des Harnstoffs und dessen Chlorwasserstoffsalzen entstehen. Ferner bildet sich Cyanursäure bei Einwirkung von Chlor auf geschmolzenen Harnstoff.

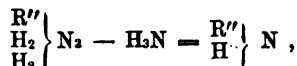
Cyansäure Salze lassen sich ohne Schwierigkeit durch Oxydation von Cyanmetallen darstellen; Cyankalium dient (bei erhöhter Temperatur), wegen seines Bestrebens in das cyansaure Salz überzugehen, als stark-reducirendes Reagens. Bei Einwirkung von Säuren können sich aus cyansäuren Salzen zuweilen Spuren von Cyansäure, die sich durch ihren Geruch erkennen lässt, ausscheiden, zugleich aber wird entweder Cyanursäure, oder Cyamelid, oder (wenn sich Wasser an der Reaction beteiligt) Kohlensäure und Ammoniak erhalten. — Da sich die Cyansäure in gewissen Fällen als besondere Cyanverbindung, in anderen als Carbimid verhält, so muss sie offenbar ihre Structur leicht ändern können (vgl. § 268), und merkwürdig ist, dass es in der That substituirte Aethyl-derivate giebt, die einander isomer sind und vielleicht den beiden Structurfällen entsprechen. Das sogenannte cyansaure Aethyl, das eine flüchtige Flüssigkeit ist und beim Destilliren eines Gemenges von cyansäurem mit ätherschwefelsäurem Kalium erhalten wird, besitzt die Fähigkeit, mit HCl, HBr flüssige Verbindungen zu bilden (Gal), und mit Alkalien giebt es Kohlensäure und Aethylamin (s. § 253); während der ihm isomere nichtflüchtige Körper, *Cyanätholin*, das durch Einwirkung von Chloreyan auf Natriumäthylalkoholat bereitet wird, mit Aetkali Alkokol und cyansaures Kalium, das sich alsbald in kohlen-säures Salz verwandelt, und mit Chlorwasserstoff Chloräthyl und Cyanursäure bildet (Gal). Demnach ist es wahrschein-

lich, dass dem als cyansaures Aethyl*) bekannten Körper die Structur $\left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$ zukomme, d. h. dass er Aethylcarbimid repräsentire; während Cyanätholin, in welchem hingegen das Aethyl durch den Sauerstoff und nicht durch den Stickstoff der Cyangruppe gebunden zu sein scheint, der eigentliche zusammengesetzte Aethyläther der Cyansäure ist.

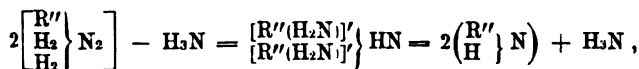
Entsprechend der Bildung dieser Aether, die von Cyansäure abstammen und substituirte Carbimide vorstellen, können mittelst der Cyansäure auch complicirtere Körper erhalten werden, die aber ebenfalls Ammoniakderivate der Kohlensäure repräsentiren. Solche sind die als *alophansäure* Aether oder Salze und als *Trigensäure* bekannten Verbindungen. Alophansäure Aether entstehen bei Einwirkung von Cyansäuredämpfen auf Alkohole, und Trigensäure bei Einwirkung derselben Dämpfe auf Aldehyd. Alle diese Körper stehen, wie es scheint, in nächster Beziehung zu Biuret (s. § 259): Trigensäure stellt ein Biuret vor, in welchem H_2 durch die Aldehydgruppe C_2H_4 substituirt ist, und die Alophanverbindungen Biurete, welche statt eines Ammoniakrestes einen substituirten Wasserrest enthalten: **)

*) Andere Substanzen, die für Aether der Cyansäure gehalten werden (cyansaures Methyl, Phenyl, Naphthyl), sind ihren Eigenschaften nach diesen Aethylverbindungen analog.

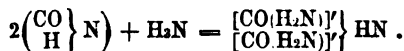
**) Da zwischen einem Imid und einem Amid einer zweiatomigen Säure folgende Gleichung stattfindet:



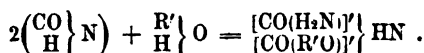
während ein Körper wie Biuret zwischen dem Amid (vgl. § 259) und dem Imid zu stehen kommt:

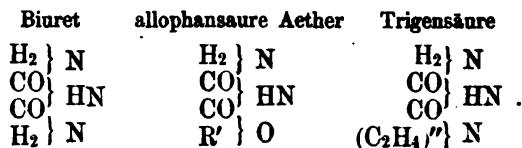


so kann man erwarten, dass die Cyansäure, welche sich als Carbimid zu verhalten und mit H_2N Carbamid (Harnstoff) zu liefern fähig ist, unter geeigneten Umständen auch in Biuret verwandelt werden kann:



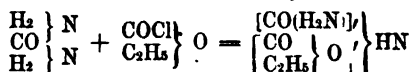
Eine solche Reaction wäre der Bildung alophansaurer Aether ganz entsprechend:



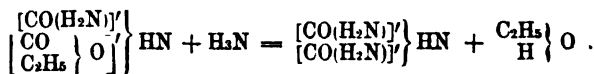


Beim Vorhandensein mehratomiger Radicale können auch complicirtere Allophansäureverbindungen entstehen; bei Einwirkung von Cyansäure auf Aethylglycol bildet sich z. B. ein Aether, der der oben angeführten Formel entspricht, worin aber $\text{R}' = \left[\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H} \end{matrix} \right] \text{O}$ (Baeyer), und bei der Reaction von cyan-

Die nahen Beziehungen zwischen Harnstoff und allophansäuren Aethern einerseits und zwischen diesen letzteren und Biuret andererseits sind nun auch thatsächlich bewiesen; beim Erhitzen von chlorkohlensaurem Aethyl mit Harnstoff bildet sich allophansäures Aethyl (Wilm und Wischin):

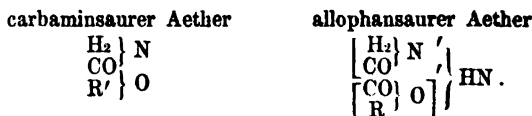


und bei der Einwirkung von Ammoniak auf allophansäures Aethyl entsteht Biuret in Folge einer Umsetzung, welche der allgemeinen Bildungsweise von Amidn entspricht (Huppert und Dogiel):



Demnach kann man Biuret als Amid der Allophansäure auffassen (Erlenmeyer). Die allophansäuren Aether ihrerseits können als carbaminsäure Aether angesehen werden, in welche statt des Ammoniakrestes ($\text{H}_2\text{N}'$) der

Harnstoffrest $\left[\begin{matrix} \text{H}_2 \} \text{N}' \\ \text{CO} \} \\ \text{H} \} \text{N}' \end{matrix} \right]'$ getreten ist (Kolbe):

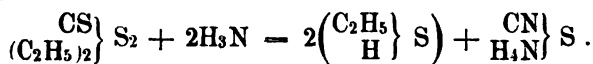


So lange man jedoch keinen Unterschied in der Wirkungsweise einzelner Affinitätseinheiten der Atome annimmt, sind die durch diese Auffassungsweisen ausgedrückte chemische Structur und Beziehungen von denen, welche durch die oben im Texte gegebenen Structurformeln von Biuret und allophansäurem Aether versinnlicht sind, ebensowenig verschieden, wie die

Auffassung von Harnstoff als Carbamid $\begin{matrix} \text{H}_2 \} \text{N} \\ \text{CO} \} \\ \text{H}_2 \} \text{N} \end{matrix}$ oder als *Carbaminsäureamid* $\begin{matrix} \text{CO}(\text{H}_2\text{N})' \\ \text{H}_2 \} \text{N} \end{matrix}$ (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

saurem Kalium auf monochloressigsäures Aethyl wird eine Allophansäureverbindung erhalten, in welcher $R' = \left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_2\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_6 \end{array} \right] \text{O}$ ist (Saytzeff jun.).

Der Cyansäure entspricht ein Thioderivat, welches unter dem Namen Schwefelcyanwasserstoff- oder Rhodanwasserstoffsäure $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{S}$ bekannt ist. — Metallderivate dieses Körpers, Analoge der cyansauren Salze, werden durch directes Hinzugaddiren von Schwefel zu Cyanmetallen, oder bei Wechselwirkung zwischen Cyan- und Schwefelverbindungen erhalten. Auf diese Weise bildet Cyankalium (oder auch gelbes Blutlaugensalz, welches beim Glühen Cyankalium liefert), wenn es mit Schwefel zusammengeschmolzen wird, *Schwefelcyan-* oder *Rhodankalium* $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{K} \end{array} \text{S}$, einen leicht löslichen Körper, der in farblosen Prismen krystallisirt. Rhodanammonium $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{H}_4\text{N} \end{array} \text{S}$ (vgl. § 266) wird bei Einwirkung von Blausäure auf Schwefelammonium erhalten, bildet sich aber auch bei der Reaction von Ammoniak auf trithiokohlensäuren Aether, wo nebenbei noch Mercaptan entsteht (Husemann):

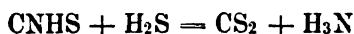


Von Schwefelcyankalium kann man durch doppelte Zersetzungen zu anderen Rhodanmetallen übergehen, von denen die Oxydeisenverbindung durch dunkelblutrothe, fast schwarze Färbung ausgezeichnet ist. Säuren scheiden aus Rhodanmetallen die Säure $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{S}$ aus, welche als farblose Flüssigkeit mit essigähnlichem Geruch erscheint. In trockenem Zustande zerfällt Rhodanwasserstoffsäure leicht in sogenannte *Xanthanwasserstoffsäure* $\text{CNHS}_3 = (\text{wahrscheinlich}) \begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{H} \end{array} (\text{S}_3)''$ und in Cyanwasserstoff. Gerade so, wie Cyansäure sich mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt, kann die Rhodanwasserstoffsäure bei der Einwirkung von verdünnten Säuren *Kohlenoxysulphid**) und Ammoniak liefern (C. Than):

*) *Kohlenoxysulphid* (ein Thioderivat von Kohlensäureanhydrid) ist in neuester Zeit von C. Than entdeckt worden. Ausser der obenerwähnten



während sie mit Schwefelwasserstoff der Umsetzung nach der Gleichung:



unterliegt.

Erleiden Schwefelcyanmetalle eine Umwandlung, besonders beim Erwärmen, so bilden sich neue complicirte Körper (*Mellon*, *Mellon* u. a.), die, wie es scheint, den Ammoniakderivaten von Cyan zugezählt werden müssen (s. folg. §). Beim Destilliren von Rhodankalium mit äthylschwefelsauren Salzen, oder durch andere doppelte Zersetzungen, werden flüssige, starkriechende rhodanwasserstoffsäure Aether erhalten. Von diesen kommt Rhodanallyl in der Natur, in verschiedenen Pflanzen (besonders aus der Familie der Cruciferen), vor und bildet den Hauptbestandtheil des flüchtigen Senföls, welches durch Zersetzung eines besonderen, complicirten, in den Senfsaamen enthaltenen Glucosidderivates (von *myronsaurem* Kalium) entsteht. Die Einwirkung von Ammoniak auf Rhodanallyl führt zur Bildung besonderer substituirtter Harnstoffe: durch Addition beider Körper entsteht *Thiosinnamin* oder *Allylthioharnstoff* $\left. \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S} -$

$\left. \begin{array}{l} \text{CS} \\ \text{H}_3\text{N} = \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_2$, und aus diesem Körper bildet sich, bei Einwirkung von Bleioxydhydrat, durch Ausscheidung von H_2S .

Sinnamin oder *Allylcyanamid* $\left. \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$. Andererseits bildet sich

wenn Bleioxydhydrat auf Rhodanallyl einwirkt, *Sinapolin*, welches auch beim Reagiren von Wasser auf cyansaures Allyl

erhalten wird $\left(2 \left(\begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} \right) \text{O} \right) + \text{H}_2\text{O} = \left(\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right) \text{N}_2 + \text{CO}_2$

und *Diallylharnstoff* vorstellt.

Das Cyansäureanhydrid ist unbekannt, der Schwefelcyan-

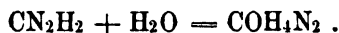
Bildungsweise kann es auch durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd mit Schwefeldampf gebildet werden; bei höherer Temperatur zerfällt es jedoch wieder in S und CO. Kohlenoxysulphid stellt ein brennbares Gas vor mit Wasser zerfällt es allmählig in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff
(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

säure entspricht jedoch ein Thioanhydrid $\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix} \text{S}$, *Schwefelcyan*, welches bei Einwirkung von Jodcyan auf Rhodansilber entsteht und als farbloser, krystallinischer, flüchtiger Körper erscheint.*)

Ammoniakderivate des Cyans.

274. Ebenso wie andere Kohlenstoffradicale kann auch Cyan sich mit Ammoniakresten vereinigen, oder, was dasselbe ist, im Ammoniak Wasserstoff substituieren. Auch seine Polymere geben Ammoniakderivate, von denen die das Cyanurradical $(\text{C}_3\text{N}_3)'''$ enthaltenden besonders zahlreich sind. Der Polyvalenz dieses Radicals zufolge wird hier die Bildung von Hydratamidsubstanzen möglich. Tritt es aber mehr als einmal in's Molecul, so können Körper entstehen, die auch mehr als drei Ammoniakreste enthalten. Alles dieses bedingt eine grosse Mannichfaltigkeit der das Radical $(\text{C}_3\text{N}_3)'''$ enthaltenden Ammoniakderivate.

Von den einfacheren Cyan-Ammoniakderivaten ist Cyanamid $\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{N} = \begin{matrix} \text{C}^{\text{IV}} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{N}_2$ genauer bekannt, welches bei doppelter Zersetzung von trockenem Ammoniak mit gasförmigem Chloryan erhalten wird. Cyanamid ist krystallinisch, schmilzt bei $+40^\circ$ und zerfliesst an feuchter Luft. Setzt man zu seiner wässerigen Lösung eine geringe Menge Salpetersäure hinzu, so geht es unter Wasseraufnahme in Harnstoff über:



Wird eine Cyanamidlösung mit einem Zusatz von Ammoniak gelinde erwärmt, so geht Cyanamid in *Dicyandiamid* (*Param*) $\begin{matrix} \text{C}_2\text{N}_2 \\ \text{H}_4 \end{matrix} \text{N}_2$ über (Haag). Dieselbe Substanz bildet sich bei Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid NaH_2N

*) Als Oxyd des Schwefelcyans oder als Cyananhydrid der schwefligen Säure kann der Körper $\text{C}_2\text{N}_2\text{SO} = \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix} \text{SO} = \text{SO}(\text{CN})_2$, in dem das Schwefelatom tetravalent wirkend auftritt, angesehen werden. Diese Verbindung bildet sich durch doppelte Zersetzung von Schwefligsäurechloranhydrid SOCl_2 mit Cyansilber (Gauhe). Sie stellt weisse, sublimirbare Krystalle vor, und beim Kochen mit Wasser zerfällt sie den Säurehaloidanhydriden analog in Schwefligsäure und Cyanwasserstoff.

(Anmerk. d. Verf. z. deutsch Uebers.)

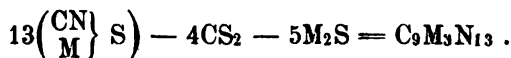
(Beilstein und Geuther). *Dicyandiamid* ist weiss, krystallinisch, schmilzt bei circa 205° und zersetzt sich beim Erwärmen; unter Mitwirkung von Säuren kann es Wasser aufnehmen und erleidet dann eine Umsetzung in das schwachalkalische *Dicyandiamidin* $C_2H_6N_4O$. Diese Umsetzung ist dem Uebergang des Cyanamids in Harnstoff analog.

Beim Eindampfen der wässerigen Lösung oder beim Erwärmen bis auf 150° verwandelt sich Cyanamid in das verdreifachte Polymer *Melamin* (*Tricyantriamid* oder *Cyanuramid*) $C_3N_3(H_2)_3$ } N_3 , welches leicht krystallisiert, alkalische Eigenschaften besitzt und mit Säuren krystallinische Verbindungen eingeht.

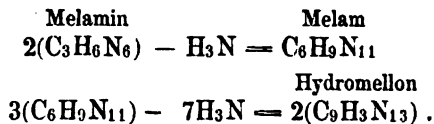
Zu den Derivaten, in denen die Anzahl der Ammoniakstickstoffatome die Atomigkeit des Radicals C_3N_3 übersteigt, gehören: *Melam* $C_6H_9N_{11} = (C_3N_3)_2 \left. \begin{matrix} \\ H_9 \end{matrix} \right\} N_5$ und das sogenannte

Hydromellon oder *Mellonwasserstoffsäure* $C_9H_3N_{13} = (C_3N_3)_3 \left. \begin{matrix} \\ H_3 \end{matrix} \right\} N_1$.

Melam entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von Rhodankalium mit Salmiak und ist ein weisser, pulveriger Körper. *Hydromellon* ist in freiem Zustande wenig bekannt, doch sind seine Metallderivate, sogenannte Mellonmetalle, erforscht. Am bekanntesten von diesen sind die drei Kaliumverbindungen: $C_9H_2KN_{13}$, $C_9HK_2N_{13}$ und $C_9K_3N_{13}$, welche schwerlösliche, weisskrystallinische Substanzen sind. Diese Verbindungen werden durch Umwandlung verschiedener Cyanammiakderivate erhalten und bilden sich auch bei verschiedenen Umwandlungen der Rhodanmetalle durch Verlust von Schwefelkohlenstoff und Schwefelmetall:



Die Beziehungen zwischen den erwähnten Ammiakderivaten des Radicals C_3N_3 und der Möglichkeit, von einem derselben zu einem anderen überzugehen, ist aus folgenden Gleichungen ersichtlich:



Die wichtigsten Cyan-Hydratammoniakderivate mit dem Radical C_3N_3 sind: *Ammelin* $C_3H_5ON_3 = C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} H \\ O \end{array} \right\}$, soge-

gannte *Melanurensäure* $C_3H_4N_4O_2 = C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$, *Ammelid*

$C_6H_5O_3N_6 = (C_3N_3)_2 \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ H_6 \end{array} \right\} O_3$ und *Cyammelursäure* $C_6H_3O_3N_7 =$

$(C_3N_3)_2 \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ N''' \end{array} \right\} O_3$.

Melanurensäure, ein in Wasser unlöslicher weisser pulveriger Körper, bildet sich neben Cyanursäure bei anhaltendem Erwärmen von Harnstoff, und die drei übrigen Verbindungen, ebenfalls weisse starre Substanzen, entstehen aus Melam, Melamin- oder Mellonverbindungen durch besondere Umwandlungen, die bald durch Säuren, bald durch Alkalien hervorgerufen werden. Ammelin und Ammelid sind schwach alkalisch. Cyammelursäure ist fähig, Metallderivate zu geben.

Substituirte Cyan-Ammoniakderivate.

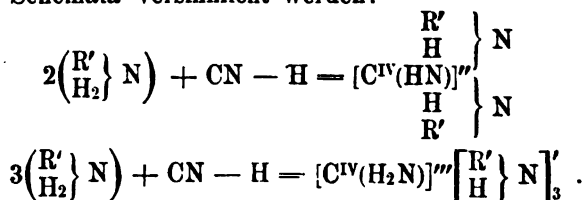
275. Dem Cyanamid entsprechen einige Substanzen, die statt des einfachen Ammoniakrestes (H_2N) einen substituirten Rest ($R'HN'$) oder (R'_2N') enthalten. Solche sind z. B., ausser

dem bereits oben erwähnten Sinnamin, *Cyananilid* $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} CN \\ H \end{array} \right\} N =$

$C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} CIV \\ H \end{array} \right\} N_2$ und *Cyanäthylanilid* $C_2H_5 \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CN \end{array} \right\} N = C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} CIV \\ C_2H_5 \end{array} \right\} N_2$, die bei

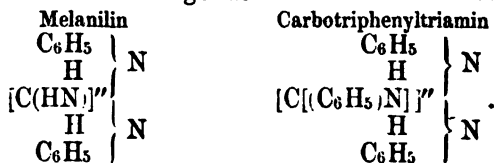
Einwirkung, in der Kälte, von Chlorcyan auf eine ätherische Lösung von Anilin oder Aethylanilin erhalten werden. Die hinter dem Gleichheitszeichen stehenden Formeln weisen besonders auf die Analogie dieser Körper mit den Aminen hin; es sind Amine, in denen das tetravalente Kohlenstoffatom des Cyans die zwei Stickstoffatome zusammenhält; da aber dieses Kohlenstoffatom hier mit den drei Affinitätseinheiten eines Stickstoffatoms verbunden bleibt, so erscheint das Molecul, da es die Gruppe (CN') enthält, zugleich auch als wirkliche Cyanverbindung. Addirt sich Cyananilid zu Wasserelementen, so kann es, ähnlich wie Cyanamid, Phenylharnstoff geben.

Andererseits kann das Cyan, da es in Ammoniakderivate das Atom C^{IV} einführt, durch den Einfluss dieses Atoms eine noch grössere Complication des Aminmolectils, eine noch grössere Anhäufung von Stickstoffatomen in diesem verursachen. In diesem Fall kann darin der Kohlenstoff natrlich nicht als Gruppe CN enthalten sein, in welcher nur *eine* Affinitätseinheit frei ist und daher auch nicht durch ihre Affinität zwei oder drei Gruppen zu einem Molecül vereinigen könnte. Giebt man aber zu (was nach den Umwandlungen von Cyanverbindungen überhaupt wahrscheinlich ist), dass beim Substituiren des Aminwasserstoffs durch Cyan der Stickstoff dieses letzteren mit dem Ammoniakwasserstoff desamins in Wechselwirkung trete, während das Kohlenstoffatom des Cyans die Affinität desjenigen Stickstoffs, welcher im Amin enthalten war, sättigt, so werden derartige Complicationen verständlich und können etwa durch folgende Schemata versinnlicht werden:

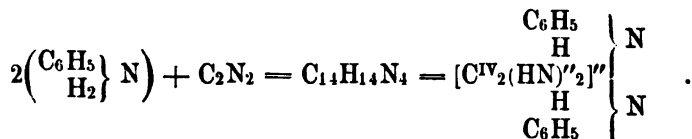


Der ersteren dieser Gleichungen entspricht die Bildung der Triamine, der alkalischen Körper *Melanilin* und *Menaphthalidin*, durch Einwirkung von Chloreyan auf Anilin oder Naphtalidin bei erhöhter Temperatur.

Die hier erörterte Ansicht über den complicirenden Einfluss des Kohlenstoffatoms erscheint noch begründeter, wenn man in Anschlag bringt, dass bei Einwirkung von Vierfachchlorkohlenstoff auf Anilin, in Folge directer Substitution von vier Atomen Ammoniakwasserstoff in drei Anilinmolectlen durch ein Atom Kohlenstoff, ein Analog des Melanilins, *Carbotriphenyltriamin*, erhalten werden kann (A. W. Hofmann). Die gegenseitige Beziehung dieser zwei Amine zu einander lässt sich wahrscheinlich auf folgende Weise versinnlichen:



Andererseits ist einleuchtend, dass Guanidin als Analogon und einfachster Repräsentant dieser Substanzen erscheint. *) — Aehnliche Complicationsfälle können auch bei verschiedenen anderen Reactionen, an denen sich Cyanverbindungen betheiligen, hervorgerufen werden. So entsteht bei Einwirkung von cyansaurem Aethyl auf Natriumalkoholat, unter anderen, das dem Carbotriphenyltriamin analoge *Carbotriäthyltriamin* (A. W. Hofmann), und bei Einwirkung von (freiem) Cyan auf Anilin *Cyananilin* u. s. w. Obgleich letztere Reaction dem Aeussern nach als directe Vereinigung zweier Molecüle Anilin mit *einem* Molecül Cyan erscheint, so kommt dem Cyananilin doch wahrscheinlich folgende Structur zu:

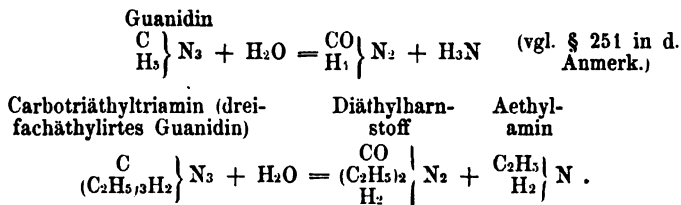


Dieser Structur des Cyananilins würde auch die bewiesene Möglichkeit entsprechen, aus ihm die das Radical der Oxalsäure enthaltenden Ammoniakderivate darzustellen.

276. Zu den an die Cyanammoniakderivate sich anschliessenden Substanzen kann noch *Dreifachcyanphosphor* gerechnet werden, welcher als Analogon des Dreifachchlorphosphors und auch des noch unbekanntes Tricyanamids oder Dreifachcyanstickstoffs angesehen werden kann:



*) Von diesem Standpuncte aus wird die nahe Beziehung aller dieser Körper mit den Harnstoffderivaten verständlich, und es leuchtet auch ein, wie aus ihnen einerseits Cyanverbindungen, andererseits (bei Mitwirkung von Wasserelementen) Harnstoff und dessen Derivate erhalten werden können. Zu den Verwandlungen dieser letzteren Art sind z. B. auch folgende Reactionen zu zählen:



Dreifachcyanphosphor wird beim Erwärmen von Cyansilber mit Dreifachchlorphosphor erhalten (Hübner und Wehrhau). Er ist eine weisse, krystallinische, flüchtige Substanz und erinnert, wie einige andere einfachere Cyanverbindungen, an die Analogie dieses Radicals mit den Halöden; mit Wasser erleidet Cyanphosphor, ähnlich dem Dreifachchlorphosphor, rasch eine Zersetzung und giebt Cyanwasserstoff und phosphorige Säure.

Siebente Gruppe.

Azoverbindungen.

Allgemeine Beziehungen der Azoverbindungen.

277. Azoverbindungen, sowie auch die im folgenden Abschnitte beschriebenen Diazoverbindungen, sind nur für aromatische und noch weiter vom Sättigungspuncte entfernte Substanzen bekannt. Möglicher Weise kann es auch nur für diese Substanzen derartige Derivate geben. Es ist bereits darauf hingedeutet worden, dass die gewöhnlichste Darstellungsweise der Azoderivate auf Reduction von Nitroderivaten durch Natriumamalgam beruht (s. § 126), dass diese Darstellung stets von einer Verdoppelung des Molecüls begleitet ist, und dass einem Nitroderivat im Allgemeinen drei Azoderivate entsprechen, die nach einander bei allmählichem Reduciren entstehen. Zwei Molecüle eines Nitroderivats geben zuerst, wenn sie 30 ausscheiden, ein *Azoxyderivat*, bei fernerer Ausscheidung von einem Atom O entsteht das *Azoderivat*, und durch Hinzuaddiren von 2H zu diesem letzteren bildet sich das *Hydrazoderivat*.

Jedes *Azoderivat* erscheint, wenn man die Hälfte seines Molecüls mit jenem ursprünglichen Körper, welcher nitriert worden, vergleicht, als Substitutionsproduct von *einem* Atom Wasserstoff im Molecül dieses Körpers durch *ein* Atom Stickstoff; z. B.:

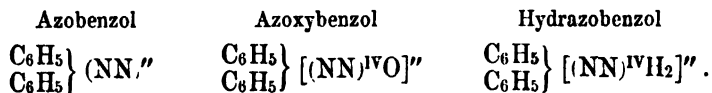
Benzol
C₆H₆

Azobenzol (Azobenzid)
(halbes Molecül)
C₆H₅N.

Unabhängig von dem Vorhandensein derjenigen Stickstoffatome, welche die Azoverbindungen characterisiren, können in denselben auch noch andere verschiedene Gruppen, welche so zu sagen die andere Seite ihres chemischen Characters bedingen, enthalten sein. Auf diese andere Seite des chemischen Characters sind jene Stickstoffatome, wie es scheint, von geringem Einfluss. So besitzen die von Benzol abstammenden Azoverbindungen, wie Benzol und Nitrobenzol selbst, keine saure oder alkalische Eigenschaften; *Azoxybenzoësäure* (Griess), *Azo-* und *Hydrazobenzoësäure* (Strecker) sind, wie Benzoë- und Nitrobenzoësäure, von deutlich sauren Eigenschaften (und, in Folge der Verdoppelung des Molecöls, zwei-basisch); *Hydrazoanilin* (Haarhaus) ist, ähnlich dem Anilin, alkalisch; ebenfalls alkalisch sind die Azoproducte, welche Azobenzol vorstellen, in dem ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Ammoniakreste substituirt sind.

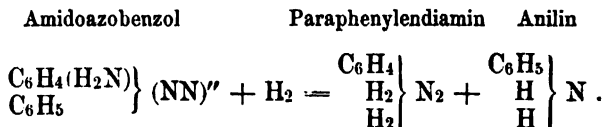
Chemische Structur der Azoverbindungen.

277 a. Was die chemische Structur der Azoverbindungen anbelangt, so kann man dieselbe, da die Zahl der gesammelten Thatsachen noch ziemlich unbedeutend ist, kaum als endgültig festgestellt betrachten. Sehr wahrscheinliche Ansichten über diesen Gegenstand, für die auch alle bis jetzt gemachten Erfahrungen sprechen, sind jedoch in neuerer Zeit von Kekulé entwickelt worden. Diesen Ansichten zufolge wären die Azoverbindungen *nicht einheitliche* Molecöle, deren zwei kohlenstoffhaltige Theile durch die zwei *unmittelbar* mit einander vereinigten Stickstoffatome in der Weise zusammengehalten werden, dass diese Stickstoffatome die *Kohlenstoffaffinität* jener beiden Theile befriedigen. In den Azoxyverbindungen sollen diese Stickstoffatome ausserdem ein Sauerstoffatom, und in den Hydrazoverbindungen zwei Wasserstoffatome binden:



Addiren sich noch zwei weitere Wasserstoffatome zu Hydrazobenzol, so hört der Zusammenhang zwischen den trivalent-wirkenden Stickstoffatomen auf, da die dieselben mit einander

bindenden Affinitätseinheiten nun durch Wasserstoff befriedigt werden, und aus einem Molecul Hydrazobenzol müssen dann zwei Molecüle Anilin entstehen. Diese letztere Art der Umwandlung ist auch für das *Amidoazobenzol* (Azobenzol, in dem ein Atom Wasserstoff des Phenyls durch den Ammoniakrest vertreten ist) bei der Einwirkung von Zinn mit Salzsäure beobachtet worden (Griess und Martius). Hierbei entstehen Anilin und *Paraphenyldiamin* (eins der isomeren Phenyldiamine (s. § 256), welche alle als Anilin angesehen werden können, in dem ein Atom Wasserstoff des Phenyls durch den Ammoniakrest vertreten ist):



Werden umgekehrt dem Anilin Ammoniakwasserstoffatome entzogen, so können die nun freie Stickstoffaffinität besitzenden Reste zweier seiner Molecüle sich mit einander vereinigen und Azobenzol liefern. Dieses geschieht in der That bei der Einwirkung einer verdünnten Lösung von Kaliumhyper-manganat auf Anilin (Glaser).

Die hier erörterte Anschauung über die chemische Structur der Azoderivate nimmt in denselben die Anwesenheit derselben Gruppe (NN)'' an, deren Vorhandensein in den Diazoverbindungen kaum bezweifelt werden kann. Bei dem schroffen Unterschiede der Eigenschaften dieser zwei Arten von Substanzen, bei der grossen Beständigkeit der Azoderivate und der bemerkenswerthen Leichtigkeit, mit welcher Diazokörper ihren Stickstoff ausscheiden, erscheint eine solche Annahme einigermassen befremdend. Dem entgegen muss aber hier, ausser der schon oben (§ 251 in der Anmerk.) gemachten Bemerkung über das je nach den Umständen verschiedene Verhalten von Stickstoffatomen, die Thatsache angeführt werden, dass es nun gelungen ist, eine der Diazoverbindungen, das *Diazoamidobenzol*, in die ihm metamere Azoverbindung, das *Amidoazobenzol*, direct überzuführen (Kekulé). Diese Verwandlung geschieht in der Lösung bei der Anwesenheit von chlorwasserstoffsäurem Anilin (s. unten § 253).

Darstellungsweisen und Eigenschaften der Azoverbindungen.

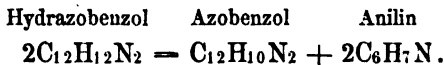
278. Bei weitem die Mehrzahl der bis jetzt dargestellten Azoverbindungen ist bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitroproducte erhalten worden; hierher gehören ausser den von Benzoësäure derivirenden Azoverbindungen: *Azoanissäure* (Alexejeff), *Azotoluol* und *Azoxytoluol*, *Azotoluid* und *Azoxytoluid* (Javorsky, Verigo), *Azocymol*, *Azocymid*, *Azoxytol*, *Azoxylid*, (Verigo), *Azoxynaphtalin*, *Azoxynaphtalid* (Javorsky), *Hydrasoanilin* u. a. Dass Azokörper übrigens auch auf anderen Wegen dargestellt werden können, ist schon oben hervorgehoben. Ausserdem kann man anführen, dass *Azoxybenzol* (*Azoxybenzid*) durch Einwirkung einer alkoholischen Aetzkalilösung auf Nitrobenzol zuerst bereitet wurde (Zinin); auf dieselbe Weise ist Azoxybenzoësäure aus Nitrobenzoësäure dargestellt worden (Griess). Auch Azobenzol selbst wurde anfangs beim Destilliren von Nitrobenzol mit einer Lösung von Kali in Alkohol erhalten (Mitscherlich). Ferner entsteht aus Nitrobenzyl $C_{14}H_9(NO_2)O_2$, welches durch Einfluss von Salpetersäure auf Desoxybenzoin (s. § 220 *) erhalten wird, bei Einwirkung derselben Aetzlaug, Azobenzoësäure, die mit der aus Nitrobenzoësäure erhaltenen entweder isomer oder identisch ist. In allen diesen Reactionen geschieht die Reduction, wie es scheint, auf Kosten des Alkohols, der hierbei in Aldehyd übergeht. Sie kann jedoch auch unter anderen Bedingungen stattfinden: beim Destilliren von Nitrobenzol mit Eisen und Essigsäure bildet sich ebenfalls Azobenzol (Noad); lässt man Schwefelwasserstoff durch eine kalte alkoholische, mit Ammoniak gesättigte Lösung von Azobenzol streichen, so erhält man (A. W. Hofmann) *Hydrasobenzol*. Ferner kann Azobenzoësäure bei Einwirkung von Zink auf eine ammoniakalische Lösung von Nitrobenzoësäure erhalten werden (Siebert). — Endlich bilden sich alkalische Azoderivate, *Amidoazobenzol* (*Amidodiphenylimid* von Griess und Martius) und *Amidoazonaphtalid* (Amidodinaphtylimid von Martius), welche Azobenzol und Azonaphtalid

*) Dieser letztere Körper soll nach neueren Untersuchungen von Limpricht und Schwannert *Toluylenoxyd* sein, d. h. das Anhydrid von *Toluylenglycol* $\left. \begin{matrix} C_{14}H_{12} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$, welcher selbst identisch mit dem Hydrobenzoin von Zinin sein soll. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

vorstellen, in denen ein Atom Wasserstoff durch einen Ammoniakrest substituiert ist, wenn Salpetrigsäure bei erhöhter Temperatur auf eine alkoholische Lösung von Salzen des Anilins und Naphtylamins einwirkt, oder beim Erwärmen von wässrigen Lösungen derselben Salze mit zinnsaurem Natrium. Hier scheint die Bildung, im ersten Falle wenigstens, auf dem schon erwähnten Uebergange des zuerst sich bildenden Diazoamidobenzols, bei Gegenwart von Anilinsalz, in das metamere Amidoazobenzol zu beruhen (Kekulé).

Auf eine ganz entsprechende Weise kann auch *Triamidoazobenzol* $C_{12}H_7(H_2N)_3N_2$ entstehen, wenn eines der Phenylen-diamine statt Anilin mit Salpetrigsäure behandelt wird (Griess und Caro).

279. Azoverbindungen sind im Allgemeinen krystallinische, ziemlich schwer lösliche Körper. Azo- und Azoxysubstanzen sind gewöhnlich mehr oder weniger intensiv gelb, und einige auch roth gefärbt. Zu den letzteren gehört Azoxybenzol nebst seinen Homologen; die Hydrazoverbindungen hingegen sind häufig farblos. Azobenzol und seine Homologe, Amidoazobenzol, Hydrazoanilin und einige andere sind ohne Zersetzung flüchtig; dahingegen können Azoxybenzol, dessen Analoge und allgemein auch Azoderivate verschiedener Säuren nicht überdestillirt werden. Hydrazoderivate besitzen eine grosse Neigung, durch Oxydiren Wasserstoff zu verlieren und in Azoderivate überzugehen. Dieser Verwandlung unterliegt leicht Hydrazobenzol, wie Hydrazobenzoëssäure u. a. Für Hydrazoderivate ist auch ein Zerfallen in einen amidirten Körper und das Azoderivat charakteristisch; die oben erwähnte Hydrazobenzoëssäure giebt schon beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Azobenzoë- und Amidobenzoëssäure (Benzalanin) (Strecker), während Hydrazobenzol beim Erwärmen Anilin und Azobenzol liefert (A. W. Hofmann):



Die Azoverbindungen können bestimmten Umwandlungen unterliegen, bei denen sie sowohl ihren Stickstoff, als auch ihr verdoppeltes Molecul beibehalten. So entstehen z. B. beim Nitriren von Azoxybenzid zugleich zwei isomere einfachnitrierte Producte, *Nitrazoxybenzid* und *Isonitrazoxybenzid*, von denen das letztere

in Alkohol weit leichter als das erstere löslich ist (Zinin). Aus Azobenzol werden ebenfalls *Nitrazobenzol* und *Dinitrazobenzol* erhalten. Alle diese Nitroproducte können beim Reduciren Alkalien geben; aus Nitrazobenzol wird wahrscheinlich *Amidoazobenzol* entstehen, und aus Dinitrazobenzol ist ein *Diphenin* (*Diamidoazobenzol*) genanntes Alkali $C_{12}H_8N_2(NH_2)_2$ erhalten worden (Laurent und Gerhardt).

Die Azoderivate der Kohlenwasserstoffe können sich direct mit Brom (Br_2) vereinigen; diese Eigenschaft ist an Azobenzol und Azotoluol (Azotoluid) beobachtet worden.

Einer interessanten Umwandlung in eine metamere Substanz mit *einheitlichem* Molecül, in sogenanntes *Benzidin* (*Diphenylendiamin*, *Xenylendiamin*) $C_{12}H_{12}N_2 = \frac{(C_{12}H_8)''}{(H_2)_2} N_2$, unterliegt Hydrazobenzol, wenn dasselbe mit Säuren erwärmt wird. Benzidin entsteht auch anstatt Hydrazobenzol, wenn Azoxybenzol oder Azobenzol *in der Wärme* mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt werden (Zinin). Dass Benzidin ein primäres Diamin vorstellt, ist durch das Aethyliren desselben bewiesen, und seine einheitliche Natur geht ausserdem aus einigen seiner Bildungsweisen hervor. Benzidin kann namentlich durch Reduction von zweifachnitrirem Diphenyl erhalten werden (Fittig). Es bildet sich ferner bei der Einwirkung von Natrium auf Monobromanilin $\left. \begin{array}{l} C_6H_4Br \\ H_2 \end{array} \right\} N$ (Glaser). In diesem letzteren der Entstehung von Diphenyl (s. § 118) analogen Falle geschieht die Bildung von Benzidin, ähnlich der Bildung von Azobenzol bei der Oxydation von Anilin (s. § 277a), in Folge der Vereinigung zweier Anilinreste. Hier verbinden sich aber diese Reste offenbar vermittelst der Kohlenstoffaffinität, welche durch Brom gesättigt war, und das Molecül wird einheitlich, während bei der erwähnten Bildung von Azobenzol die Vereinigung der Anilinreste vermittelst Stickstoffaffinität geschieht, und ein *nicht einheitliches* Molecül gebildet wird.

280. Ausser den genügend erforschten und in den vorigen Paragraphen beschriebenen stickstoffhaltigen Substanzen giebt es noch einige stickstoffhaltige Körper, die zwar Gegenstand

zahlreicher Untersuchungen gewesen, deren Structur aber bis jetzt noch entweder ganz unbekannt oder wenig bekannt blieb. Soviel lässt sich jedoch mit Gewissheit behaupten, dass sie entweder einer der beschriebenen Hauptabtheilungen von Stickstoffverbindungen angehören, oder eine ganz eigenthümliche Gruppe bilden, in keinem Fall jedoch den Diazoderivaten, von denen weiter unten die Rede sein wird, beizuzählen sind. — Einige dieser Körper, die besser bekannt und verhältnissmässig einfach zusammengesetzt sind, stehen in naher Beziehung zu aromatischen Substanzen, und sind durch ihre Umwandlungen eng mit einander verbunden; es sind Derivate des *Indigo*. Andere stickstoffhaltige Substanzen von unbekannter Structur sind wegen ihrer physiologischen Bedeutung von grosser Wichtigkeit. Sie stellen die Hauptbestandtheile des thierischen Organismus vor und sind in grösserer oder geringerer Menge auch in Pflanzen zu finden. Diese Körper enthalten, ausser Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, gewöhnlich noch Schwefel, und zuweilen auch andere Elemente. In ihren Eigenschaften stimmen sie gewöhnlich sehr mit einander überein, besitzen unstreitig ein sehr hohes Moleculargewicht und zeichnen sich durch Veränderlichkeit aus. Ihre Veränderlichkeit giebt sich unter anderen durch ihre Fähigkeit kund, in Fäulniss überzugehen, d. h. in verschiedene einfachere (häufig übelriechende) Producte zu zerfallen. Dieses Zerfallen wird durch Entwicklung niederer (wie es scheint, gewöhnlich animalischer) Organismen hervorgerufen (Pasteur) und entspricht vollkommen der Gährung zuckerartiger Substanzen. Die wichtigsten unter diesen Substanzen werden gewöhnlich unter dem Namen *Proteinkörper* zusammengefasst.

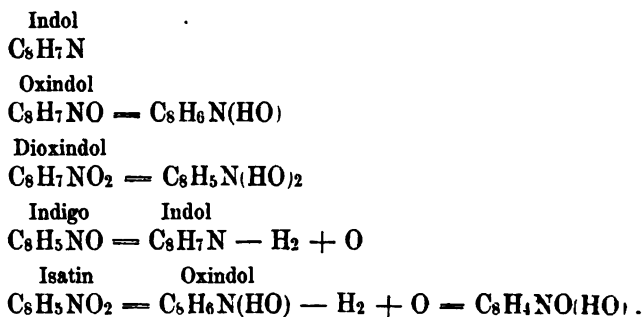
Derivate von Indigo.

Indigo ist im Saft verschiedener Pflanzen (Indigofera, Isatis u. a.), wahrscheinlich in Gestalt eines eigenthümlichen Glukosids *Indican* (Schmuck), enthalten, und schlägt sich beim Gähren des Saftes und bei Einwirkung von Luft auf denselben in unreinem Zustande nieder. *Indican* ist ausserdem, freilich in geringer Menge, im Urin vieler Säugethiere gefunden worden (Hoppe-Seyler) und wird zuweilen auch im Eiter angetroffen.

Reines *Indigblau* C_8H_5ON wird in krystallinischer Form

durch Destillation von rohem Indigo, oder durch Reduction und darauf folgende Oxydation dieses letzteren an der Luft erhalten. Aus dieser Substanz kann durch regelmässige Umwandlungen, ohne Zerstörung des Moleküls, eine ganze Reihe von Producten erhalten werden; zerstörend wirkende Reactionen führen jedoch zur Bildung von Salicyl- oder, allgemeiner, von Benzolderivaten. Die Umwandlungen der Indigoverbindungen erinnern theilweise an die der Harnstoffderivate. Reducirende Reagentien verwandeln Indigblau in *Indigweiss* $C_{16}H_{12}O_2N_2$, in Folge einer Reaction, die an den Uebergang des Alloxans in Alloxanthin erinnert. Indigweiss, ein in Alkohol löslicher Körper, verwandelt sich unter Einwirkung sämtlicher oxydirender Reagentien, selbst unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft, leicht wieder in Indigblau. Die Oxydation von Indigblau (z. B. durch verdünnte Salpetersäure) führt zur Bildung von *Isatin* $C_8H_5O_2N$, einer in Wasser löslichen Substanz, die gelbrothe prismatische Krystalle bildet. Isatin giebt bei Einwirkung von Alkalien, ähnlich dem Alloxan, durch directe Vereinigung *isatinsaure* Salze $C_8H_6MO_3N$. Isatin kann nicht mehr durch Reduction in Indigblau übergeführt werden; mit Natriumamalgam bildet es aber (Knop) das weisse krystallinische *Dioxindol* (*Hydrindinsäure*) $C_8H_7NO_2$, welches unter oxydirenden Einflüssen leicht wieder in Isatin übergeht. Eine weniger energische Reduction des Isatins (durch Schwefelammonium, oder durch Zink mit Schwefelsäure) führt zur Bildung eines ebenfalls krystallinischen Uebergangsproductes, des *Isatids* $C_{16}H_{12}N_2O_4$. Die Beziehungen zwischen Isatin, Isatid und Dioxindol laufen offenbar den zwischen Alloxan, Alloxanthin und Dialursäure bestehenden parallel. Wird eine Lösung von Dioxindol mit Glycerin erwärmt, so bildet sich aus ihr unter Wasserverlust das violette pulverige *Indin* $C_{16}H_{10}N_2O_2$, welches ein Polymer des Indigblau's ist. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *Dioxindol* entsteht das krystallinische flüchtige *Oxindol* C_8H_7NO und endlich kann aus diesem letzteren durch Erwärmen mit Zinkstaub *Indol* C_8H_7N erhalten werden (Baeyer). Indol ist ein krystallinischer, schmelzbarer und destillirbarer Körper, welcher dem Naphtylamin ähnlich riecht. Ausserdem ist durch verschiedene Verwandlungen noch eine Anzahl verschiedener anderer Körper, welche meistentheils als Derivate der genannten angesehen werden können, erhalten worden. Eine Zusammen-

stellung der einfacheren Indigoderivate lässt die nahen Beziehungen ihrer Zusammensetzung leicht erkennen:



Was die chemische Structur des als Ausgangspunct anzusehenden Indols anbetrifft, so sei nur bemerkt, dass in demselben jedenfalls die Kohlenstoffgruppierung C_6^{VI} des Benzols enthalten ist, und dass das noch darzustellende *Azocinnamol* mit dem Indol polymer wäre. Die Anwesenheit der Gruppierung C_6^{VI} in den Indigoderivaten offenbart sich unter anderen in folgenden tiefergreifenden Verwandlungen: durch Einwirkung von geschmolzenem Aetzkali entstehen aus Indigo Anthranil- und Salicylsäure und (beim Destilliren). Anilin; Isatin geht schon beim Destilliren mit starker Kalilauge in Anilin über, wobei Wasserstoff frei wird; die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Indigo in der Wärme führt zur Bildung von Nitrosalicyl- (*Indigo*-, *Anil*-)Säure; bei trockener Destillation von hydrindinsäurem Silber entsteht Bittermandelöl (Knop) u. s. w.

Stickstoffhaltige Substanzen thierischer Organismen.

281. Gewöhnlich unterscheidet man und belegt mit verschiedenen Namen verschiedene Proteinverbindungen, die nach Zusammensetzung fast übereinstimmen und in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich sind. Solche sind: *Eiweissstoff* oder *Albumin*, welches sich im Eiweiss, in der Lymphe des Blutes, in verschiedenen anderen animalischen Flüssigkeiten, in Pflanzensäften u. a. findet; *Faserstoff* oder *Fibrin*, ebenfalls im Blute und auch in kleinerer Menge in Pflanzen anzutreffen; *Syntonin* oder *Muskelfibrin*; *Käsestoff* oder *Casein* oder (aus Pflanzen) *Legumin*; *Globulin*, in der Krystalllinse des Auges:

Haematokrystallin (*Haematoglobulin*), das in den Blutkörperchen enthalten und vor allen vorigen durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. — Da der Unterschied zwischen diesen Substanzen fast nur in ihren äusseren Eigenschaften besteht und zudem viele von ihnen, in verschiedenen Organismen oder verschiedenen Theilen *eines* Organismus enthalten, in Gestalt mannichfaltiger Varietäten auftreten, denen wiederum selbständige Benennungen beigelegt worden, so lässt sich bei dem Mangel an Kriterien durchaus nicht dafür bürgen, dass diese Substanzen bestimmte chemische Species repräsentiren. Es ist hingegen leicht möglich, dass hier unter einem Namen mehrere, zwar verwandte, doch verschiedene Substanzen vereinigt sind; so kann z. B. nach den verschiedenen Krystallformen, welche das aus dem Blute verschiedener Thiere erhaltene Haematokrystallin zeigt, angenommen werden, dass unter dieser Benennung verschiedene Körper zu verstehen sind. Die meisten der erwähnten Substanzen zeichnen sich durch ihr Vermögen aus, in löslichem Zustande vorkommen und aus diesem unter gewissen Bedingungen (beim Erwärmen, bei Einwirkung verschiedener Reagentien, oder zuweilen auch ganz von selbst) in den *geronnenen* (*pectosen?* s. § 98), *unlöslichen* Zustand übergehen zu können. Bei diesem Uebergange scheidet sich übrigens öfters eine geringe Quantität alkalischer Salze aus, die, wie es scheint, in diesem Falle als nothwendiger Bestandtheil der löslichen Varietäten der Proteinverbindungen zu betrachten sind. Zahlreiche Elementaranalysen haben in allen erwähnten Substanzen einen gleichen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff nachgewiesen, während der Gehalt an Schwefel, welcher stets in ihnen anzutreffen ist, schwankt, doch im Vergleich zur Quantität der übrigen Elemente immer nur gering ist. Die Moleculargrösse der Proteinverbindungen ist unbekannt, doch lassen sich aus der Zusammensetzung der Niederschläge, die sie mit einigen Salzen geben, einige Vermuthungen aufstellen. So nimmt man an (Lieberkühn), dass das Albuminmolecul wenigstens 72 Atome Kohlenstoff enthalte. Der gleiche Platingehalt (circa 5,5%) der meisten Niederschläge, die in Lösungen von Proteinkörpern durch Platincyankalium hervorgebracht werden (Schwarzenbach), führt mit einiger Wahrscheinlichkeit zu der Annahme, dass die Grösse des Moleculs der meisten Proteinkörper gleich

ist. Der Platingehalt in dem mit Casein erhaltenen Niederschlage wurde doppelt so gross, wie der erwähnte gefunden, während der procentische Schwefelgehalt von Casein nur halb so gross wie der von Albumin sein soll (Schwarzenbach). Daraus kann vielleicht der Schluss gezogen werden, dass bei gleicher Moleculargrösse von Casein und Albumin der erstere fähig ist, Metall an jene Stelle aufzunehmen, an welcher im Albumin Schwefel steht.

An die wichtigsten, bereits erwähnten Substanzen schliessen sich noch zahlreiche, diesen in ihrer Zusammensetzung gleichende Körper an, die ebenfalls in thierischen Organismen als normale oder pathologische Producte auftreten und für Derivate der Hauptproteinverbindungen gehalten werden. Solche sind: *Paralbumin* und *Metalbumin*, *Pancreatin*, in der Bauchspeicheldrüse; *Pepsin*, welches im Magensaft enthalten ist und hauptsächlich das Lösen der Proteinsubstanzen bei der Verdauung und ihren Uebergang in *Peptone* (beim Erwärmen nicht gerinnende Stoffe) bewirkt. Ferner unterscheidet man: *Glutin* oder *Knochenleim*, *Choudrin* oder *Knorpelleim*, *Keratin* (die Substanz der Haare, Hufe, Hörner, Nägel), *Fibroin* (die Substanz der Seide, Spinnweben u. a.). — Zwischen Cellulose und den Proteinsubstanzen steht das *Chitin*, welches bedeutend von den Proteinverbindungen abweicht, indem es die festen Körpertheile der Insecten, Spinnen und Krustaceen bildet und bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure eine bedeutende Menge eines zuckerartigen Körpers liefert (Berthelot).

Zu den stickstoffhaltigen Substanzen von unbekannter Structur müssen auch die verschiedenen im Thierreich vorkommenden Pigmente gerechnet werden. Hier können die Farbstoffe des Blutes genannt werden: im normalen Blute *Hämatin*, welches Eisen enthält, und das krystallisirte Product desselben, *Hämin*, und im Blute von Extravasaten *Hämatoidin*. Der letztere Körper ist auch krystallisationsfähig, und vielleicht identisch mit dem rothen Farbstoff der Galle *Cholepyrrin* (*Bilirubin*, *Bilifulvin*, *Biliphain*). Zwischen der Zusammensetzung des Bilirubins und der andern Farbstoffe der Galle, der grünen *Biliprasin* und *Biliverdin* und des braunen *Bilifuscin*, bestehen, wie es scheint, einfache Beziehungen, und diese Körper unter gewissen Einflüssen, sich einer in den andern (Städeler). Vermuthlich stehen auch Hämatin

und Bilirubin ihrer Zusammensetzung nach in einem ziemlich einfachen Verhältniss zu einander (Hoppe-Seyler).

Endlich gehört zu den stickstoffhaltigen Substanzen animalischen Ursprungs *Protagon*, welches hauptsächlich im Gehirn zu finden ist und aus diesem durch Alkohol ausgezogen werden kann. Dieser Körper kann, in Form mikroskopisch-kleiner Krystalle, in reinem Zustande erhalten werden, und repräsentirt ohne Zweifel eine chemische Species. Er enthält in seiner Zusammensetzung Phosphor und soll die äusserst complicirte Formel $C_{116}H_{241}N_4PO_{22}$ besitzen. Protagon kann regelmässigen Verwandlungen unterliegen: z. B. mit Barytwasser gekocht, bildet es Glycerinphosphorsäure, einige Fettsäuren und *Neurin* (s. § 258). Auch in den rothen Blutkügelchen ist Protagon gefunden worden (Hermann).

Was die chemischen Beziehungen der stickstoffhaltigen animalischen Substanzen zu anderen weniger complicirten und bereits bestimmten Körpern anbelangt, so sind hierüber einige Vermuthungen ausgesprochen worden (Hunt), die im Allgemeinen darauf hinauslaufen, dass diese complicirten stickstoffhaltigen Körper Ammoniakderivate von Kohlenhydraten und von mit diesen verwandten Substanzen sein könnten, nämlich solche Derivate, die statt eines Theils Sauerstoff Schwefel enthalten. Es ist in der That gelungen durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenhydrate bei erhöhter Temperatur Verbindungen zu erhalten, die einige Aehnlichkeit mit stickstoffhaltigen animalischen Substanzen besitzen (P. Thénard, Schützenberger).

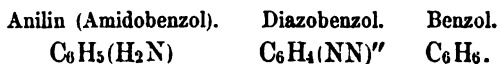
Achte Gruppe.

Diazoverbindungen.

Allgemeine Beziehungen der Diazoverbindungen.

282. Bis jetzt sind die Diazoverbindungen nur auf eine Weise, durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf die Ammoniakreste (H_2N)' enthaltenden Substanzen, dargestellt worden (P. Griess). Die Umwandlung besteht hier in einer Sub-

stitution von drei Atomen Wasserstoff durch ein Atom Stickstoff. Zwei von diesen der Substitution unterliegenden Wasserstoffatomen sind jedesmal diejenigen, welche dem Ammoniakrest gehören. In der That enthält z. B. das aus salpetersaurem Anilin $C_6H_5N_2O_3$ entstehende Diazoderivat, sogenanntes *Salpetersäure-Diazobenzol* $C_6H_5N_3O_3$, keinen Ammoniakwasserstoff mehr; und wird ein Körper mit substituirtem Ammoniakrest, z. B. Aethylanilinsalz, der Einwirkung von Salpetrigsäure unterworfen, so bildet sich der nämliche Diazokörper, der auch aus dem Anilinsalze entsteht, während Aethyl sich als Alkohol ausscheidet (Griess). — Das von Salpetrigsäure herrührende ins neue Molecül tretende Stickstoffatom nimmt also immer die Stelle von zwei Atomen ein, welche die zwei Affinitätseinheiten vom ammoniakalischen Stickstoffatom sättigten, und demnach ist die Annahme, dass sich hier eine zweiatomige, aus zwei mit einander verbundenen Stickstoffatomen bestehende Gruppe ($N''N'''$) bilde, am natürlichsten. Sieht man von der Anwesenheit der Elemente von Salpetersäure in dem Molecül des Salpetersäure-Diazobenzol's ab, und vergleicht Diazobenzol mit dem normalen Körper, dem Benzol, aus dem das Anilin selbst sich durch Substitution ableiten lässt, so hat man folgende Parallele:



Auf diese Weise betrachtet, erscheint das Diazoderivat als Resultat einer Substitution von zwei Atomen Wasserstoff in der normalen Substanz durch zwei Atome Stickstoff und unterscheidet sich von dem halben Molecül des entsprechenden Azoderivats durch einen doppelt so grossen Stickstoffgehalt. Es muss jedoch sogleich bemerkt werden, dass die hier angeführte Diazobenzolformel keine rationelle ist, und dass es sogar kaum ein solches für sich bestehendes Diazobenzolmolecül giebt.

In Diazoderivate können verschiedene aromatische und weniger gesättigte Verbindungen verwandelt werden. Sind überhaupt in diesen Verbindungen ausser dem die Verwandlung erleidenden Ammoniakrest noch andere, für die betreffende Substanz mehr oder weniger charakteristische Atome oder Gruppen enthalten, so bleiben diese öfters auch im Diazoderivat

und verleihen ihm einen bestimmten chemischen Character. Aus Amidosäuren (Benzalanin, Anthranilsäure u. a.) entstehen auf diese Weise *Diazosäuren* d. h. Molecüle, in denen der Säurewasserstoff noch zugegen ist; aus Nitranilin oder nitrirten Amidosäuren bilden sich *Nitrodiazobenzol* und *Nitrodiazosäuren*; aus Haloïdderivaten in Zusammensetzung mit Ammoniakrest werden Diazoderivate erhalten, in denen ein Theil des Wasserstoffs durch Haloïd vertreten ist u. s. w. — Ferner kann auch doppelt so viel Wasserstoff als bei der Bildung der Diazoderivate durch zwei Atome Stickstoff substituirt werden, wenn der der Umwandlung unterzogene Körper mehr als *einen* Ammoniakrest enthielt. Auf diese Weise können *Tetrazo-* oder richtiger *Didiazoderivate* entstehen.

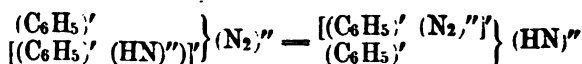
Chemische Structur der Diazokörper.

282a. Nur in verhältnissmässig seltenen Fällen wird ein amidirtes (einen Ammoniakrest H_2N enthaltendes) Molecül in das für sich bestehende Molecül von Diazoderivat verwandelt. Gewöhnlich bildet sich ein complicirterer Körper, welcher nach seiner *empirischen* Zusammensetzung als Verbindung des Diazoderivats entweder mit einem Molecül vom unveränderten Amidokörper oder mit irgend einem anderen Molecül angesehen werden kann. Der erstere Fall kann z. B. für Anilin und Amidobenzoësäure u. s. w. eintreten, welche unter gewissen Bedingungen sogenanntes *Diazoamidobenzol* $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_4N_2 + C_6H_7N$ und *Diazoamidobenzoësäure* $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_7H_4O_2N_2 + C_7H_7O_2N$ liefern. Dem zweiten Falle entsprechen, ausser dem oben erwähnten Salpetersäurediazobenzol, *saures Schwefelsäurediazobenzol* $C_6H_6N_2SO_4 = C_6H_4N_2 + SH_2O_4$, *Salpetersäurediazobenzoësäure* $C_7H_5N_3O_5 = C_7H_4N_2O_2 + NHO_3$ u. s. w. Wollte man diese complicirteren Körper als Aneinanderlagerung zweier Molecüle betrachten, wie dies die soeben angeführten Gleichungen vorstellen, so bliebe es unerklärt, warum die darin enthaltenen Diazomolecüle sich nicht isoliren lassen.

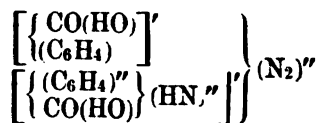
Diese und andere Erwägungen haben Kekulé zu folgender Hypothese über die Structur der Diazokörper geführt: in denselben hängt die aromatische Kohlenstoffgruppe vermittelst nur *einer* Affinitätseinheit mit der zweiatomigen Gruppe (N_2)" zusammen und letztere bindet mit ihrer zweiten Affinitätseinheit einen anderen Rest in der Weise, dass diese zweite Stickstoffaffinitätseinheit

stets, wenn auch der andere Rest kohlenstoffhaltig ist, nicht unmittelbar die Kohlenstoffaffinität dieses Restes, sondern die Affinität eines seiner anderen Elemente befriedigt. Hiermit wird die Existenz der obenerwähnten complicirten Verbindungen erklärt und dieselben erscheinen als wahre Molecüle:

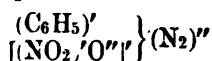
Diazoamidobenzol



Diazoamidbenzoëssäure



Salpetersäurediazobenzol



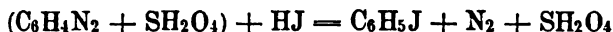
Saures Schwefelsäurediazobenzol



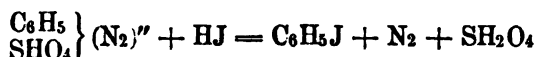
Für die Bildung derselben werden also entweder zwei Molecüle von einem amidirten Körper oder ein Molecül vom amidirten Körper und ein anderes, wenn auch kohlenstoffreies, Molecül verwendet. Das an die Stelle von 3H eintretende Stickstoffatom substituirt dabei zwei Atome Ammoniakwasserstoff in einem amidirten Molecüle und ein Atom Wasserstoff eines anderen Molecüls. Dieses letztere Atom ist im ersten Falle, bei der Bildung von Diazoamidokörpern, Ammoniakwasserstoff des zweiten amidirten Molecüls; bei der Bildung von Salpetersäurediazobenzol und von saurem Schwefelsäurediazobenzol rührt dasselbe aber von den in diesen Säuren enthaltenen Wasserresten her.

Zu Gunsten dieser Anschauungsweise spricht das Verhalten der Diazokörper. Will man Diazobenzol als selbständiges Molecül betrachten, so muss in demselben der zweiatomige Benzolrest $(\text{C}_6\text{H}_4)''$ angenommen werden, während nach der Ansicht von Kekulé in dem Diazoamidobenzol, Salpetersäurediazobenzol und anderen sogenannten Verbindungen von Diazobenzol das einatomige Phenyl $(\text{C}_6\text{H}_5)'$ vorhanden ist, und in der That treten bei den Verwandlungen von Diazobenzolverbindungen stets Körper auf, in welchen mindestens fünf mit der aromatischen Kohlenstoffgruppierung verbundene Wasserstoffatome enthalten sind. Wirkt Jodwasserstoffsäure auf saures

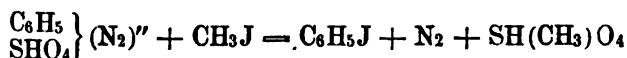
Schwefelsäurediazobenzol ein, so entsteht Monojodbenzol, freier Stickstoff und Schwefelsäure. Sieht man die genannte Diazoverbindung als eine Aneinanderlagerung der Moleküle an, so würde man diese Reaction durch folgendes Schema ausdrücken müssen:



Bei Annahme der Hypothese von Kekulé entspricht dieselbe der Gleichung:



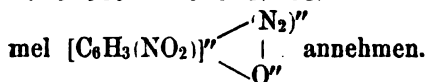
Im ersten Falle nimmt man an, dass der Wasserstoff und das Jod des Jodwasserstoffmoleküls zum Rest $(C_6H_4)''$, im zweiten Falle dass nur das Jod in die aromatische Verbindung tritt, während der Wasserstoff des Jodwasserstoffs das Molekül der Schwefelsäure ergänzt. Dieser letzteren Annahme entspricht in der That die Einwirkung der Analoge des Jodwasserstoffs, Jodmethyl und Jodaethyl, auf saures Schwefelsäurediazobenzol; es entstehen Monojodbenzol, Stickstoff und Methyl- oder Aethylschwefelsäure (Kekulé):



Nimmt man das Vorhandensein des zweiatomigen Restes $(C_6H_4)''$ in den Diazobenzolverbindungen an, so müsste man weiter bei der Einwirkung der Haloide auf dieselben die Entstehung von Bichlor-, Dibrombenzol erwarten dürfen, es entstehen aber hierbei in Wirklichkeit nur Monochlor-, Monobrombenzol.

Die vermuthliche Existenz von freiem Diazobenzol und einiger seiner substituirtten Derivate scheint wohl der Hypothese von Kekulé entgegenzutreten, diese Körper sind aber nur im unreinen Zustande dargestellt und nicht analysirt worden, so dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, sie auch für Hydrate z. B. $[C_6H_5(N_2)''](HO)$ u. s. w. zu halten. Wieder andere Diazokörper sind mit Sicherheit, als selbständige Moleküle bildend, erkannt; in allen sind jedoch ausser dem aromatischen Kohlenwasserstoffradical und der für Diazoderivate charakteristischen Stickstoffgruppe $(N_2)''$ noch andere Atome oder Gruppen enthalten, so dass immer die Annahme möglich erscheint, die durch eine Affinitätseinheit mit der aromatischen Kohlenstoffgruppierung

zusammenhängende Stickstoffgruppe sei vermittelt der zweiten Affinitätseinheit mit jenen anderen Atomen oder Gruppen verbunden. Für das hierhergehörende sogenannte Diazonitrophenol $C_6H_3N_3O_3 = C_6H_3N_2(NO_2)O$ könnte man z. B. die Structurformel



Zu Gunsten dieser Ansicht scheint auch der Umstand zu sprechen, dass für solche wirklich frei existirende Diazomoleküle keine complicirtere, den obenerwähnten entsprechende Verbindungen mit Säuren, Amidkörper u. s. w. bekannt sind. Nach der im Vorhergehenden erörterten Hypothese erscheinen die Diazoderivate mit den Azoderivaten insofern verwandt, als jene wie diese die Gruppe $(N_2)''$ einschliessen. Trotz der sehr abweichenden Eigenschaften beider Körperclassen scheint diese Annahme durch einen jetzt bekannten Fall des Ueberganges von einem Diazoderivat zum metameren Azoderivat bestätigt zu sein (vergl. §§ 277a und 283).

Gewinnung der Diazoderivate. Ihre Eigenschaften.

283. Bei Anwendung von salpetriger Säure zur Darstellung von Diazokörpern muss die Einwirkung gewöhnlich unter Abkühlung geschehen, um aber eine Diazoamidoverbindung zu gewinnen, kann man auch salpetrigsäuren Aether anwenden, und hierzu ist eine leichte Erwärmung (bis auf 30°) erforderlich. Die Entstehung dieser oder jener Form von Diazoderivat hängt von Bedingungen ab, unter denen die Einwirkung vor sich geht. Geschieht die Reaction in einer neutralen alkoholischen oder ätherischen Lösung, so werden allgemein *Diazoamidverbindungen* erhalten: aus Anilin *Diazoamidobenzol*, aus Amidobenzoëssäure *Diazoamidobenzoëssäure*, aus Naphtylamin *Diazoamidonaphtol* $\left. \begin{array}{l} C_{10}H_7N_2 \\ C_{10}H_7(HN) \end{array} \right\}$ u. s. w.

Bei Einwirkung von Salpetrigsäure auf saure, salzartige Verbindungen eines Ammoniakderivats enthaltende Lösungen werden Diazokörper als Säureverbindungen erhalten: aus salpetersaurem Benzalanin (Amidobenzoëssäure), welches in salpetersäurehaltigem Wasser oder Alkohol gelöst ist, bildet sich z. B. *Salpetersäure-Diazo-benzoëssäure*; aus salpetersaurem Anilin wird *Salpetersäure-Diazo-benzol* erhalten; aus schwefelsaurem Anilin entsteht *saures Schwefelsäure-Diazobenzol* u. s. w. Uebrigens kann auch bei hinreichend

andauernder Einwirkung von Salpetrigsäure auf freies Anilin (in alkoholischer Lösung) salpetersaures Diazobenzol erhalten werden (Griess). — Durch doppelte Zersetzungen lassen sich aus diesen sogenannten Verbindungen der Diazoderivate neue Verbindungen darstellen; so z. B. erhält man, wenn man salpetersaures Azobenzol in einen Ueberschuss einer äusserst concentrirten Lösung von Kalilauge einträgt, eine Verbindung von Diazobenzol mit Kalilauge $C_6H_5N_2KO = \left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ KO \end{matrix} \right\} (N_2)$, und aus

der Lösung dieser letztern Substanz kann durch Essigsäure ein dickflüssiges gelbes Oel niedergeschlagen werden, welches freies Diazobenzol (Griess) oder Diazobenzolhydrat (Kekulé, s. oben) vorstellt. Dieses Oel zeichnet sich durch seine Unbeständigkeit aus und beginnt sehr bald sich von selbst zu zersetzen. Aus Salpetersäure-Diazobenzoësäure wird durch Alkali ebenfalls Diazobenzoësäure oder Diazobenzoësäurehydrat als gelbe, sich ebenfalls leicht zersetzende Substanz gefällt. — Diazoamidverbindungen sind gewöhnlich krystallinische Substanzen von gelber oder rothgelber Farbe. Sie sind nicht flüchtig und zerfallen beim Erwärmen mit mehr oder weniger heftiger Explosion. Diazoamidosauren besitzen deutlichsaure Eigenschaften, sie bilden Salze oder zusammengesetzte Aether, indem sie zwei Atome Hydrat-Wasserstoff gegen Metall oder Alkoholradicale vertauschen. Diazoamidoderivate der Kohlenwasserstoffe (z. B. des Benzols) besitzen zwar keine deutlich ausgesprochenen alkalischen Eigenschaften, können jedoch Doppelsalze mit Chlorplatin und Chlorgold geben.

Salpetersäure-Diazoderivate sind im Allgemeinen auch leicht krystallisirbare Substanzen, die häufig farblos erscheinen und äusserst explosiv sind; Salpetersäure-Diazobenzol z. B. explodirt nicht nur beim Erwärmen, sondern auch durch Reibung und Schlag, und zwar mit grösserer Heftigkeit als Knallquecksilber. — Die sauren Eigenschaften der Säureverbindungen von Diazosauren treten nur schwach hervor, sie können jedoch Aether geben; es besteht z. B. *Salpetersäure-Diazobenzoläther*. Andererseits sind nicht nur verschiedene Säureverbindungen der von den Kohlenwasserstoffen ableitbaren Diazo-derivate bekannt, sondern auch ihre verschiedenen Metallverbindungen. Aus dem schon oben erwähnten Diazobenzolkali, welches weisse blättrige alkalische, Kohlensäure absorbirende

Krystalle vorstellt, lassen sich z. B. die entsprechenden Baryum-, Blei-, Silber-, Quecksilber- u. a. Verbindungen darstellen, indem man Lösungen der betreffenden Metallsalze zur Lösung der Kaliverbindung hinzusetzt. Sogenannte Chlorwasserstoffverbindungen der Diazoderivate z. B. *Chlorwasserstoffdiazobenzol* $C_6H_5N_2Cl = C_6H_5 \left. \begin{array}{l} \text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \right\} (N_2)$ geben mit Chlorplatin oder Chlorgold krystallinische Doppelsalze.

Mannigfaltige Diazoamidsubstanzen lassen sich durch geeignete doppelte Zersetzungen darstellen. Auf diese Weise erhält man namentlich nicht nur solche Diazoamidkörper, welche sich von zwei Molekülen eines Hydrocarbürs oder zweier verschiedener Hydrocarbüre, von zwei Molekülen einer Säure oder zweier verschiedener Säuren ableiten lassen, sondern auch gemischte, von einem Molekül eines Hydrocarbürs und einem Molekül einer Säure abstammende Körper, wie z. B. *Amidobenzoësäure-Diazobenzol* $C_{13}H_{11}O_2N_3 = \left. \begin{array}{l} [C_6H_5(N_2)] \\ [C_6H_5(CO,HO)] \end{array} \right\} (HN)'$.

Auf diese Weise wird die Bildung einer Menge von Körpern möglich, von denen viele unter einander und einige auch mit den, einen Ammoniakrest enthaltenden *Azoverbindungen* isomer oder metamer erscheinen. So sind z. B. isomer: *Amidobenzoësäure-Diazobenzol*, *Amidodracylsäure-Diazobenzol* u. *Anthranilsäure-Diazobenzol*- oder *Diazobenzoëamidodracylsäure*, *Diazoamidobenzoësäure*, *Diazoamidodracylsäure*, *Diazodracylamidobenzoësäure* u. a. Metamer sind: *Amidobenzoësäure-Diazotoluol* und *Amidotoluylsäure-Diazobenzol*, metamer wäre auch mit diesen beiden Körpern *Diazobenzoësäure-Amidotoluol* u. s. w. Endlich, von gleicher empirischer Zusammensetzung sind: *Diazoamidobenzol* und *Amidoazobenzol (Diphenylimid)*, *Diazoamidonaphthol* und *Amidoazonaphthol (Amidodinaphtylimid)*.

Alle ähnlichen Diazoamidkörper bilden sich wie gesagt leicht durch doppelte Zersetzungen; eine Salpetersäure-Diazo-Verbindung giebt z. B. mit einer Amidosäure oder einem Amin die entsprechende Diazoamidoverbindung und ein salpetersaures Salz der Amidosäure oder desamins; andererseits bildet z. B. das Diazobenzolkali, wenn es auf chlorwasserstoffsaures Benzalanin einwirkt, Amidobenzoësäure-Diazobenzol, Chlorkalium und Wasser. Solche gemischte Verbindungen zeigen bis zu einem gewissen Grade die chemischen Eigenschaften beider

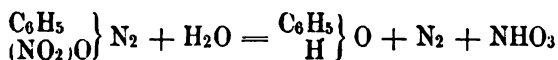
Moleküle, von denen sie sich ableiten. Für Amidobenzoësäure-Diazobenzol ist z. B. sowohl eine Verbindung mit Chlorwasserstoff und Chlorplatin, als auch ein zusammengesetzter Aether, ein Substitutionsproduct des Hydratwasserstoffs der Amidobenzoësäure durch Aethyl, bekannt.

Der bereits oben erwähnten Metamerie zwischen dem Diazoamidobenzol $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{[C}_6\text{H}_5(\text{HN})] \end{array} \right\} (\text{N}_2)''$ und dem Amidoazobenzol $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{[C}_6\text{H}_5(\text{N}_2)] \end{array} \right\} (\text{N}_2)''$, welche den gemeinschaftlichen Theil $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2)]'$ enthalten, entspricht die Möglichkeit, den zweiten dieser Körper aus dem ersteren zu erhalten. Diese Umwandlung geschieht im Verlaufe einiger Tage am besten, wenn Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung mit chlorwasserstoffsaurem Anilin zusammengebracht wird (Kekulé). Sie kann als eine doppelte Zersetzung aufgefasst werden, bei welcher aus dem Diazoamidobenzol und Anilinsalz Amidoazobenzol und wiederum dasselbe Anilinsalz entstehen (Kekulé).

Umwandlungen der Diazoderivate.

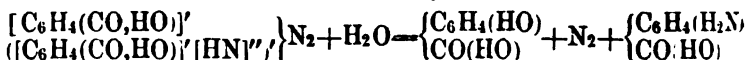
284. Die Diazoverbindungen im Allgemeinen erleiden leicht verschiedene Umsetzungen. In den meisten Fällen findet hier eine Ausscheidung von Stickstoff (besonders leicht, unter Aufbrausen, in Lösungen) und ein Austausch desselben gegen neue Atome oder Gruppen statt. Beim Erwärmen mit Wasser wird gewöhnlich N_2 durch ein Molekül Wasser, d. h. eigentlich durch ein Atom Wasserstoff und einen Wasserrest substituiert. Diese Reaction, die zur Bildung eines Hydrats (einer Oxy-Substanz) — von Phenol aus Diazobenzolverbindungen, von Oxybenzoësäure aus Diazobenzoësäureverbindungen u. s. w. — führt, giebt eine Erklärung für die Gewinnung aromatischer Alkohole und Oxy Säuren bei Einwirkung von Salpetrigsäure auf wässrige Lösungen der entsprechenden Amidokörper (vgl. §§ 132 und 182) z. B.

Salpetersäure-
Diazobenzol



Diazoamidobenzoë-
säure

Oxybenzoësäure Amidobenzoësäure



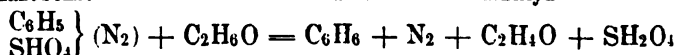
Mit Haloïdwasserstoffsäuren geht ein ähnlicher Austausch vor sich: N₂ wird durch ein Atom Wasserstoff und ein Atom Haloïd substituirt, und es entsteht ein Haloïdderivat der normalen Substanz; bei Einwirkung von Jodwasserstoff bildet sich z. B. Jodbenzol aus Diazobenzol (vgl. § 282a), Jodbenzoësäure aus Diazobenzoësäure (vgl. § 202) u. s. w.

Wirkt unter gelindem Erwärmen ein Alkohol, etwa Aethylalkohol, auf eine Diazoverbindung ein, so kann sich, in Folge der Oxydation des Alkohols zum Aldehyd, die normale Substanz bilden:

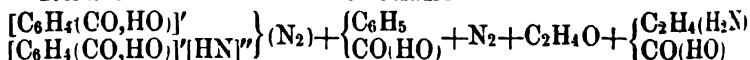
Schwefelsäure-
diazobenzol

Benzol

Aldehyd

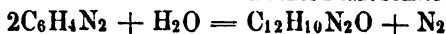
Diazoamidoben-
zoësäure

Benzoësäure



Bei Einwirkung einer schwachen Lösung von Aetzkali oder von kohlenurem Baryt auf Salpetersäure-Diazobenzol werden mehr oder weniger complicirte Körper erhalten, deren Bildung durch Addition von Wasser zu einer grösseren oder geringeren Anzahl von Gruppen C₆H₄N₂ (Diazobenzol v. Gries, Salpetersäurediazobenzol — NH₃) unter Ausscheidung einer gewissen Quantität Stickstoff, geschieht. Mit Kali findet folgende Reaction statt: 4C₆H₄N₂ + H₂O = C₂₄H₁₆N₂O + N₆, und mit kohlenurem Baryt:

Phenol-Diazobenzol



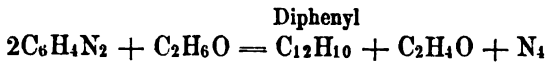
Phenol-Didiazobenzol



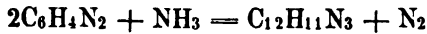
Ihrer empirischen Zusammensetzung nach erscheinen diese zwei letzteren, in Form gelblich-brauner Krystalle auftretenden Substanzen als Verbindungen von Phenol mit einer oder zwei Gruppen C₆H₄N₂. Die erstere derselben, welcher dieselbe em-

pirische Zusammensetzung wie dem Azoxybenzid zukommt, kann ein Atom Wasserstoff gegen Metall vertauschen.

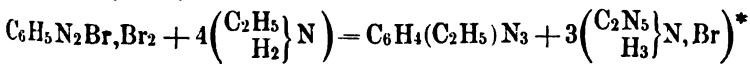
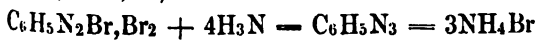
Bei Einwirkung einer alkoholischen Aetzkalilauge auf Salpetersäure-Diazobenzol geht, neben der Bildung des soeben erwähnten Products und Benzols, noch eine Zersetzung eines Theils nach folgender Gleichung vor sich:



Mit Ammoniak giebt Salpetersäure-Diazobenzol theils dasselbe Product wie mit Kali, ein anderer Theil Diazobenzol verwandelt sich jedoch in Diazoamidobenzol:



Bromwasserstoffsäure-Diazobenzol kann sich mit Brom vereinigen. Diese Verbindung *Bromwasserstoff-Diazobenzoldibromid* $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}_2$ wird als dunkelgelbes, zu Krystallen erstarrendes, Oel bei Einwirkung einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure auf Salpetersäure-Diazobenzol erhalten. Entsprechende Bromverbindungen existiren auch für Diazosäuren, wie z. B. *Bromwasserstoff-Diazobenzoësäuredibromid* $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf diese Bromide führt zur Bildung einer besonderen Gruppe von Körpern (Griess). Aus Bromwasserstoffdiazobenzoldibromid entstehen hierbei ölige Derivate von eigenthümlichem, starkem, betäubendem Geruch (Griess): mit Ammoniak erhält man sogenanntes *Diazobenzolimid* $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{N}$, und mit Aethylamin *Aethyldiazobenzolimid* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_2\text{N}$.

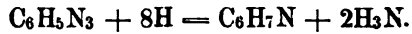


Mit Wasserdämpfen können diese Substanzen ohne Zersetzung überdestillirt werden; für sich erwärmt explodiren sie. —

* Sind in Diazobenzolverbindungen fünf Atome Wasserstoff mit der aromatischen Kohlenstoffgruppierung verbunden, so ist zu erwarten, dass unter geeigneten Bedingungen aus Diazobenzolimid-Benzol, und aus Aethyldiazobenzolimid, in welchem das fünfte Wasserstoffatom durch Aethyl vertreten ist, *äthylirtes Benzol* (Aethylphenyl) entstehen wird. Das Verwirklichen dieser letzteren Reaction würde zur Bestätigung der Hypothese von Kekulé (§ 252 a) dienen. (Anm. d. Verf. zur deutsch. Uebers.)

640 III. Verbindung. d. Kohlenstoffs mit tri- (u. penta-) valentem Stickstoff.

Bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (von Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung) verwandelt sich Diazobenzolimid in Anilin:



Bromwasserstoffdiazosäuredibromide verhalten sich gegen Ammoniak auf dieselbe Weise: Bromwasserstoffdiazobenzoësäuredibromid liefert z. B. sogenanntes *Diazobenzoësäureimid* $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$, einen Körper, welcher sich als Säure verhält (Griess).

VIERTE CLASSE.

Metallorganische Verbindungen. *)

Metallhaltige Kohlenstoffverbindungen überhaupt.

285. In den bisher beschriebenen metallhaltigen Kohlenstoffverbindungen stehen die Metalle in keinem directen Zusammenhange mit dem Kohlenstoff des Molecüls. Solche sind: Salze verschiedener Säuren, Metallderivate der Alkohole und Amide, Mercaptide u. a. Eine Ausnahme bilden hier wahrscheinlich, wenigstens in einigen Fällen, die Cyanverbindungen, doch besitzen diese Verbindungen Eigenthümlichkeiten, die ihre Zusammenstellung in einer besonderen Gruppe rechtfertigen. Es besteht jedoch ausser allen erwähnten metallhaltigen Kohlenstoffverbindungen noch eine zahlreiche Classe von Körpern, in denen die Affinität der Metallatome entweder ganz oder theilweise durch die Kohlenstoffaffinität von Kohlenwasserstoffgruppen gesättigt ist; diesen Körpern legt man eigentlich den Namen *metallorganischer* Verbindungen bei. In der bedeutenden Mehrzahl der jetzt bekannten Fälle sind die

*) Bei dem jetzigen Standpunct der Wissenschaft erscheint es geeignet (vgl. §. 80), alle Verbindungen, welche Metalle oder andere Elemente (ausser Sauerstoff, bivalenten Schwefel und Stickstoff) in unmittelbarer Verbindung mit dem Kohlenstoff der Kohlenwasserstoffgruppe enthalten, in eine Classe zusammen zu fassen, und diese Classe hauptsächlich nach der Valenz jener, die bestimmte Complication des Molecüls bedingenden Elemente in Gruppen zu theilen.

in den metallorganischen Verbindungen enthaltenen Kohlenwasserstoffgruppen Radicale einatomiger gesättigter Alkohole.

Der gebräuchlichen Eintheilung der Elemente in Metalle und nicht metallische Elemente entspricht bekanntlich keine natürliche Grenze und noch weniger lässt sich dieses Eintheilungsprincip auf die in Rede stehende Classe von Körpern anwenden. Man findet in der That, dass die metallorganischen Verbindungen von Quecksilber, Zinn oder Blei eine grosse Analogie mit metallorganischen Verbindungen von Wismuth, Antimon und Arsen zeigen, und dass diese letztern ihrerseits eine frappante Aehnlichkeit mit den entsprechenden Phosphorverbindungen darbieten u. s. w. Daher müssen unter metallorganischen Verbindungen auch Verbindungen von Phosphor, Bor, Kiesel, Schwefel (s. §. 206 Anm.), Selen u. a. mit alkoholischen Radicalen verstanden werden.

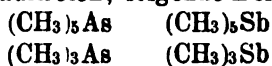
Eine besondere, hierher gehörende Gruppe von Körpern bilden die metallhaltigen Derivate der Hydrocarbure C_nH_{2n-2} (des Acetylen's, Allylen's). Diese Derivate, obgleich in ihnen Metall direct mit Kohlenstoff vereinigt ist, unterscheiden sich jedoch von den eigentlichen, oben erwähnten metallorganischen Verbindungen dadurch, dass das Metallatom in denselben nicht die ganze Affinität der Kohlenwasserstoffgruppe sättigt: die eigentlichen metallorganischen Verbindungen können als Moleküle einer Metallverbindung z. B. von Chlormetall betrachtet werden, in denen eine grössere oder geringere Anzahl Chloratome durch Alkoholradicale substituirt ist, während die Metallderivate des Acetylen's und Allylen's als Derivate von ungesättigten Hydrocarbürmolekülen erscheinen, in denen ein Theil des Wasserstoffs durch Metall vertreten ist.

Bedeutung der Valenz des metallorganische Verbindungen bildenden Elements.

286. Offenbar ist die Zusammensetzung einer jeden eigentlichen metallorganischen Verbindung in directer Abhängigkeit von der Valenz desjenigen Elements, dessen Atom die Bindung der Kohlenwasserstoffradicale bewirkt. Eine vollkommen gesättigte metallorganische Verbindung des Elements X, welchem die Valenz n zukommt, ist:



wo R' Methyl, Aethyl, Amyl u. a. bedeuten kann. *) Diese im Molecül enthaltenen R' können entweder identisch oder verschiedenartig sein. Wenn X auch mit einer geringeren Anzahl Affinitätseinheiten wirksam sein, d. h. unvollkommen gesättigte Verbindungen geben kann, so können gewöhnlich auch diesen Verbindungen entsprechende metallorganische Derivate erhalten werden. So z. B. sind für Arsen und Antimon, die, ähnlich dem Stickstoff, in gewissen Verbindungen pentavalent, in andern trivalent auftreten, folgende Derivate bekannt:



Unabhängig von der Existenz solcher gesättigter oder ungesättigter Molecüle, die nach der Anzahl Alkoholradicale einer bestimmten Valenz entsprechen, mit welcher das Element in seinen einfachsten (z. B. Haloid-) Verbindungen auftreten kann, giebt es gewöhnlich noch metallorganische Verbindungen desselben Elements, welche Reste dieser Molecüle vorstellen. Solche Reste werden durch Verdoppelung zu selbständigen Körpern, die auf den ersten Blick der gewöhnlichen Valenz des in ihnen enthaltenen Elements nicht entsprechend zu sein scheinen. Verbindungen dieser letztern Art sind besonders für die vorliegende Classe von Körpern charakteristisch. Für Arsen z. B. kennt man, ausser den beiden bereits erwähnten, noch die Verbindung $\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{As} \\ (\text{CH}_3)_2\text{As} \end{array} \right\}$, und für das tetravalente Zinn ($\text{Sn}^{\text{IV}} = 118$) sind nicht nur die Derivate $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}$, sondern auch das Derivat $\left. \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn} \end{array} \right\}$ erhalten worden.

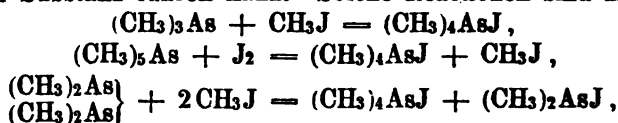
Vollkommen gesättigte metallorganische Molecüle sind, wie alle gesättigten Substanzen, nur zu doppelten Zersetzungen, besonders zum Austausch einer grösseren oder geringeren Anzahl ihrer Radicale gegen andere Atome oder Gruppen fähig; diejenigen Körper jedoch, welche freie Affinität besitzen (wie z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{As}$), können auch noch der Addition unterliegen; endlich haben die Substanzen, welche verdoppelte Reste vor-

*) Einstweilen sind fast ausschliesslich metallorganische Verbindungen dieser drei Radicale erforscht worden, doch kann es ohne Zweifel auch mannigfaltige metallorganische Verbindungen geben, welche Radicale verschiedener anderer Alkohole enthalten.

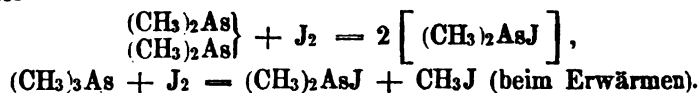
stellen (z. B. $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2$), eine grosse Neigung so zu reagiren, dass ihr Molecül in zwei Hälften zerfällt, von denen jede in Verbindung tritt; z. B.



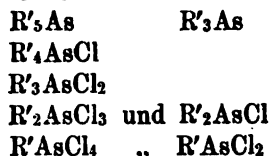
Es ist einleuchtend, dass in einigen Fällen sowohl ein Austausch wie auch eine Addition zur Bildung einer und derselben Substanz führen kann. Solche Reactionen sind z. B.:



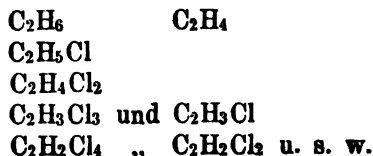
oder



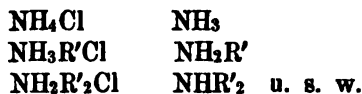
Solchen Verbindungen entsprechen ganze Reihen von Derivaten, die anstatt des Haloids andere Atome oder Gruppen enthalten. In jeder dieser Reihen bleibt erhalten (erscheint als Radical) ein bestimmter Rest des metallorganischen Molecüls, mag er zu einer selbständigen Existenz fähig sein oder nicht. Kann das Element mehr als eine Verbindung eingehen, so geben auch die metallorganischen Radicale, welche Reste weniger gesättigter Verbindungen sind, gesättigte sowohl wie ungesättigte Derivate. So erhält man z. B. für Arsen:



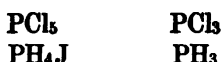
In Bildung und gegenseitigen Beziehungen dieser Körper wiederholt sich offenbar dasselbe, was für verschiedene andere kohlenstoffhaltige und kohlenstofffreie Verbindungen stattfindet; z. B.:



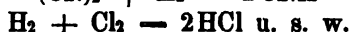
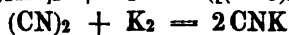
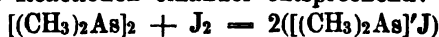
oder



oder auch



Die Reste $(\text{R}_4\text{As})'$, $(\text{R}'\text{Hg}'')$ u. a. erscheinen also, sowie Aethyl, Ammonium u. s. w., als Radicale, als Gruppen, die nur in Verbindungen bekannt sind; $(\text{R}'\text{As})''$ oder ^{IV} u. a. kann etwa (von seiner Valenz abgesehen) mit Vinyl verglichen werden, welches ebenfalls sowohl gesättigte wie ungesättigte Verbindungen giebt; während $\text{R}'_3\text{As}$ dem Ammoniak, den Aminen, dem Aethylen mit seinen Homologen u. a. gleicht. Andererseits können diejenigen metallorganischen Verbindungen, die, wie bereits erwähnt, verdoppelte Reste von Moleculen vorstellen, ebenso wie Cyan den Elementen an die Seite gestellt werden. In der That sind folgende Reactionen einander entsprechend:



Chemische und physikalische Eigenschaften der metallorganischen Verbindungen im Allgemeinen.

287. Der Rolle nach, welche viele, aus Metall oder einem Metalloide und Alkoholradicalen bestehende Gruppen in ihren Verbindungen spielen, können diese Gruppen grössten Theils mit Metallen von verschiedener Valenz verglichen werden. Sie besitzen in der That die Fähigkeit, ganze Reihen von Salzen, von Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel und Haloiden zu geben, die alle leicht in doppelte Zersetzungen treten und den entsprechenden Metallverbindungen ganz an die Seite gestellt werden können. Mit einem Wasserrest verbunden erlangen sie häufig einen vielen Metallhydraten eigenen ausgesprochenen alkalischen Character; enthalten aber die Hydrate auch noch den mit beiden Affinitätseinheiten an Metall gebundenen Sauerstoff (was natürlich nur für solche metallorganische Radicale möglich erscheint, deren Atomigkeit nicht kleiner ist als drei), so können sie saure Eigenschaften äussern. Ueberhaupt erhöhen Alkoholradicale, welche einen Theil der Affinität eines

polyvalenten Metallatoms sättigen, die chemische Wirksamkeit dieses letztern bedeutend und nähern dasselbe in seinen Eigenschaften den Alkalimetallen; werden aber Alkoholradicale durch einen Theil der Affinität eines Metalloïdatoms gebunden, so verleihen sie auch diesem einen Metallcharacter. So z. B. reihen sich die Gruppen ($R'Zn''$) ihrer chemischen Energie nach an Kalium und Natrium, während der chemische Character der Gruppen (R'_2P'''), (R'_3S^{IV}) u. a. dem der Metalle gleicht. Der metallische Character metallorganischer Gruppen äussert sich gewöhnlich auch in ihrer grossen Affinität zum Sauerstoff. Die Oxydirbarkeit solcher Molecüle, die nur aus Metall und durch dieses gebundenen Alkoholradicalen bestehen, wächst häufig bis zur Fähigkeit Wasser zu zersetzen und sich an der Luft zu entzünden, ein Umstand, der es nothwendig macht, alle Operationen mit solchen Substanzen nicht anders als in einer trocknen sauerstofffreien Atmosphäre (in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Stickstoff, Leuchtgas oder Kohlensäure) vorzunehmen. Es muss übrigens bemerkt werden, dass die Individualität des Elements ebenfalls einen bestimmten Einfluss auf den chemischen Character seiner metallorganischen Derivate ausübt: so steht z. B. die chemische Bedeutung des Siliciumatoms in seinen metallorganischen Derivaten der des Kohlenstoffatoms am nächsten.

Interessant ist, dass die individuellen Verschiedenheiten, welche zwischen den zu einer und derselben natürlichen Gruppe gehörigen Elementen bestehen, in ihren metallorganischen Verbindungen um so mehr schwinden, je grösser die Anzahl der ins Molecül getretenen Alkoholradicale ist: z. B. R'_3As und R'_3Sb sind einander sehr ähnlich, noch mehr aber gleichen R'_4AsJ und R'_4SbJ , und zwar nicht nur einander, sondern auch den Verbindungen R'_4PJ und R'_4NJ .

Die physikalischen Eigenschaften der metallorganischen Verbindungen und ihrer Derivate sind äusserst verschieden. Substanzen, welche ausser dem Element, dem die metallorganische Verbindung zukommt, nichts als Alkoholradicale enthalten, sind gewöhnlich schwere, farblose, mehr oder weniger flüchtige Flüssigkeiten. Die Flüchtigkeit ist im Allgemeinen um so grösser, je einfacher die im Molecül enthaltenen Alkoholradicale sind. Die Möglichkeit, aus der Dampfdichte auf die Grösse des Molecüls vollkommen gesättigter metallorganischer

1. Metallorganische Verbindungen uni- und bivalenter Metalle. 647

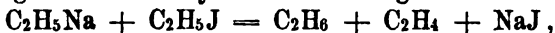
scher (besonders Methyl-) Verbindungen, und somit auch auf die Anzahl der durch ein Atom eines Elements zum Molecul verbundenen Alkoholradicale zu schliessen, giebt ein Mittel, auch die Grösse dieses Atoms und seine Valenz zu bestimmen. Unter den Sauerstoff-, Schwefel- und Haloïdverbindungen metallorganischer Gruppen finden sich sowohl flüssige, wie starre krystallinische Körper, während ihre Sauerstoffsalze meistens starr und gut krystallisirbar sind.

Erste Gruppe.

Metallorganische Verbindungen uni- und bivalenten Metalle.

Metallorganische Verbindungen univalenter Metalle.

288. Von metallorganischen Verbindungen univalenter Metalle ist bis jetzt noch keine in reinem Zustande erhalten worden. Mehr erforscht sind: *Natriumäthyl* (C_2H_5Na und *Natriummethyl* (CH_3Na), die man jedoch nur in Verbindung mit *Zinkäthyl* und *Zinkmethyl*, z. B. $(C_2H_5)Na + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \} Zn''$ (Wanklyn) kennt. Diese Verbindungen werden erhalten, wenn Natrium in der Kälte auf Zinkäethyl oder -Methyl einwirkt, wobei ein Theil des Zinkäthyls sich so zersetzt, dass Zink sich im freien Zustande ausscheidet, während es durch Natrium substituiert wird. Sie sind krystallinisch; beim Erwärmen zersetzen sie sich; an der Luft entzündend sie sich fast mit einer Explosion und reagiren momentan und äusserst heftig mit Wasser. Mit Jodäthyl giebt Natriumäthyl eine Zersetzung nach der Gleichung:



und dieser Umstand erklärt, warum Natriumäthyl nicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Metall — eine Darstellungsweise metallorganischer Verbindungen vieler anderer Metalle — erhalten werden kann.

Kohlensäure wird von Natriumäthyl und Natriummethyl

(bei Einwirkung derselben auf die erwähnten Doppelverbindungen) unter Bildung von propion- und essigsäurem Natrium (s. §. 166) absorbiert. Dieselben Verbindungen absorbieren auch Kohlenstoffoxyd, wobei Ketone entstehen (Wanklyn). Wird die Doppelverbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl mit Quecksilber und Zink erwärmt, so tritt das Natrium zum Quecksilber über, und es entsteht Natriumamalgam und Zinkäthyl.

Die metallorganischen Kaliumverbindungen entsprechen den Natriumverbindungen vollkommen, sind nur von noch grösserer chemischer Wirksamkeit. Gerade wie die Natrium- und Kaliumverbindungen können, wie es scheint, auch die metallorganischen Lithiumverbindungen dargestellt werden. Silber (ein für univalent gehaltenes Metall) konnte bis jetzt mit Alkoholradicalen in keine Verbindung gebracht werden (s. §. 290).

289. Metallorganische Verbindungen bivalenter Alkalimetalte sind fast ganz unbekannt: Barium- und Strontiumverbindungen sind noch gar nicht bereitet worden, die Calciumäthylverbindung bildet sich vielleicht beim Reagiren dieses Metalls auf Zinkäthyl, auf welches Calcium sogar bei gewöhnlicher Temperatur leicht einwirkt (Wanklyn).

Magnesium hingegen wirkt auf Zinkäthyl selbst nicht beim Erwärmen; *Magnesiumäthyl* wird jedoch (Cahours) beim Erwärmen von zerkleinertem metallischem Magnesium mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre erhalten. Die Reaction nimmt hier ohne Zweifel denselben Verlauf wie beim Zink (s. unten), beginnt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Magnesiumäthyl ist eine farblose, flüchtige, stark riechende, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit, die Wasser energisch zersetzt.

Zinkäthyl und *Zinkmethyl* werden entweder durch Erwärmen der Jodradicale mit dem zerkleinerten Metall im Wasserbade, oder durch Erwärmen von Zink mit metallorganischen Quecksilberverbindungen (Frankland und Duppa) erhalten. Im erstern Falle reicht es, zur Gewinnung von Zinkäthyl, hin, das Gefäss mit einem aufwärts gerichteten Kühler zu versehen, besonders wenn man feine, angeätzte Zinkspähne anwendet und denselben ein wenig einer Legirung von Zink und Natrium beimengt (Beilstein, Rieth, Alexejeff); die Einwirkung geht ziemlich rasch schon bei der Siedetemperatur des Jodäthyls (circa 72°) vor sich; die Einwirkung von Jodmethyl hingegen geschieht erst bei einer Temperatur, die den Siedepunct dieser

Substanz (43°) übersteigt und darum muss die Zinkmethylbereitung in hermetisch verschlossenen Gefässen ausgeführt werden. Dem Aeussern nach scheint hier die Reaction eine Addition zu sein:



Die sich bildenden weissen krystallinischen Körper sind eigentlich *Zinkmonoäthyljodür* $[(C_2H_5)Zn'']J$ oder *Zinkmonomethyljodür*. Beim Erwärmen geben diese Körper Jodzink und Zinkäthyl oder Zinkmethyl:

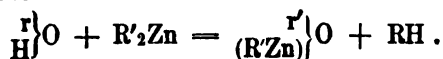


Aus den mercurorganischen Verbindungen scheidet Zink beim Erwärmen das Quecksilber aus, welches das Zink amalgamirt und durch einen andern Theil dieses letztern vertreten wird.

Metallorganische Zinkverbindungen sind schwere, farblose Flüssigkeiten, welche um so weniger flüchtig, je complicirter die im Molecul enthaltenen Alkoholradicale sind: Zinkmethyl siedet bei 46°, Zinkäthyl*) bei 118°, Zinkamyl bei 220°. Sie alle sind von charakteristischem Geruch; besonders stark, unangenehm und durchdringend ist der Geruch von Zinkmethyl, dessen Dämpfe jedoch keine giftige Wirkung zeigen. Zinkmethyl und Zinkäthyl entzünden sich an der Luft und brennen mit der charakteristischen Zinkflamme, wobei sie, wenn der Luftzug stark genug ist, Zinkoxyd als dichten weissen Nebel abscheiden. Ist der Luftzutritt ungenügend, so kann das Brennen von einem Abscheiden von fein zertheiltem metallischem Zink begleitet sein. Zinkamyl dampft an der Luft, ohne sich zu entzünden, entflammt sich jedoch in Sauerstoff. Mit Wasser zersetzen sich alle diese Stoffe augenblicklich gemäss der Gleichung:

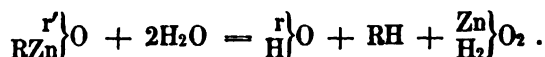


Mit Hydratverbindungen, z. B. mit Alkoholen, geben sie im Allgemeinen die Reaction:



*) *Cadmiumäthyl*, welches ebenso wie Zinkäthyl gewonnen wird und diesem sehr gleicht, jedoch noch wenig bekannt ist, siedet über 180° (Wanklyn).

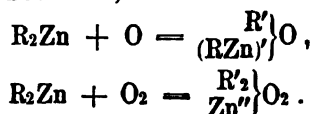
Die sich bildenden Substanzen — Analoge der Kalium- und Natriumalkoholate — sind gewöhnlich weiss und starr, und regeneriren mit Wasser den Alkohol:



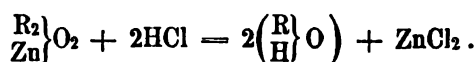
Die Abscheidung von Hydrocarbturen bei Einwirkung von Wasser kann hier, wie in andern Fällen, als Beweis für die Anwesenheit von, direct mit dem Kohlenstoff des Alkoholradicals verbundenem Metall im Molecul dienen.

Haloädderivate können mit metallorganischen Zinkverbindungen doppelte Zersetzungen eingehen, und, wenn sie auf Sauerstoffverbindungen wirken, ein Sauerstoffatom durch zwei Atome ihres Radicals substituiren (s. §§. 103, 132, 179, 215).

Bei langsamem Oxydiren absorbiren die zinkorganischen Verbindungen erst ein, dann ein zweites Sauerstoffatom (Frankland, Duppa, Butlerow):

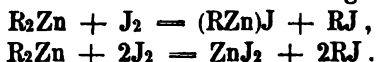


Im erstern Falle entstehen dieselben Derivate, wie bei der Reaction mit den Alkoholen, im zweiten Zinkalkoholate. Mit Säure (z. B. mit Chlorwasserstoffsäure) zersetzen sich die letztern Substanzen ohne Gasabscheidung:

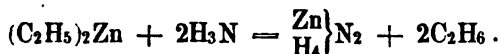


Diese Umwandlung, sowie auch die Zersetzung der Verbindungen von der Formel $\frac{\text{R}}{(\text{R}'\text{Zn}')}\text{O}$ durch Wasser, machen es möglich, von den metallorganischen Verbindungen des Zinks zu Alkoholen überzugehen, deren Radical sich in diesen Verbindungen vorfand.

Schwefel verhält sich gegen zinkorganische Verbindungen wie Sauerstoff und giebt mit ihnen Mercaptide von Zink. Haloide können ähnliche Reactionen hervorbringen; z. B.:



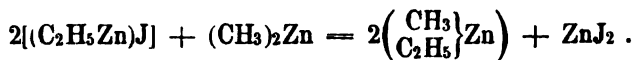
Ammoniak wird von Zinkäthyl absorbirt, und es entsteht, unter Abscheidung von C_2H_6 , sogenanntes *Zinkamid* (Frankland):



Diäthylamin reagirt auf entsprechende Weise, *äthylirtes Zinkamid* $(C_2H_5)_4 \begin{matrix} Zn \\ H_4 \end{matrix} N_2$ gebend. Ebenso werden von Zinkäthyl Stickstoffoxyd (Frankland) und Schwefligsäureanhydrid (Hobson) absorbirt, wobei Zinksalze besonderer Säuren entstehen.

Bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Eisenjodür scheidet sich ein Gas aus, welches hauptsächlich aus Aethylen besteht, und zugleich bildet sich schwarzes, pulveriges Wasserstoffeisen, dessen Formel unbekannt ist (Wanklyn und Carius).

Gemischte metallorganische Zinkverbindungen, z. Beisp. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} Zn$ u. a. sind noch nicht bereitet worden, sie sind jedoch, aller Wahrscheinlichkeit nach, existenzfähig. Sie könnten vielleicht durch folgende Reaction erhalten werden:



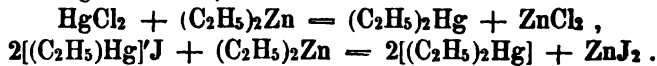
Verbindungen des Zink's mit den Radicalen der secundären und tertiären Alkohole sind ebenfalls noch unbekannt. Ihre Gewinnung wird durch die Neigung dieser Radicale, sich zu zersetzen, erschwert. Eine solche Neigung ist sogar im Zinkamyl bemerkbar, welches bei erhöhter Temperatur, Hydrocarbüre gebend, mehr oder weniger zerfällt. Jodpseudopropyl wirkt, bei gelindem Erwärmen, stark auf Zink ein, doch scheiden sich aus der erhaltenen Masse beim Destilliren Kohlenwasserstoffe aus, die sehr wenig von der metallorganischen Substanz enthalten (Markownikoff). Tertiäres Pseudobutyljodür mit Zink und Wasser äussert schon bei gewöhnlicher Temperatur, und sogar auch in der Kälte, allmählig eine starke Wirkung. Hierbei wird, indem fast gleiche Volumina von Trimethylformen und von einer Butylenvarietät entstehen (s. §. 106a), nur sehr wenig Zinkoxydhydrat gebildet. Dieses letztere müsste jedoch als Hauptproduct und Butylen könnte nur als secundäres Product auftreten, wenn die Ent-

stehung von Trimethylformen auf der Zersetzung der zuerst sich bildenden metallorganischen Verbindung durch Wasser beruhen sollte.

290. Von den mercurorganischen Verbindungen sind nur die Derivate des Oxydquecksilbers $Hg'' = 200$ bekannt, d. h. Körper, von denen den gesättigten die Formel R'_2Hg'' zukommt. Diese Substanzen können, zum Unterschiede von den Gruppen ($R'Hg''$), die in zahlreichen Derivaten enthalten sind und als Radicale *Mercurmethyl*, *Mercuräthyl*, *Mercuramyl* bezeichnet werden, die Namen *Mercurdimethyl*, *Mercurdiäthyl*, *Mercurdiamyl* erhalten.

Für das verdoppelte Oxydulquecksilberatom (Hg_2)'' metallorganische Verbindungen zu bereiten, ist einstweilen noch nicht geglückt.

Mercurdiäthyl und seine Analoge werden bei Einwirkung von zinkorganischen Verbindungen auf Haloïdverbindungen des Oxydquecksilbers oder auf Mercuräthyl-Haloïdverbindungen und ihre Analoge erhalten; z. B.:



Vermittelt letzterer Reaction lässt sich, wie es scheint, auch die gemischte Methyläthylverbindung bereiten (Frankland).

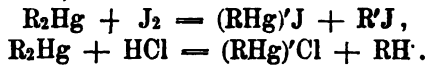
Weit leichter, schon bei gewöhnlicher Temperatur, erhält man mercurorganische Verbindungen bei Einwirkung von Alkoholjodanhydriden auf Natriumamalgam (welches circa $\frac{1}{500}$ Natrium enthält) im Beisein von Essigäther (etwa 1 Th. dieses letztern auf 10 Th. Jodanhydrid). Essigsäureäthyläther kann auch durch essigsäures Methyl oder ameisensaures Aethyl ersetzt werden; der Aether selbst scheint sich nicht an der Reaction zu betheiligen, doch geht diese ohne denselben nicht vor sich.

Mercurdimethyl kann auch noch beim Destilliren von Mercurmethyljodür mit Alkalien oder Cyankalium erhalten werden:

$$2[(CH_3)Hg]J + 2KCy = (CH_3)_2Hg + 2KJ + HgCy_2.$$

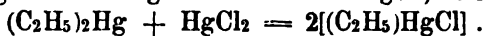
Mercurdimethyl, Mercurdiäthyl und Mercurdiamyl sind schwere, farblose, ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, welche einen schwachen unangenehmen Geruch besitzen und äusserst giftig sind. An der Luft und im Wasser bleiben sie

unverändert, doch verbrennen sie, wenn sie angezündet werden, unter Entwicklung von Quecksilberdämpfen. Mercurdimethyl siedet bei 95°, Mercurdiäthyl bei 142°, Mercurdiamyl ist nicht ohne Zersetzung destillirbar. Haloide und Haloïdwasserstoffsäuren geben mit ihnen krystallinische Haloïdverbindungen der Mercurradicale; z. B.:



Sauerstoffsäuren können ohne Zweifel auf analoge Weise unter Bildung von Salzen einwirken.

Jodverbindungen der Mercurradicale können auch durch Einwirkung von Alkoholjodanhydriden auf Quecksilber unter dem Einfluss des Lichtes dargestellt werden, und die Chlorverbindungen bilden sich auch bei Einwirkung von Sublimat auf gesättigte mercurorganische Verbindungen; z. B.:



Von diesen Haloïdverbindungen ist es leicht, durch doppelte Zersetzungen, zu Salzen von Sauerstoffsäuren (die gewöhnlich krystallisirbar sind) zu Schwefelverbindungen und Hydraten überzugehen. So giebt z. Beisp. Mercurmethylchlorür mit salpetersaurem Silber salpetersaures Mercurmethyl $N(CH_3Hg)O_3$, und lässt man Silberoxyd auf in Lösung befindliches Mercuräthylehlortür einwirken, so erhält man eine Lösung des Hydrats $\left. \begin{matrix} C_2H_5Hg \\ H \end{matrix} \right\} O$, einer stark alkalischen Substanz, die im Stande ist, Ammoniak aus seinen Verbindungen zu verdrängen, Thonerde zu fällen u. s. w.

Aehnlich dem Zink (s. den vorig. §) wirken auf mercurorganische Verbindungen auch Cadmium und Wismuth, mit Kupfer, Gold, Silber und Eisen gelingt es jedoch nicht, metallorganische Derivate zu bereiten (Frankland und Duppä).*)

290a. Ein Versuch, mercurorganische Verbindungen von Jodpseudohehexyl (aus Mannit), mittelst Natriumamalgam und Essigsäureäther, zu gewinnen, blieb erfolglos (Frankland und Duppä), mit Jodpseudopropyl soll es jedoch gelingen, ver-

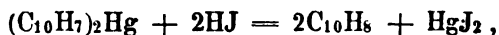
*) Für Kupfer (welches zu den bivalenten Metallen gehört und dem Quecksilber ziemlich analog ist), wie für Gold, Silber und Eisen, sind eigentliche metallorganische Verbindungen einstweilen noch ganz unbekannt.

mittelst dieser Methode eine Quecksilberverbindung zu erhalten (Basselt). Diese Verbindung soll eine Neigung zum Krystallisiren haben und leicht zersetzbar sein.

Auch die ungesättigten Alkoholradicale können mit Quecksilber metallorganische Verbindungen eingehen. Hierher gehört namentlich, wie es scheint, der Körper C_3H_5HgJ , welcher wahrscheinlich *Mercurallyljodür* ist, und leicht in Form silberweisser Schüppchen durch Einwirkung von Jodallyl auf Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur (Zinin, Linnemann) entsteht. Haloïdwasserstoffsäuren scheiden aus demselben Propylen aus: $C_3H_5HgJ + HJ = C_3H_6 + HgJ_2$; mit Jod wird aus demselben Jodallyl regenerirt: $C_3H_5HgJ + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2$ (Linnemann).

Ferner kann (wenn die Angabe Campisi's richtig ist) *Mercurdibenzyl* $(C_7H_7)_2Hg'' = [C_6H_5(CH_2)]'_2Hg''$ bestehen, welches weisse Nadeln vorstellt, über 200° schmilzt und wenig in kaltem Alkohol, mehr in siedendem und noch mehr in Aether löslich ist.

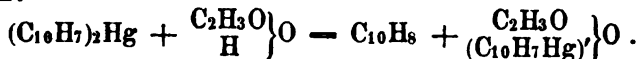
Viel besser ist das in neuester Zeit entdeckte *Mercurdinaphtyl* $(C_{10}H_7)_2Hg''$ bekannt (Otto und Möriës). Dieser Körper bildet sich beim mehrstündigen Kochen von in Benzol gelöstem, einfach gebromten Naphtalin mit teiligem Natriumamalgam. Er stellt kleine weisse glänzende, bei 243° schmelzende Prismen vor, ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in heissem Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Mit Natronkalk geglüht, zerlegt sich das Mercurdinaphtyl, auf Kosten der Elemente von Wasser, grösstentheils in Naphtalin und Quecksilberoxyd; Haloïdwasserstoff-Säuren spalten dasselbe glatt ebenfalls in Naphtalin und Quecksilberhaloïdverbindung:



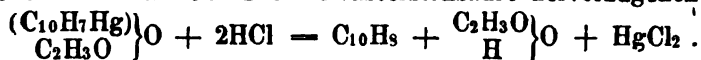
ohne dass hierbei, analog dem, was bei den Mercurverbindungen der gesättigten Alkohole der Fall ist, Mercurmononaphtyljodür entsteht. Mit Jod soll das Mercurdinaphtyl zuerst ein weisses krystallinisches Additionsproduct $C_{20}H_{14}HgJ_2$ geben ein Ueberschuss von Jod zerlegt dasselbe in Monojodnaphtalin und Quecksilberjodid:



Mit Essigsäure unterliegt das Mercurdinaphtyl der Reaction:



Dass der hierbei sich bildenden Substanz wirklich die durch angeführte Formel versinnlichte Structur zukömmt, und dass dieselbe also *essigsäures Mercurmononaphtyl* ist, scheint auch aus ihrem Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure hervorzugehen:



Zweite Gruppe.

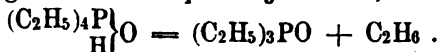
Metallorganische Verbindungen tri- (u. penta-)valenter Elemente.

Allgemeine Uebersicht der metallorganischen Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons.

291. Phosphor, Arsen und Antimon — drei Elemente, die mit dem Stickstoff eine natürliche Gruppe bilden — geben auch den Aminen und ihren Derivaten entsprechende metallorganische Verbindungen. Wie auch in anderen Verbindungen zeigt hier der Phosphor die meiste Aehnlichkeit mit dem Stickstoff, und andererseits gleichen die metallorganischen Verbindungen des Arsens und des Antimons einander ausserordentlich. Ogleich alle drei in Rede stehenden Elemente sich mit Wasserstoff vereinigen können, so sind doch bis jetzt noch für keines derselben Verbindungen von Ammoniaktypus dargestellt worden, die dem Ammoniakwasserstoff entsprechenden Wasserstoff enthielten, d. h. Körper, die Analoge der primären und secundären Amine wären.

Hier sind nur die *tertiären Phosphine, Arsine und Stibine* ($\text{R}'_3\text{P}$, $\text{R}'_3\text{As}$, $\text{R}'_3\text{Sb}$) bekannt. Von den Derivaten des Ammoniumtypus sind es nur die des Phosphors, welche Wasserstoff enthalten, der dem Ammoniakwasserstoff entspricht: nur die Phosphine können sich mit Haloïdwasserstoffsäuren verbinden, wodurch Salze vom *tertiären Phosphonium*, z. B. $\text{R}'_3\text{PHCl}$, ent-

stehen, während es für Arsen und Antimon nur Salze von vollkommen substituirtem *Arsonium* und *Stibonium*, z. B. R_4AsJ , R_4SbJ , giebt*). In diesen Salzen und in den aus ihnen sich bildenden Hydraten — z. B. $\left. \begin{matrix} R_4P \\ H \end{matrix} \right\} O$, $\left. \begin{matrix} R_4As \\ H \end{matrix} \right\} O$ u. a. — erreicht die Aehnlichkeit der Verbindungen des Stickstoffs, Phosphor und Arsens ihren Höhepunct. Doch auch hier äussert sich zwischen Stickstoff und Phosphor eine charakteristische Verschiedenheit: das Hydrat eines vollständig substituirtes Ammoniums giebt, wenn es sich beim Erwärmen zersetzt, das tertiäre Amin, einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} und Wasser (vgl. §. 254), während das Hydrat des entsprechenden Phosphoniums, unter Abscheidung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs, ein sogenanntes *Phosphinoxyd* bildet; z. B.:



Die Fähigkeit der Phosphine, Arsine und Stibine, sich direct mit Sauerstoff zu einem durch doppelte Zersetzungsalze liefernden Oxyd und ebenso auch mit Schwefel, oder mit zwei Atomen Haloïd zu vereinigen — mit einem Wort, ihre Fähigkeit, die Rolle eines Metalls zu spielen — nähert sie den metallorganischen Verbindungen anderer Elemente und entfremdet sie von den Verbindungen des Stickstoffs. Hierzu kommt auch noch die Existenz solcher Derivate, die z. B. die Radicale *Arsendimethyl* (*Kakodyl*) $[(CH_3)_2As]'$ oder $'''$, oder *Arsenmethyl* $[(CH_3)As]''$ oder IV enthalten, und das Bestehen des ersten derselben $\left. \begin{matrix} (CH_3)_2As \\ (CH_3)_2As \end{matrix} \right\}$ so wie auch des ihm entsprechenden *Phosphodimethyls* $\left. \begin{matrix} (CH_3)_2P \\ (CH_3)_2P \end{matrix} \right\}$ als selbständiges Molecul. Endlich ist hier noch characteristisch die Möglichkeit einer Gewinnung von Verbindungen der Formel R_5As , R_5Sb und von Arsenverbindungen mit sauren Eigenschaften, z. B. der einbasischen *Arsendimethylsäure* (*Kakodylsäure*) $\left[\left. \begin{matrix} [(CH_3)_2As]'''O \\ H \end{matrix} \right\} \right] O$ und der zweibasischen *Arsenmonomethylsäure* $\left[\left. \begin{matrix} [(CH_3)As]^{IV}O \\ H_2 \end{matrix} \right\} \right] O_2 .$

*) Statt der Namen *Aethylphosphonium*, *Methylstibonium* u. s. w. gebraucht man zuweilen für die Gruppen $(R_4P)'$, $(R_4Sb)'$ u. s. w. auch die Bezeichnungen *Phosphäthylum*, *Stibmethylum* u. s. w.

Darstellungsweisen der metallorganischen Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons.

292. Die Hauptdarstellungsweisen metallorganischer Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons bestehen 1. in der Einwirkung der Alkoholjodanhydride entweder auf das Element selbst oder auf eine Verbindung desselben mit einem bestimmten Metall, und 2. in der Einwirkung einer zinkorganischen Verbindung auf die Haloïdverbindung des Elements.

Reagirt Jodmethyl auf Phosphorcalcium (P. Thénard) oder auf Phosphornatrium (Hofmann und Cahours), so entstehen: das selbstentzündliche flüssige *Phosphodimethyl*, das ebenfalls flüssige *Trimethylphosphin* und das krystallinische *Tetramethylphosphoniumjodür*. Das Analogon dieser letzten Substanz, *Teträthylphosphoniumjodür*, wird als krystallinische Doppelverbindung mit Jodzink auf ähnliche Weise bei der Reaction von Jodäthyl auf Phosphorzink erhalten (Cahours). Es ist leicht, durch Einwirkung von Alkalien, aus dieser Doppelverbindung das Zink zu entfernen oder sogar, durch stärkeres Einwirken, die Verbindung $(C_2H_5)_4PJ$ selbst zu zersetzen, und aus ihr *Triäthylphosphin* $(C_2H_5)_3P$ auszuscheiden. Ganz entsprechende Reactionen finden statt zwischen Alkoholjodanhydriden und Arsennatrium (Landolt) oder Arsenzink (Cahours), während die Einwirkung derselben Haloïdanhydride auf freies Arsen zur Bildung gelber, krystallinischer Doppelverbindungen von der Formel $R_4AsJ + AsJ_3$ führt (Cahours und Riche). Bei Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl auf eine Verbindung von Antimon mit Kalium (Löwig und Schweizer) oder mit Natrium (Landolt) entsteht Trimethyl- oder Triäthylstibin, die sich mit einem Ueberschuss des alkoholischen Haloïdanhydrids zu einem Stiboniumsalz verbinden.

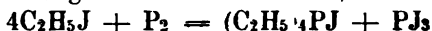
Zinkmethyl oder Zinkäthyl wirken heftig auf Dreifachchlorphosphor oder Dreifachchlorarsen und geben Doppelverbindungen von Phosphin oder Arsin mit Chlorzink; z. B.:



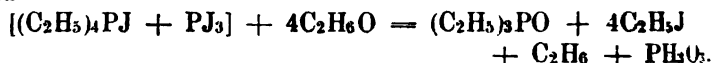
Atzkali scheidet aus diesen Doppelverbindungen R_3P oder R_3As aus (Hofmann und Cahours). Eine ähnliche Reaction lässt sich erzielen, wenn man statt Dreifachchlorphosphor Phosphoroxychlorür nimmt (Pebal), wobei der Sauerstoff des

Oxychlorürs wahrscheinlich durch die zinkorganische Verbindung entfernt wird.

Die Phosphorverbindungen erhält man ausserdem noch mit Leichtigkeit, wenn man Jodäthyl mit Phosphor (besser, mit rothem) bis auf 160° erwärmt. Setzt man zu der entstandenen braunen, krystallinischen Masse Alkohol hinzu und erwärmt wiederum bis auf 160°, so wird beim Destilliren des gebildeten Products erst Jodäthyl abgeschieden und dann (nachdem der Rest gelöst und die Lösung neutralisirt worden) *Triäthylphosphinoxyd* gewonnen (Carius). Interessant ist, dass Jodäthyl, welches hier anfangs in die Wechselwirkung tritt, später wieder vollkommen regenerirt wird (Carius):



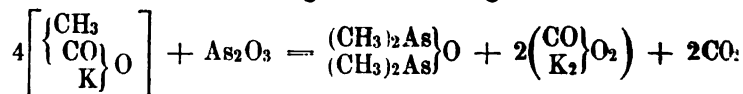
und



Die Verbindung $(C_2H_5)_4PJ + PJ_3$, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur mit $3C_2H_6O$ reagirt, giebt $(C_2H_5)_4PJ - 3C_2H_5J + PH_3O_3$, beim Erwärmen wird jedoch auch das Phosphoniumsalz zersetzt:



Arsenverbindungen bilden sich auch noch bei trockener Destillation von essigsauerm Kalium mit Arsenigsäureanhydrid (weissem Arsenik) As_2O_3 . Diese Reaction erzeugt Kakodyl (Arsendimethyl-)oxyd $\begin{matrix} (CH_3)_2As \\ | \\ (CH_3)_2As \end{matrix} O$ mit einer Beimengung von Kakodyl $\begin{matrix} (CH_3)_2As \\ | \\ (CH_3)_2As \end{matrix} *$. Diese Beimengung macht das Product selbstentzündlich. Die Bildung von Kakodyloxyd lässt sich wahrscheinlich durch folgende Gleichung versinnlichen:



*) Auf diese Weise erhielt Cadet im Jahre 1760 zum ersten Mal dieses Gemisch (Alkarsin). Die Forschungen Bunsen's wiesen die Existenz einer Reihe von Derivaten nach, die aus Alkarsin entstehen und das Radical Kakodyl enthalten. Die erste Vermuthung über das Vorhandensein von Methyl im Kakodyl gehört Kolbe. Diese Voraussetzung ist später durch die Arbeiten Frankland's, Cahours' und Riche's bestätigt worden. Die Resultate, zu welchen später Baeyer gelangte, haben die Beziehungen dieser Substanzen vollkommen festgestellt.

Von metallorganischen Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen, die eine bestimmte Anzahl Alkoholradicale in Zusammensetzung enthalten, kann man durch regelmässige Umwandlungen zu Verbindungen mit einer grösseren oder geringeren Anzahl dieser Radicale übergehen. Eine Verringerung der Anzahl der Radicale wird im Allgemeinen durch Einwirkung von Haloiden auf die Derivate des dreiatomigen Typus erzielt. Diese Derivate vereinigen sich zuerst mit den Haloiden zu Verbindungen des fünfatomigen Typus, welche weiter, wenn sie durch Wärme zersetzt werden, ein Atom Alkoholradical nebst einem Haloidatom in Form eines Alkoholhaloïdanhydrids abscheiden, z. B.:



$R_3As + J_2 = R_3AsJ_2$, und $R_3AsJ_2 = R_2AsJ + RJ$,
oder z. B.:

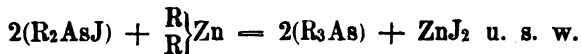
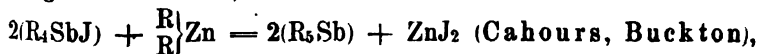


und



So erhält man, bei Anwendung eines Ueberschusses von Jod, zuletzt Jodarsen AsJ_3 .

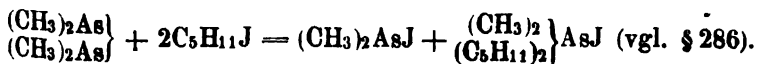
Eine Vergrösserung der Anzahl Alkoholradicale im Molecül geschieht durch Einwirkung von zinkorganischen Verbindungen auf Jodüre, z. B.:



Solche Umwandlungen ermöglichen offenbar die Gewinnung gemischter, verschiedenartige Alkoholradicale enthaltender Derivate. Eine andere Art, die Zahl der Alkoholradicale im Molecül zu vergrössern und zugleich gemischte Derivate zu gewinnen, beruht auf der Fähigkeit der Substanzen des dreiatomigen Typus, sich mit Alkoholhaloïdanhydriden zu vereinigen; z. B.:



oder



Eigenschaften und Beziehungen der metallorganischen Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen.

293. Moleculc, die nur allein Alkoholradicale in Verbindung mit Phosphor, Arsen oder Antimon enthalten, sind allgemein schwere, ölige, stark und unangenehm riechende Flüssigkeiten. Körper von der Formel R_5As , R_5Sb sind übrigens sehr wenig bekannt und, wie es scheint, nicht ohne Zersetzung flüchtig, während R_3P , R_3As , R_3Sb alle überdestillirt werden können: *Triäthylphosphin* siedet bei $127,5^\circ$, *Trimethylarsin* bei 120° , *Triäthylstibin* bei circa 158° . Diese letztern Substanzen characterisiren sich durch ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff, Schwefel und zu den Haloïden, mit denen sie geben: $(C_2H_5)_3PO$, ein weisser, krystallinischer, leicht löslicher Körper, der bei circa 240° überdestillirt, — $(C_2H_5)_3PS$, eine ebenfalls krystallinische Substanz, die bei 94° schmilzt, — $(C_2H_5)_3SbO$, ein amorpher, zäher, nichtkrystallinischer Körper, — $(C_2H_5)_3SbCl$, eine Flüssigkeit, — $(C_2H_5)_3AsO$, eine ölige destillirbare Substanz, — $(C_2H_5)_3AsS$, leicht lösliche Krystalle, die sich beim Erwärmen zersetzen, u. s. w. Die erwähnte Neigung zur directen Vereinigung mit Sauerstoff ist bei den Stibinen bis zur Selbstentzündlichkeit gesteigert, während Phosphine und Arsine ziemlich rasch den Sauerstoff der Luft absorbiren, ohne sich zu entzünden; mit reinem Sauerstoff bringen jedoch auch diese eine Verpuffung hervor. Ihren Umwandlungen nach sind alle oben erwähnten Derivate den entsprechenden Metallverbindungen analog: Oxyde geben mit Schwefelwasserstoff Schwefelverbindungen, mit Sauerstoffsäuren Salze, mit Haloïdwasserstoffsäuren Haloïdverbindungen; diese letztern können durch Einwirkung von Silberoxyd von Neuem in Oxyde verwandelt werden u. s. w. Verbindungen der Phosphine mit Haloïdwasserstoffsäuren und Alkoholhaloidanhydriden, ferner Verbindungen der Arsine und Stibine mit denselben Haloïdanhydriden (vgl. § 291) (Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumsalze) sind im Allgemeinen nicht flüchtig und krystallinisch, während die aus Salzen, durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd erhaltenen Hydrate $R_4(P \text{ oder } As \text{ oder } Sb)J$ den Aetzalkalien ähneln, gleich den Hydraten von Tetrammonium. Vollkommen substituirte Jodarsoniumverbindungen können, wie auch die entsprechenden Ammoniumverbindungen, mit einem Jod-

überschuss krystallinische Polyjodide von der Formel R_4AsJ_3 bilden (vgl. § 254) (Cahours).

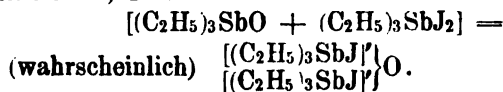
Die Aehnlichkeit der Phosphine und deren Analogie mit den Aminen zeigt sich auch in vielen anderen Fällen; die Phosphine besonders können fast in allen Reactionen die Rolle von Aminen übernehmen. Es sind sogar viele allgemeine Beziehungen der Amine, besonders der mehratomigen, durch die Versuche Hofmann's, zu welchen er die sich durch die Energie ihrer Wirkung auszeichnenden Trimethyl- und Triäthylphosphin anwandte, aufgeklärt worden. Da die Uebergänge von Monaminen zu Diaminen u. a. allmählig geschehen können (vgl. §. 256), so werden auch Verbindungen erhalten, die Stickstoff und Phosphor, oder Phosphor und Arsen zugleich enthalten. Hierher gehören die sogenannten *Phospharsonium-, Phosphamoniumverbindungen* u. a.

Durch ein noch grösseres Vereinigungsbestreben, als die Phosphine, sind *Phosphodimethyl* und *Kakodyl* ausgezeichnet. Beide entzünden sich an der Luft augenblicklich. Kakodyl, eine Flüssigkeit von starkem, charakteristischem, äusserst unangenehmem Geruch, siedet bei 170° . Es scheidet sich in reinem Zustande, bei Einwirkung einiger Metalle, aus seinen Haloïd- oder Schwefelverbindungen aus (Bunsen). Das flüssige, sich an der Luft nicht entzündende Kakodyloxyd erhält man durch Einwirkung von Aetzkali auf *Chlorkakodyl*, ebenfalls eine Flüssigkeit, die bei circa 100° siedet, einen ätzenden Geruch besitzt und gewöhnlich durch Einwirkung von Salzsäure auf Alkarsin gewonnen wird. Ebenfalls aus Alkarsin kann, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, *Schwefelkakodyl*, ein schwer flüchtiges Oel, erhalten werden. Sich mit Schwefel verbindend, bildet dieser Körper das *Zweifachschwefelkakodyl* $\left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2As \\ (CH_3)_2As \end{array} \right\} S_2$ (welches vielleicht thiokakodylsaures Kakodyl $\left\{ \begin{array}{l} [(CH_3)_2As]'''S' \\ [(CH_3)_2As]' \end{array} \right\} S$ vorstellt), eine krystallinische Substanz, die bei circa 50° schmilzt. Ferner kennt man auch Cyankakodyl, einen krystallinischen, flüchtigen, äusserst giftigen Körper.

Die Einwirkung oxydirender Substanzen auf Alkarsin (am besten von Quecksilberoxyd unter Wasser) führt zur Bildung der krystallinischen, nichtflüchtigen und fast unschädlichen

Kakodylsäure (Alkorgen) $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}^{\text{H}}]_2\text{O}$, aus der durch Addition von Chlorwasserstoff eine Art Monochlorhydrin $[(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}]^{\text{H}}_2\text{O}_2$ entstehen kann. Chlorkakodyl giebt, wenn es sich mit Chlor vereinigt, *Dreifachchlorkakodyl* — Krystalle, die sich beim Erwärmen (s. vorig. §.) unter Bildung von flüsigem, mit stechendem Geruch begabtem *Arsenmonomethyldichlorid* $(\text{CH}_3\text{As}\cdot\text{Cl}_2$ leicht zersetzen (Baeyer). Aus diesem letztern Körper werden durch doppelten Austausch neue Derivate, z. B. das Oxyd $(\text{CH}_3\text{As})\text{O}$ und (durch Einwirkung von Silberoxyd) die Säure $[(\text{CH}_3)\text{As}]^{\text{IV}}_2\text{O}_2$ (*Arsenmonomethylsäure*) erhalten. Verbindet sich Arsenmonomethyldichlorid mit Chlor, so bildet sich das Tetrachlorid $(\text{CH}_3\text{As})\text{Cl}_4$, welches nur bei niedriger Temperatur existenzfähig ist.

Eine vollkommen entsprechende Reihe von Derivaten erhält man für Arsen mit Aethyl; andererseits giebt es auch Antimonderivate, die den Kakodylverbindungen entsprechen (Landolt). Besondere Erwähnung verdienen die für Antimon entdeckten (Merck, Strecker) sogenannten Oxyhaloïdverbindungen, welche bei Einwirkung von Stibinoxyd auf dessen Haloïdderivate entstehen; z. B.:



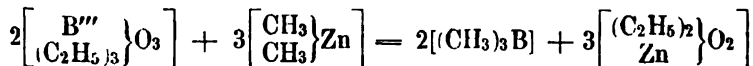
Verbindungen besonderer Art bilden sich aus Phosphinen, Arsinen und Stibinen, wenn auf diese Chlorplatin und Chlorgold einwirken (Hofmann). Diese Substanzen stellen Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumchloride vor, in denen an Stelle des vierten Atoms Alkoholradical Gold und Platin getreten ist. Ausserdem kann sich aus Chlorkakodyl und Chlorplatin die Verbindung $2[(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}] + \text{PtCl}_4$ bilden, die beim Kochen mit Wasser (Bunsen) in eine Chlorverbindung eines besondern Radicals (Kakoplatyl) übergeht, welches Kakodyl zu sein scheint, in dem ein Theil des Methylwasserstoffs durch Platin substituirt ist.

Metallorganische Wismuth-, Bor- und Aluminiumverbindungen.

294. Die metallorganischen Wismuthverbindungen weichen in ihren Eigenschaften von denen des Arsens und des Ant-

mons ab. Hier ist nur *Triäthylbismuthin* $(C_2H_5)_3Bi$ bekannt, welches bei Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Wismuth und Kalium erhalten wurde (Löwig und Schweizer). Es ist nicht flüchtig, bei 150° zersetzt es sich mit Explosion, kann aber doch mit Wasser ohne Zersetzung überdestillirt werden; an der Luft entzündet es sich ganz von selbst. — Wismuthverbindungen des fünfatomigen Typus sind fast unbekannt: Triäthylbismuthin giebt bei Einwirkung von Sauerstoff kein Oxyd, sondern wird zerstört; bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Wasser erhält man jedoch aus demselben eine Substanz, welche als Doppelverbindung von Schwefelbismuth mit $(C_2H_5)_3BiS$ angesehen werden kann. Giebt man Triäthylbismuthin zu einer Sublimatlösung (doch nicht umgekehrt), so entsteht Mercuräthylchlorür und *Bismuthmonoäthylchlorür* $(C_2H_5)BiCl_2$. Von diesem Körper kann man durch Einwirkung von Jodkalium zu der entsprechenden (gelben, krystallinischen) Jodverbindung übergehen, und durch doppelte Zersetzungen mit anderen Substanzen einige andere Derivate, die sich im Allgemeinen durch Unbeständigkeit auszeichnen, erhalten.

Ebenfalls abweichend von allen vorigen sind die metallorganischen Borverbindungen: *Bortriäthyl* $(C_2H_5)_3B$ und *Bortrimethyl* $(CH_3)_3B$ (Frankland). Beide werden durch eine interessante doppelte Zersetzung zwischen borsaurem Aethyl und zinkorganischen Verbindungen erhalten; z. B.:



Bortrimethyl ist gasförmig und geht bei $+10^\circ$ erst unter einem Druck von drei Atmosphären in den flüssigen Zustand über; Bortriäthyl ist eine farblose, leichtbewegliche, bei circa 96° siedende Flüssigkeit. Beide zeichnen sich durch einen scharfen ätzenden Geruch aus, der, wie es scheint, von den sich beim Oxydiren bildenden Producten herrührt; an der Luft entzünden sie sich von selbst und brennen mit intensiv grüner Flamme, wobei eine ausserordentlich grosse Menge flockigen Russes (vielleicht fein zertheiltes Bor) abgeschieden wird. Beide Substanzen besitzen die Fähigkeit, sich leicht mit Ammoniak zu vereinigen, und werden durch Säuren aus diesen Verbindungen von Neuem ausgeschieden. Die Ammoniakverbindung

des Bortriäthyls ist flüssig und lässt sich nicht unter gewöhnlichem Atmosphärendruck ohne Zersetzung überdestilliren, während die ammoniakalische Bortrimethylverbindung in Gestalt leicht sublimirbarer Krystalle erhalten werden kann. Die Dampfdichte dieses letzteren Körpers ist abnorm: die Formel $(\text{CH}_3)_3\text{B}$, NH_3 entspricht nicht 2, sondern 4 Volumina. Durch Wasser werden die metallorganischen Borverbindungen fast gar nicht verändert; mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhält man aus dem Bortriäthyl das Derivat $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$, wobei C_2H_5 ausgeschieden wird. Bei allmähigem Oxydiren von Bortriäthyl entsteht der Körper $\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}'' \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$, eine destillirbare Flüssigkeit, die durch Wasser unter Bildung von Alkohol und einem krystallinischen, flüchtigen Hydrat $\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ leicht zersetzt wird. Ohne Zweifel können hier auch das Oxydationsproduct $\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}' \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$ und das entsprechende Hydrat $\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ bestehen, beide sind aber einstweilen noch nicht dargestellt.

Zu den metallorganischen Verbindungen trivalenter Elemente müssen, wie es scheint, auch *Aluminiumäthyl* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ und *Aluminiummethyl* $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ gerechnet werden. Wenigstens sind für ihre Molecüle aus dem specifischen Gewicht ihrer Dämpfe die hier angeführten Formeln gefunden worden (Buckton und Odling).*) Diese Verbindungen bilden sich auch bei Einwirkung der alkoholischen Jodanhydride auf Aluminium, in reinem Zustande sind dieselben jedoch durch Erwärmen von zerkleinertem Aluminium mit mercurorganischen Verbindungen dargestellt worden. Aluminiumäthyl und Aluminiummethyl sind Flüssigkeiten, die sich an der Luft von selbst entzünden können und unter Abscheidung von Thonerde in Gestalt eines weissen Rauches verbrennen. Das erstere siedet bei 194° , das letztere bei 130° , und die Grösse der Differenz ihrer Siedepuncte ($64 = 3 \times 21\frac{1}{3}$) (vgl. §. 89) scheint ebenfalls zu Gunsten der Formel $\text{R}'_3\text{Al}$ zu sprechen.

*) Die Atomwärme (vgl. §. 90) des Aluminiums lässt dessen Atom ebenfalls als trivalent ($\text{Al}''' = 27,5$) annehmen, aus der Dampfdichte jedoch hat sich (Saint-Claire Deville) für Chloraluminium die Moleculargrösse $\text{AlCl}_3(\text{Al}^{\text{VI}} = 55)$ herausgestellt.

Beryllium (Glycium) ist, wie es scheint, auch fähig, den Aluminiumverbindungen entsprechende metallorganische Verbindungen zu geben.

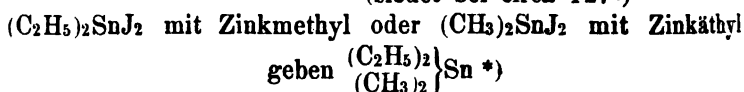
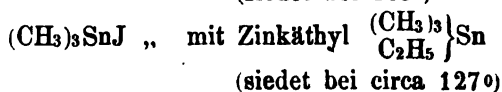
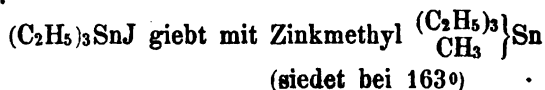
Dritte Gruppe.

Metallorganische Verbindungen tetravalenter Elemente.

Metallorganische Zinn- und Bleiverbindungen.

295. Unter den metallorganischen Zinnverbindungen sind am meisten die methyl- und äthylhaltigen erforscht. Es wiederholen sich an ihnen dieselben Verhältnisse, deren oben bei Beschreibung der metallorganischen Arsenverbindungen und deren Analogen Erwähnung geschah. Hier, wie auch dort, kennt man ungesättigte Verbindungen: *Stanndiäthyl* und *Stanndimethyl* R'_2Sn , und gesättigte: *Stannteträthyl* und *Stanntetramethyl* R'_4Sn . Die ersteren verhalten sich zu den letzteren wie R'_3As zu R'_5As . Ferner giebt es, als besondere verdoppelte Molecüle, *Stanntriäthyl* und *Stanntrimethyl* $\left. \begin{matrix} R'_3Sn \\ R'_3Sn \end{matrix} \right\}$, welche zu *Stannteträthyl* und *Stanntetramethyl* in demselben Verhältniss stehen wie *Kakodyl* zu *Trimethylarsin*. Diesen Beziehungen entsprechen auch vollkommen die Umwandlungen der in Rede stehenden Substanzen und die Bildung verschiedener Derivate derselben. Die gesättigten metallorganischen Zinnverbindungen können durch doppelte Zersetzungen — mit Haloïden oder Haloïdwasserstoffsäuren — einen Theil der Alkoholradicale entweder als Alkoholhaloïdanhydrid oder als gesättigten Kohlenwasserstoff ausscheiden und an dessen Stelle Haloïd aufnehmen. Ungesättigte zinnorganische Substanzen sind ebenfalls zu einem solchen Austausch befähigt, gehen aber zugleich auch leicht Additionen ein. Unter diesen Verbindungen sind jedoch bis jetzt weder der Rest $(R'Sn)'$ oder $'''$ in freiem Zustande (mit verdoppelter Formel), noch dessen Derivate, die, wie z. B.

$R'SnJ$, $R'SnJ_2$, allem Anschein nach bestehen müssten, bekannt. Durch Einwirkung von Zinkmethyl und Zinkäthyl auf Jodür der zinnorganischen Radicale werden die dem Ausscheiden von Alkoholradicalen aus dem Molecul entgegengesetzten Reactionen erzielt, und mittelst solcher Reactionen eben sind gemischte und einfache gesättigte zinnorganische Verbindungen erhalten worden:



(ist nicht ohne Zersetzung flüchtig).

Die Darstellungsweise der stannorganischen Jodderivate, so wie auch die der ungesättigten Verbindungen R'_2Sn und $(R'_3Sn)_2$, beruht auf der Einwirkung von Alkoholjodanhydriden auf Zinn oder, besser noch, auf einer Legirung von Zinn und Natrium (Löwig, Frankland, Cahours und Riche, Buckton). Bei Anwendung solcher Legirung geht die Reaction schon ohne Temperaturerhöhung vor sich, und je mehr die Legirung Natrium enthält, desto ärmer an Jod ist die sich bildende Substanz: Jodäthyl giebt mit reinem Zinn fast nur $(C_2H_5)_2SnJ_2$; dasselbe erhält man auch bei einem geringen Natriumgehalt, wird aber die Quantität des Natrium vergrößert, so entsteht auch noch $(C_2H_5)_3SnJ$, und zwar um so mehr, je mehr Natrium vorhanden war; enthält endlich die Legirung 1 Theil Natrium auf 4 Theile Zinn, so bilden sich vornehmlich R_2Sn und $(R_3Sn)_2$. Stannorganische Verbindungen können ausserdem auch durch Einwirkung von zinkorganischen Verbindungen auf Zinnchlorid erhalten werden.

Stannorganische Substanzen, die nur Alkoholradicale und

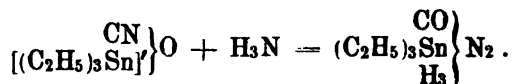
*) *Stannodimethyl-diäthyl*, sei es auf die eine oder auf die andere der angeführten zwei Bildungsweisen dargestellt, ist stets ein und derselbe Körper (Morgunow). Dieser Umstand spricht gegen die Annahme einer Verschiedenheit der Affinitätseinheiten vom Zinnatom.

(Anm. d. Verf. zur deutsch. Uebers.)

Zinn in ihrer Zusammensetzung enthalten, sind im Allgemeinen flüssige, ölarartige Körper: *Stanneteträthyl*, welches fast geruchlos ist, siedet bei 180°, *Stanntriäthyl* bei circa 140°, *Stanndiäthyl* zerfällt beim Erwärmen in Zinn und Stanntetraäthyl. Die den beiden ersteren entsprechenden Methylverbindungen besitzen einen niedrigeren Siedepunct. Alle diese Körper werden durch Wasser nicht zersetzt, entzündet sich auch an der Luft nicht von selbst, angezündet verbrennen sie aber leicht, indem sie Zinnoxid als dichten weissen Rauch abscheiden. Substanzen von den Formeln R_2Sn und $\begin{matrix} R_3Sn \\ R_3Sn \end{matrix}$ gehen mit Sauerstoff und Haloiden leicht Additionen ein. Die Haloidderivate der Formel $R_3Sn(Cl \text{ od. } Br \text{ od. } J)$ sind flüchtige ölige Flüssigkeiten von starkem ätzendem Geruch; sie besitzen die Fähigkeit, sich mit Ammoniak und Aminen, unter Bildung krystallinischer Verbindungen vom Salmiaktypus — z. B. $\begin{matrix} (R_3Sn) \\ H_3 \end{matrix} \} NJ$ —, zu vereinigen.

Die Haloidderivate der Formel $R_2Sn(Cl \text{ od. } Br \text{ od. } J)_2$ sind fest, krystallinisch, leicht schmelzbar und lassen sich ebenfalls ohne Zersetzung überdestilliren. Merkwürdig ist, dass aus ihnen, durch Einwirkung von Zink (Frankland), vollkommen analog der Ausscheidung eines Metalls durch das andere, das ölarartige Radical R_2Sn niedergeschlagen werden kann. Durch Alkalien können aus den Haloidverbindungen Hydrate oder Oxyde ausgeschieden werden: bei Einwirkung von Aetzkali auf $(C_2H_5)_3SnJ$ bildet sich ein krystallinisches, schmelzbares Hydrat, wahrscheinlich $\begin{matrix} (C_2H_5)_3Sn \\ H \end{matrix} \} O$, welches, anhaltend erwärmt, Wasser abgibt und das ölige Oxyd $[(C_2H_5)_3Sn]_2O$ hinterlässt; mit Wasser geht dieses letztere von Neuem leicht in das Hydrat über. Stanndiäthyloxyd $(C_2H_5)_2SnO$, welches durch Ammoniak aus dem entsprechenden Jodür ausgeschieden wird, ist eine weisse pulverige Substanz. Durch doppelte Zersetzungen können aus den Oxyden ohne Schwierigkeit mit Säuren Salze, und mit Schwefelwasserstoff Schwefelverbindungen erhalten werden. Salze werden auch zuweilen durch doppelte Zersetzungen der Haloidverbindungen dargestellt. Lässt man z. B. Stanntriäthyljodür auf cyansaures Silber einwirken, so erhält man cyansaures Stanntriäthyl, welches, sich

mit Ammoniak und Aminen verbindend, besondere, ein metallorganisches Radical enthaltende, harnstoffartige Derivate geben kann:



Auch Amylverbindungen des Zinns sind bereitet, doch wenig erforscht worden (Grimm). Wenn die angestellten Beobachtungen richtig sind, so wurden hier auch Verbindungen des Radicals $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Sn})'$ oder "" erhalten.

Für Blei ($\text{Pb}^{\text{IV}} = 207$) sind nur Aethyl-, Methyl- und Amylverbindungen der Formel R_4Pb , und die Aethylverbindung von der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{R}_3\text{Pb} \\ \text{R}_3\text{Pb} \end{array} \right\}$, sowie auch die Derivate dieses letzteren, z. B. R_3PbJ u. a. dargestellt. Hier wiederholen sich im Allgemeinen dieselben Verhältnisse wie bei den Zinnverbindungen. *Plumbotriäthyl* erhält man (Löwig) bei Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Blei und Natrium; es ist eine Flüssigkeit, die ohne Zersetzung nicht verflüchtigt werden kann. Die gesättigten Verbindungen R_4Pb können bei derselben Reaction entstehen, wenn der Natriumgehalt in der Legirung bedeutend ist; am leichtesten aber bilden sie sich bei Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf Chlorblei (Buckton). Diese Reaction ist insofern interessant, als sie von einer Abscheidung von metallischem Blei begleitet ist:



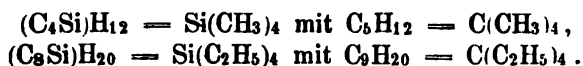
Die Körper R_4Pb sind schwere farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem schwachen Geruch; sie werden weder durch Wasser noch durch Luft verändert, angezündet verbrennen sie aber, unter Abscheidung von Bleioxyd, mit charakteristischer orangefarbener, blaugesäumter Flamme. *Plumbotetriäthyl* siedet bei circa 200° (Buckton), zersetzt sich jedoch dabei theilweise; *Plumbotetramethyl* kann bei 110° ohne Zersetzung überdestillirt werden; das specifische Gewicht der Dämpfe dieses letzteren entspricht der Molecularformel $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ (Butlerow). Die Dämpfe dieser Substanzen können sich bei raschem und starkem Erwärmen mit einer Explosion zersetzen, wobei metallisches Blei ausgeschieden wird. Haloid- und Salzverbindungen der Radicale $(\text{R}_3\text{Pb})'$, sowie auch ihre mit alkalischen Eigen-

schaften begabten Hydrate $\left. \begin{matrix} R_3Pb \\ H \end{matrix} \right\} O$ werden durch dieselben Reactionen wie die entsprechenden Zinnverbindungen erhalten. Alle diese Derivate sind krystallinisch.

Dem vieratomigen Typus entsprechen auch, nach den Beobachtungen Riche's, die metallorganischen Wolframderivate.

Metallorganische Siliciumverbindungen.

296. Die metallorganischen Siliciumverbindungen sind wegen ihrer Eigenthümlichkeiten (vgl. §. 287) äusserst interessant, bis jetzt aber noch ziemlich wenig erforscht (Friedel und Crafts). Von ihnen sind nur *Siliciumteträthyl* $(C_2H_5)_4Si$ und *Siliciumtetramethyl* $(CH_3)_4Si$ bekannt. Zieht man die Analogie des Siliciumatoms mit dem Atom Kohlenstoff in Betracht, so können diese Substanzen ganz natürlich mit bestimmten Varietäten der gesättigten Hydrocarbüre verglichen werden, und zwar:

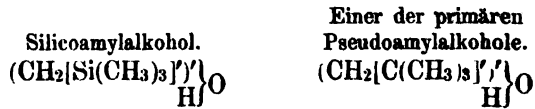


Beide Körper werden durch die ziemlich schwer vor sich gehende doppelte Zersetzung zwischen zinkorganischen Verbindungen und Chlorsilicium erhalten: bei der Reaction mit Zinkäthyl muss das Gemisch bis 160° und bei der Reaction mit Zinkmethyl sogar bis auf 206° erwärmt werden. Siliciumteträthyl und Siliciumtetramethyl sind farblose Flüssigkeiten, specifisch leichter als Wasser und, gleich den gesättigten Kohlenwasserstoffen, sehr beständig, sie werden weder durch Wasser, noch durch die meisten starken chemischen Agentien verändert: Aetzkali bleibt ohne Einfluss auf dieselben, rauchende Salpetersäure wirkt auf sie langsam und zwar nur bei starkem und anhaltendem Erwärmen. Siliciummethyl siedet bei circa 30° und Siliciumäthyl bei circa 150°. Angezündet, verbrennen beide mit leuchtender Flamme, indem sie Kieselerde als weissen Rauch abscheiden.

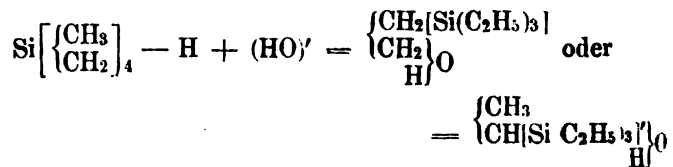
Bei Bereitung des Siliciumäthyls, sowie auch unter einigen andern Bedingungen, kann das flüssige Oxyd $[(C_2H_5)_3Si]_2O$ gewonnen werden; besonders interessant ist jedoch die Umwandlung des Siliciumäthyls bei Einwirkung von Chlor. Statt das Aethyl in Form von Chloräthyl zu eliminiren, wie dies bei andern metallorganischen Substanzen der Fall ist, sub-

stituirt das Haloid im Siliciumäthyl den Wasserstoff, d. h. wirkt auf ihn gerade ebenso wie auf gesättigte Kohlenwasserstoffe. Das einfach gechlorte Product $C_8SiH_{19}Cl$ kann, mit essigsauerm Kalium und Alkohol erwärmt, den zusammengesetzten essigsaueren Aether $\left. \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_8SiH_{19} \end{matrix} \right\} O$, eine bei circa 210° siedende Flüssigkeit, geben. Bei Einwirkung von Aetzkali verwandelt sich dieser Aether in *Silicononylalkohol* $\left. \begin{matrix} C_8SiH_{19} \\ H \end{matrix} \right\} O$, ein Analog einer bestimmten Varietät des Nonylalkohols (Friedel und Crafts). Ohne Zweifel wird sich auch Siliciumäthyl auf ähnliche Weise verhalten.

Es ist einleuchtend, dass der (*Silicoamyl-*)Alkohol, der sich aus Siliciumäthyl bilden muss, ein Analogon jenes primären Pseudoamylalkohols sein wird, dessen Radical dreifach methylirtes Aethyl, oder, was dasselbe ist, Methyl vorstellt, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical von Trimethylcarbinol substituirt ist (s. §. 129 Formel 4 und vgl. §. 132):



Was den Silicononylalkohol anbelangt, so sind für die denselben erzeugende Substitution zwei Fälle denkbar; bei der einen Voraussetzung muss der Silicononylalkohol ein primärer, bei der andern ein secundärer Alkohol sein:



Die Gewinnung der Oxydationsproducte des Silicononylalkohols kann wahrscheinlich zur Lösung dieser Frage dienen.

Wie wenig Thatsachen auch bezüglich der metallorganischen Siliciumverbindungen bekannt sind, so weisen sie dennoch mit genügender Klarheit auf die Möglichkeit hin, eine Menge von Körpern zu erhalten, welche gewissen organischen

Substanzen analog sein und in denen, anstatt einer grösseren oder geringeren Quantität von Kohlenstoffatomen, Siliciumatome enthalten sein werden. *)

Vierte Gruppe.

**Metallorganische Verbindungen von Tellur,
Selen und Schwefel.**

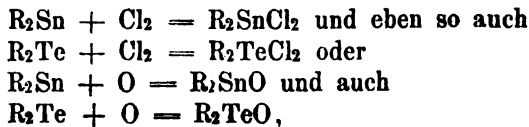
Allgemeine Charakteristik der organischen Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen.

297. Schwefel und Selen nähern sich bekanntlich bis zu einem gewissen Grade dem Sauerstoff, nach dem Character derjenigen ihrer Verbindungen, in denen sie mit zwei Affinitätseinheiten wirksam sind, so wie auch nach ihrer Fähigkeit, in diesen Verbindungen nicht nur zwei Kohlenwasserstoffradicale, sondern auch ein Wasserstoffatom und ein Alkoholradical

*) Die Analogie zwischen dem Kohlenstoff und dem Silicium offenbart sich auch in der Zusammensetzung gewisser kohlenstofffreier (und demnach ausser dem Bereiche der organischen Chemie liegender) Siliciumverbindungen. Seit der Entdeckung der soeben beschriebenen metallorganischen Derivate von Silicium wurde es erkannt, dass dem Siliciumwasserstoffgas die Molecularformel SiH_4 zukommt (Friedel und Ladenburg); es wurden auch andere Körper dargestellt, die den bestimmten Kohlenstoffverbindungen entsprechen; hierher gehören SiHCl_3 , $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3 = \begin{matrix} \text{SiHO} \\ \text{SiHO} \end{matrix} \text{O}$ und $\text{SiHCl}_3\text{S} = \begin{matrix} \text{SiCl}_3 \\ \text{H} \end{matrix}$ (Wöhler, Friedel und Ladenburg). Von diesen entspricht der erstere dem Chloroform, der zweite dem unbekanntem Ameisensäureanhydrid und der dritte dem noch ebenfalls unbekanntem dreifachgechlorten Methylmercaptan. Ausserdem ist auch der Aether $\begin{matrix} \text{SiH} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix} \text{O}_3$ erhalten worden, welcher dem Aether $\begin{matrix} \text{CH} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix} \text{O}_3$ analog ist. Sollte es sich als möglich herausstellen (was einstweilen noch unentschieden bleibt), auch solche Moleküle zu bilden, in denen die Siliciumatome mit einander verbunden sind, so wäre es zu erwarten, dass die meisten organischen Körper Siliciumverbindungen entsprechen. (Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebersetz.)

(in den Sulphydraten und den ihnen entsprechenden Selenhydraten) zusammenzuhalten. Wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Selen muss mit diesem und dem Schwefel zusammen auch das Tellur gestellt werden, obgleich für dasselbe keine den Sulphydraten entsprechenden Derivate bekannt sind. Hier wiederholen sich etwa dieselben Verhältnisse wie z. B. bei Stickstoff und Arsen, deren Analogie nicht verkannt werden kann, obgleich man noch keine Arsine kennt, die unmittelbar an Arsen gebundenen Wasserstoff enthielten. Ausser den Verbindungen des zweiatomigen Typus giebt es jedoch für Tellur, Selen und Schwefel Reihen von Derivaten, in denen die Analogie dieser Elemente schroffer hervortritt, und wo dieselben quadrivalent erscheinen. In diesen Derivaten übernehmen die aus Kohlenwasserstoffradicalen und einem der in Rede stehenden Elemente bestehenden Gruppen eine metallische Rolle, genau so wie es in den metallorganischen Derivaten anderer Elemente der Fall ist. Dieses bezieht sich ganz besonders auf die Verbindungen, welche die den Radicalen $(R'_3Sn)'$ und $(R'_3Pb)'$ vollkommen analoge Radicale $(R'_3S^{IV})'$, $(R'_3Se^{IV})'$, $(R'_3Te^{IV})'$ enthalten. Andererseits verleiht die Fähigkeit von Schwefel, Selen und Tellur, tetravalent aufzutreten, ihren Verbindungen von der Formel R'_2Te , R'_2Se und R'_2S einen eigenthümlichen Character. Diese Substanzen, indem sie für sich bestehende Molecüle vorstellen (wie Schwefeläthyl und seine Analoga), können ähnlich wie $(R'As)''$ oder IV , als bi- oder quadrivalente Radicale fungiren: es kommt ihnen namentlich die Eigenschaft zu, sich mit zwei Haloidatomen oder mit einem Atom Sauerstoff zu vereinigen; und die in dem letzteren Falle entstehenden Oxyde sind, ähnlich dem Ammoniak und dessen Analogen, zu Additionen mit Säuren befähigt.

Die erörterten Beziehungen verleihen den metallorganischen Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen eine gewisse Eigenthümlichkeit. Diese Verbindungen können einerseits mit den metallorganischen Zinn- und Bleiderivaten, andererseits mit den Phosphinen, Arsinen u. s. w. verglichen werden. Man hat in der That



mit Salpetersäure behandelt unterliegt aber das R_2SnO einer doppelten Zersetzung, das Salz (R_2Sn, N_2O_6) bildend, während R_2TeO sich direct mit jener vereinigt, so gut wie es ein Amin oder ein Phosphin thun würde, und das Salz $\left[\begin{matrix} R_2 \\ H \end{matrix} \right] Te^{VI}O \Big] NO_3$ liefert, in welchem die das Wasserstoffatom der Salpetersäure substituierende Gruppe eine ähnliche Rolle wie ein Ammonium oder ein Phosphonium spielt.

Das metallartige Verhalten solcher, zwei einatomige Alkoholradicale in Zusammensetzung enthaltender Gruppen und ihrer Oxyde spricht sich am deutlichsten in den Tellurverbindungen aus, auch sind derartige Derivate hauptsächlich für Tellur bekannt. Diejenigen obenerwähnten Derivate hingegen, in welchen die metallische Rolle einer drei einatomige Alkoholradicale enthaltenden Gruppe zukommt, sind besonders mit genügender Sicherheit für Schwefel bekannt, obgleich sie auch für Selen und Tellur existiren. Hierbei muss hervorgehoben werden, dass auch solche Analoga der Gruppen $(R_3S)'$ bekannt sind, welche neben Schwefel mehratomige Alkoholradicale in ihrer Zusammensetzung enthalten, eine Erscheinung, für die noch nichts Entsprechendes bei metallorganischen Derivaten anderer Elemente beobachtet worden ist.

Ferner ist für Schwefel die Existenz zahlreicher Derivate charakteristisch, in welchen sein hexavalent wirkendes Atom mit zwei Atomen Sauerstoff verbunden auftritt und mit dem Kohlenstoff einer oder zweier organischer Gruppen, welche von äusserst mannichfaltiger Zusammensetzung sein können, direct zusammenhängt*). Derartige Substanzen werden im

*) Es ist natürlich die Annahme möglich, dass hier und auch in der Schwefelsäure das Schwefelatom tetravalent wirkt, dass aber die zwei Sauerstoffatome untereinander verbunden sind, sodass der zweiatomigen Gruppe SO_2 die Structur $[SiV, O_2]'''$ zukommt. Diese Annahme erscheint indess einstweilen kaum wahrscheinlich, wenn man die grosse Beständigkeit der Gruppe SO_2 und die starke Neigung der Gruppe SO zur Oxydation bedenkt, während man doch an den Hyperoxyden, in welchen die Anwesenheit der unter einander verbundenen Sauerstoffatome allgemein anerkannt wird, stets Unbeständigkeit und Neigung zur Sauerstoffausscheidung wahrnimmt. Andererseits lassen sich die Körper, wie *Salpetersäure-Schwefelmethyloxyd* oder *Salpetersäure-Schwefeltelluroxyd* nur dann als wahre Molecüle betrachten, wenn man in denselben das Schwefel- und das Telluratome als mit sechs Affinitätseinheiten thätig betrachtet. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

Allgemeinen *Sulfoderivate**) genannt. Ist in denselben, was gewöhnlich der Fall ist, ein mit dem oxydirten Schwefelatom direct verbundener Wasserrest enthalten, so hat das Molecül einen stark sauren Character, und solche Körper heissen dann *Sulfosäuren*. Einigen Sulfosäuren entsprechen ferner Säuren, die weniger oxydirten Schwefel (SO," statt (SO₂," enthalten. In diesen Säuren tritt das Schwefelatom jedenfalls nur mit 4 Affinitätseinheiten wirksam auf, und sie stehen zum Schwefligsäureanhydrid S^{VI}O₂ in demselben Verhältniss, wie die Sulfosäuren zum Schwefelsäureanhydrid S^{VI}O₃.

Unter den metallorganischen Derivaten anderer Elemente sind wohl nur wenige saure Substanzen bekannt, doch kann z. B. die Kakodylsäure als ein den Sulfosäuren bis zu einem gewissen Grade analoger Körper betrachtet werden:



Ganz natürlich lassen sich die Sulfoderivate mit allen derjenigen organischen Körpern vergleichen, welche oxydirten Kohlenstoff (CO," enthalten. In der That entspricht die Bedeutung der Gruppe (SO₂," der des oxydirten Kohlenstoffs; zudem sind die Sulfoverbindungen fast ebenso mannigfaltig wie die die Gruppe CO enthaltenden Körper, und in den einen wie in den anderen hängt die Mannigfaltigkeit von der Verschiedenartigkeit derjenigen organischen Gruppen ab, mit denen die oxydirten Kohlenstoff- oder Schwefelatome verbunden sind. Diese Verschiedenartigkeit erscheint heut zu Tage für die metallorganischen Schwefelverbindungen characteristisch und unterscheidet sie von den metallorganischen Derivaten anderer Elemente. In der Zusammensetzung dieser letztern (mit Ausnahme des siliciumhaltigen Alkohols) findet man in der That nur unveränderte Radicale einatomiger Alkohole, während die organischen in dem Molecül der Sulfoverbindungen mit Schwefel vereinigten Gruppen mehratomig sein, Sauerstoff-, Halöide-, Wasser- oder Ammoniakreste enthalten und sogar nichteinheitliche Radicale u. s. w. vorstellen können. Es ist nicht unwahrscheinlich, das man, wie schon oben bemerkt, ähnliche Erscheinungen in Zukunft für die Siliciumverbindungen, und viel-

*) iche Derivate gibt es auch für Selen, doch sind sie nur sehr it.

leicht auch sogar für metallorganische Verbindungen einiger anderer Elemente kennen lernen wird. Diese letzteren können wohl auch jetzt einigermaßen, z. B. mit den Hydrocarburen, verglichen werden; hier sind jedoch die Analogiefälle lange nicht so zahlreich und augenscheinlich, wie zwischen den Sulfoverbindungen und den organischen, oxydirten Kohlenstoff enthaltenden Substanzen. Zur Erläuterung des Gesagten genügen folgende Beispiele: $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ und $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ entsprechen der Kohlenwasserstoffvarietät C_5H_{12} von der Structur $\text{C}(\text{CH}_3)_4$;

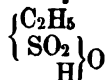
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2$ entspricht der Hydrocarbürvarietät C_6H_{18} von der Structur $\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$;

$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ entspricht der Propylenvarietät C_3H_6 von der Structur $\text{C}''(\text{CH}_3)_2$.

$(\text{CH}_3)_2\text{SnO}$ entspricht der Propylenoxydvarietät $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ von der Structur $[\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{O}$.

Auf diese Körper und ihre nächsten Derivate beschränkt sich aber fast alles, was man anführen kann. Die Fälle von Parallelismus sind hier durchaus nicht zahlreich, während zum Beweis, dass Sulfoverbindungen den sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen entsprechen, auf folgende äusserst mannigfaltige, den Gegenstand jedoch bei Weitem noch nicht erschöpfende Fälle hingewiesen werden kann:

Sulfoäthylsäure.



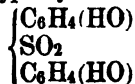
Chloranhydrid der Sulfoäthylsäure.



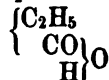
Methylsulfon.



Oxyphenylsulfon.



Propionsäure.



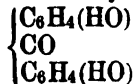
Chlorpropionyl.



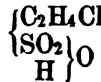
Aceton.



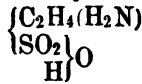
Oxyphenylketon.
(noch unbekanntes, dem Benzophenon entsprechendes Anhydridohydrat.)



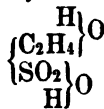
Sulfomonochloräthylsäure.



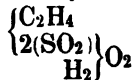
Sulfoamidoäthylsäure (Taurin).



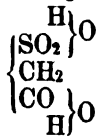
Oxysulfoäthyl- (Isäthion-) säure.



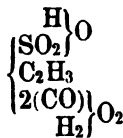
Disulfoäthylensäure.



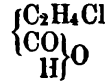
Sulfoessigsäure.



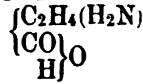
Sulfobernsteinsäure}



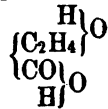
Monochlorpropionsäure.



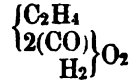
Amidopropionsäure (Alanin).



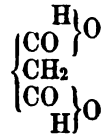
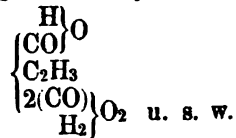
Oxypropion- (Milch-) säure.



Bernsteinsäure.



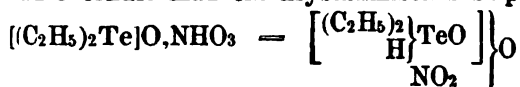
Malonsäure.

Niedrigstes (noch nicht dargestelltes)
Homolog der Carballylsäure.*Oxyde der Tellur-, Selen- und Schwefeläther. Sulfine.*298. Selen- und Telluräthyl $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\}$ Se und $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\}$ Te und

deren Analoge, wie auch die Verbindungen von Schwefel mit Alkoholradicalen, werden am besten durch Destillation eines Gemenges von Selen- und Tellurkalium mit einem ätherschwefelsauren Salze gewonnen. Sie sind, wie die ihnen analogen Schwefelverbindungen, flüchtige, brennbare Flüssigkeiten, die einen ungemein starken und unangenehmen Geruch besitzen. Es sind hauptsächlich Derivate von Telluräthyl erforscht, in denen diese Substanz die Rolle eines zwei- oder vieratomigen metallähnlichen Radical's spielt (Wöhler, Dean.

Heeren, Mallet). Das Verhalten der Selenverbindungen entspricht, soviel hierüber bekannt ist, dem der Tellurverbindungen.

Beim Erwärmen von Telluräthyl oder -methyl mit Salpetersäure erhält man ein krystallinisches salpetersaures Salz, z. B.



Die Lösung dieser letzteren Substanz, so wie auch ihrer Analoge, kann durch Haloïdwasserstoffsäuren zersetzt werden. Hierbei tritt ein doppelter Austausch ein, in Folge dessen theils flüssige, theils krystallinische Haloïdverbindungen gebildet werden, wie z. B.: $(C_2H_5)_2TeCl_2$. Unter dem Einfluss von Ammoniak oder anderen Alkalien können die Haloïdverbindungen in Oxyhaloïdderivate übergehen, wie z. B.: $(C_2H_5)_4Te_2OJ_2$ = wahrscheinlich $(C_2H_5)_2TeJ \left. \vphantom{(C_2H_5)_2TeJ} \right\} O$. Bei Einwirkung von Silberoxyd und

Wasser erhält man aus den Haloïdverbindungen Lösungen von krystallisationsfähigen Oxyden, die leicht löslich und mit stark alkalischen Eigenschaften begabt sind. Diese Substanzen sind wahrscheinlich Hydrate, und dann entspricht ihre Zusammen-

setzung natürlich der Formel $\left[\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ H \end{array} \right\} TeO \left. \vphantom{\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ H \end{array}} \right\} O$. Lässt man

auf die alkalischen Oxyde Säuren — selbst schwache, wie die Kohlensäure — einwirken, oder unterwirft man die Oxyhaloïdverbindungen doppelten Zersetzungen mit Salzen verschiedener Säuren, so erhält man verschiedene Salze, die grösstentheils krystallisationsfähig sind. Der Zusammensetzung nach ent-

sprechen diese Salze den salpetersauren: die Gruppe $\left[\begin{array}{c} R_2 \\ H \end{array} \right\} TeO \left. \vphantom{\begin{array}{c} R_2 \\ H \end{array}} \right\} O$ spielt in ihnen die Rolle eines univalenten Metalls.

Auch für die Schwefelverbindungen kann es entsprechende Derivate geben, nur sind hier die Salze wenig beständig. Wird Schwefelmethyl vorsichtig mit Salpetersäure oxydirt, so bildet sich ein salpetersaures Salz, welches nach seiner Zusammensetzung vollkommen der oben für die Tellurverbindung angeführten Formel entspricht (Saytzeff jun. vgl. § 213.) Bei der Behandlung der salpetersauren Verbindung mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien scheidet sich aus ihr das Oxyd $(CH_3)_2SO$ aus. Ausser Methyloxyd sind durch Einwirkung von Salpeter-

säure auf die entsprechenden Thioäther noch folgende zur Vereinigung mit Säuren, wie es scheint, unfähige *Thiooxyde* bereitet worden (Saytzeff jun.): Aethyl-, Amyl-, Butyl-, Amyl-äthylthiooxyd. Keins von diesen Oxyden ist flüchtig; sie sind entweder leicht schmelzbare Krystalle oder ölige Flüssigkeiten, die bei niedriger Temperatur krystallisiren. Man kennt auch *Thiobenzyl oxyd* $(C_7H_7)_2SO$, einen krystallinischen Körper, der bei Einwirkung von Salpetersäure auf Thiobenzyläther erhalten wird (Märker). — Bei energischer Einwirkung von Salpetersäure bilden sich aus den beiden einfachsten Oxyden, Methyl- und Aethyloxyd, ketonartige Molecüle: *Dimethylsulfon* $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \} SO_2$:

(Saytzeff jun.) und *Diäthylsulfon* $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \} SO_2$ (v. Oefele),

welche krystallinische, äusserst beständige Körper sind. Die complicirteren gesättigten Thioäther scheinen keine Sulfone zu geben, es besteht in dieser Beziehung sogar zwischen Thiomethyl- und Thioäthyläther ein auffallender Unterschied: das Oxyd erhält man aus Schwefelmethyl leicht, das Sulfon jedoch bildet sich aus diesem nur bei längerem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° ; mit Schwefeläthyl hingegen bildet sich das Sulfon so leicht, dass das Oxyd nur bei äusserst vorsichtiger Oxydation mit schwacher Salpetersäure erhalten werden kann. Durch Reduction können sowohl die Oxyde, wie die Sulfone in Thioäther zurückgeführt werden. In einigen Fällen können die Sulfone (mit Sulfosäuren zusammen, s. unten) auch durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf den Kohlenwasserstoff erhalten werden. Hierher gehört die Bildung von *Phenylsulfon* (*Sulfobenzid*) $(C_6H_5)_2SO_2$ (Mitscherlich) und *Naphtylsulfon* (*Sulfonaphtalid*) $(C_{10}H_7)_2SO_2$ aus Benzol und Naphtalin. Für Sulfobenzid sind ziemlich viele substituirte Derivate bekannt. Chlor wirkt zwar zersetzend auf dasselbe, das *gechlorte Sulfobenzid* $\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \end{matrix} \} SO_2$ kann jedoch

durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Monochlorbenzol erhalten werden (Otto und Ostrop). Bei der Einwirkung von Salpetersäure bilden sich aus Sulfobenzid *Nitrosulfobenzid* und *Dinitrosulfobenzid*, welche durch Reduction in *Amidosulfobenzid* und *Diamidosulfobenzid* verwandelt werden können. Ferner wird durch mehrstündiges Erhitzen auf 160° —

170° von Phenol mit gewöhnlicher Schwefelsäure *Oxyphenylsulfon* (*Oxysulfobenzid*) $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(\text{HO}) \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{HO}) \end{matrix} \text{SO}_2$ erhalten, welches schwachsaure Eigenschaften besitzt, mit Ammoniak z. B. die Verbindung $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(\text{H}_4\text{N})\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{HO}) \end{matrix} \text{SO}_2$ giebt, und durch Salpetersäure in zweifachnitritisches Derivat verwandelt werden kann (Glutz). Die erwähnten aromatischen Sulfone sind sämtlich krystallinisch.

Es gibt auch Oxyde und Sulfone mit zweiatomigem Radical und auch solche die zwei Atome Schwefel enthalten: für Schwefeläthylen sind zwei krystallinische Verbindungen $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{SO}$ und $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{SO}_2$ bekannt, die durch ein stärkeres oder schwächeres Einwirken von Salpetersäure erhalten werden (Crafts). Wird Metabenzylmercaptan mit Salpetersäure behandelt, so erhält man das krystallinische *Zweifachschwefel(meta)benzyl oxyd* (*Oxybenzyl disulfür*) $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix} (\text{S})_2\text{O}_2$ (C. Märcker). Die Bildung dieses Körpers ist der Entstehung von Dithioäther durch Oxydation von Mercaptanen (s. § 157) analog, hier addirt sich jedoch noch Sauerstoff zu dem zuerst wahrscheinlich entstehenden Dithio(meta)benzyläther. Das nämliche Zweifachschwefelbenzyl oxyd bildet sich auch, wenn man *Toluolschwefligsäure* $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{SO}_2\text{HO} \end{matrix}$ (s. unten) in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser auf 120°–130° erhitzt (Otto). Aus den mit *Toluolschwefligsäure* homologen *Benzol-* und *Xylolschwefligsäure* werden auf entsprechende Weise *Zweifachschwefelphenyl oxyd* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_2$ und *Zweifachschwefelxylyloxyd* $(\text{C}_8\text{H}_9)_2\text{S}_2\text{O}_2$ erhalten (Otto). — Es muss bemerkt werden, dass das mit Metabenzylmercaptan isomere Benzylmercaptan, welches durch oxydirende Einwirkung der Luft in Dithiobenzyläther $(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\text{S}_2)$ verwandelt werden kann, durch Salpetersäure zersetzt wird ohne Zweifachschwefelbenzyl oxyd zu bilden. Die im vorhergehenden genannten, zwei Atome Schwefel enthaltenden Oxyde können durch reducirende Einflüsse gleich den Dithioäthern in entsprechende Sulphydrate zurückgeführt werden*).

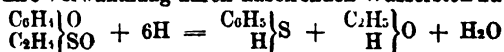
*) Besondere, wie es scheint, auch zur Gattung der Thioxyde gehörende Körper sollen bei der Darstellung von Benzolschwefligsäure (s. unten) und ihrer Homologen entstehen. An der Bildung dieser Körper betheiligt

Haloidverbindungen von Thioäthern und namentlich Bromide sind für Schwefelmethyl $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_2$ (Cahours), für Zweifachschwefelphenyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{SBr}$ oder wahrscheinlicher $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{Br}_2$ (Wheeler) und für Schwefeläthylen bekannt*).

299. Die oben erwähnten, den Verbindungen von Stannotriäthyl und Plumbotriäthyl entsprechenden Körper sind nur für den Schwefel näher erforscht, doch können sie auch für Selen und Tellur erhalten werden (Cahours). Bis jetzt sind die methyl- und aethylhaltigen Derivate mehr als andere bekannt (v. Oefele, Dehn, Cahours).

Schwefeläthyl und Schwefelmethyl verbinden sich leicht mit Jodäthyl und Jodmethyl. Zur Reaction reicht ein Erwärmen im Wasserbade hin, wobei sich das Gemenge der Substanzen in Krystalle von *Triäthylsulfinjodür* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}$ oder *Trimethylsulfinjodür* $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ verwandelt. Durch Einwirken von Haloidverbindungen eines Radicals auf den Thioäther eines andern lassen sich auch gemischte Verbindungen darstellen, z. B. $\left. \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right\} \text{SJ}$. Die Be-

sich der als Lösungsmittel dienende Alkohol (Otto). Diese Körper sind das sogenannte *Sulfophenyläthylen* $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ und *Sulfotoluyläthylen* $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{SO}_2$. Unter der Annahme, dass die zweiatomigen Radicale hier einerseits durch das Sauerstoffatom, andererseits durch die Gruppe $(\text{SO})''$ zusammengehalten werden, könnte vielleicht ihre Structur durch die Formeln $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}$ und $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} (\text{SO})''$ versinnlicht werden. Dieser Structur scheint auch ihre Verwandlung durch nascirenden Wasserstoff zu entsprechen:



(Anm. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

*) Eigenthümliche, Chlor und Schwefel enthaltende Derivate werden bei Einwirkung von Aethylen und Amylen auf Halbchlorschwefel und Chlorschwefel S_2Cl_2 und SCL_2 erhalten (Guthrie). Mit dem ersteren bilden sich Verbindungen von der empirischen Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_{10})_2\text{S}_2\text{Cl}_2$. Ob hier das Chlor an Kohlenstoff oder an Schwefel gebunden ist, bleibt noch unentschieden. Im letztern Falle stellen diese Substanzen gechlorte Dithioäther vor, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2(\text{S}_2)''$. Dem scheint aber ihr Verhalten einigermaassen zu widersprechen: das in ihnen enthaltene Chlor kann namentlich leicht substituirt werden; bei Einwirkung von Alkalien soll z. B. an seine Stelle ein Wasserrest eintreten. Den Substanzen, welche mit SCL_2 erhalten werden, kommen die empirischen Formeln $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SCH}_2$ zu, und vielleicht stellen sie die den Oxyden entsprechenden Haloidverbindungen von Schwefeläthylen und -amylen vor. Alle diese Körper sind Flüssigkeiten, die sich nicht ohne Zersetzung überdestilliren lassen.

handlung einer Jodverbindung in wässriger Lösung mit Silberoxyd führt zur Gewinnung von Hydraten, wie z. B. *Triäthylsulfhydrat* $(C_2H_5)_3S \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$. Diese Hydrate sind dem Aetzkali

ähnliche starke Basen; sie sind leicht löslich, krystallisiren schwierig und besitzen die Fähigkeit Ammoniak zu verdrängen, Kohlensäure aus der Luft zu absorbiren, Metalloxyde aus Salzlösungen niederschlagen u. s. w. Durch doppelte Zersetzungen der Hydrate oder Haloidverbindungen ist es leicht, alle möglichen Salze der Sulfine zu gewinnen, die im Allgemeinen löslich und krystallisirbar sind. Die Chlortüre der Sulfine geben, ähnlich den verschiedenen Chloriden des Ammoniumtypus, mit Chlorplatin Doppelverbindungen, die gut krystallisiren und intensiv gelb gefärbt sind. Eine solche ist z. B. das Salz $2[(C_2H_5)_3S \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}] + PtCl_4$. Die Beziehungen zwischen Schwefeläthyl und den Triäthylsulfhydraten laufen offenbar denjenigen parallel, die zwischen verschiedenen Aminen und den ihnen entsprechenden Ammoniumverbindungen bestehen. Die bereits erlangten Resultate versprechen hier, indem sie auf die Möglichkeit der Existenz von ungesättigte und mehratomige Radicale enthaltenden Moleculen hinweisen, eine ebenso grosse Mannigfaltigkeit der Substanzen, wie sie bei den Aminen angetroffen wird. In der That kann, wenn die angestellten (Cahours) Beobachtungen richtig sind, Jodäthyl mit Schwefeläthyl zu einem besondern Analogon des Jodtriäthylsulfhydrats verbunden werden; ferner soll auch Bromäthyl sich mit Schwefeläthyl, $(C_2H_4)_2S_2Br_2$ bildend, Bromvinyl und Bromoform mit Schwefeläthyl vereinigen u. s. w.

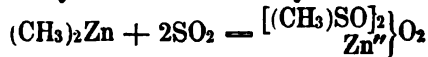
Man sollte meinen, dass bei Anwendung von Mercaptanen statt der Thioäther, oder auch zugleich von Jodwasserstoffsäure statt der Jodanhydride sich die Derivate $\begin{matrix} R_2 \\ H \end{matrix} \begin{matrix} \backslash \\ / \end{matrix} \begin{matrix} SJ \\ H_2 \end{matrix}$ und $\begin{matrix} R \\ H_2 \end{matrix} \begin{matrix} \backslash \\ / \end{matrix} \begin{matrix} SJ \\ H_2 \end{matrix}$ erhalten lassen müssten, die zu den Triäthylsulfhydraten in demselben Verhältniss stehen, wie die primären und secundären Amine zu den tertiären, in Wirklichkeit gelingen jedoch derartige Reactionen nicht. Z. B. Mercaptan und Jodwasserstoff vereinigen sich beim Erwärmen nicht, sondern geben Triäthylsulfhydrat und Schwefelwasserstoff.

Zieht man die Hexavalenz des Schwefels in Betracht, so

lässt sich ferner die Bildung von Jodsalzen der Formel R'_2SJ erwarten, doch sind solche Substanzen bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit bekannt. Aus den Producten der Reaction von Bromäthylen auf Schwefeläthyl sind übrigens zwei Platindoppelsalze dargestellt worden, die, wie es scheint, dem sechsatomigen Typus entsprechen und denen die Zusammensetzung $(C_2H_4)_2SCl_2 + PtCl_4$ und $(C_2H_5)_2S\}SCl_2 + PtCl_4$ (Dehn) zukommen soll.

Sulfosäuren und deren Derivate im Allgemeinen.

300. Von den sauren, die Gruppe $[(S^{IV}O)''(HO)]'$ in directem Zusammenhange mit Kohlenstoff enthaltenden und demnach der schwefligen Säure entsprechenden Körpern kennt man gegenwärtig die sogenannten *Methylschwefligsäure*, *Aethylschwefligsäure* *) *Phenyl (Benzol)schwefligsäure* und die Homologen dieser letzteren *Toluol-*, *Xylol-* und *Mesitylschwefligsäure*. Ferner scheint auch *Naphtylschwefligsäure* existenzfähig zu sein. Allen diesen Säuren kommt die Formel $\begin{matrix} R' \\ \{SO(HO) \end{matrix}$ zu, wo R' die Radicale CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , C_7H_7 , C_8H_9 , C_9H_{11} und $C_{10}H_7$ vorstellt. Die erstere von diesen Säuren ist in Form des Zinksalzes bei Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Zinkmethyl (Hobson) erhalten:



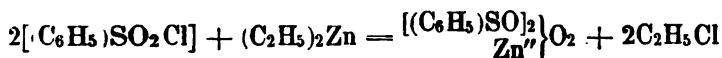
Auf entsprechende Weise lässt sich auch die Aethylschwefligsäure bilden (Wischin). Phenylschwefligsäure wurde zuerst durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chloranhydrid der Sulfophenylsäure dargestellt (Kalle):

*) Diese Bezeichnungsweise ist jedenfalls eine sehr unzuweckmässige, indem sie leicht die Verwechslung der in Rede stehenden Säuren mit sauren

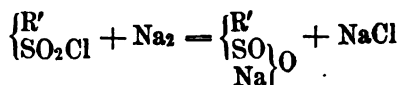
Aethern von Schwefligsäure (z. B. mit $\begin{matrix} H \\ SO \\ C_2H_5 \end{matrix} \left. \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\}$ welche nun auch dargestellt

ist) (Warlitz) zulässt. Da die die Gruppe $[SO_2(HO)]'$ in directem Zusammenhange mit Kohlenstoff enthaltenden Säuren als *Sulfosäuren* bezeichnet werden, so wäre es vielleicht nicht unbequem die Säuren $\begin{matrix} R' \\ \{SO_2HO \end{matrix}$ Sulfosäuren (Sulfäthyl-, Sulfiphenylsäure u. s. w.) zu nennen, ähnlich wie man schwefelsaure Salze *Sulfate*, und schweflige Säure Salze *Sulfite* nennt.

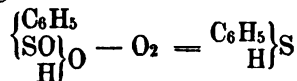
(Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)



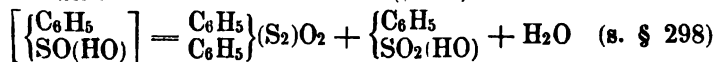
Leichter und bequemer lassen sich diejenigen von diesen Säuren, welche die aromatischen Radicale enthalten, dadurch in Form der Natriumsalze gewinnen, dass man die Chloranhydride der entsprechenden Sulfosäuren in wasser- und alkoholfreiem Aethylaether löst und mit Natriumamalgam behandelt (Otto):



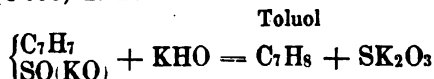
Methylschwefligsäure ist nur in wässriger Lösung bekannt. Sie ist sehr unbeständig und zersetzt sich leicht, wobei sie Schwefel ausscheidet. Aethylschwefligsäure stellt einen dicken Syrup vor und wird durch Salpetersäure zu Sulfoäthylsäure oxydirt. Phenylschwefligsäure, welche in leicht löslichen weissen Krystallen auftritt, ist nicht flüchtig. An der Luft geht sie ganz von selbst, noch leichter aber unter oxydirenden Einflüssen, in Sulfophenylsäure über. Toluolschwefligsäure zeichnet sich besonders durch ihr Krystallisationsvermögen und etwas grössere Beständigkeit aus. Ebenfalls krystallisirt erhält man Mesitylenschwefligsäure (Holtmeyer), während *Xylol-* und *Naphtylschwefligsäure* ölförmig sind (Otto). Durch Einwirkung von Zink in saurer Lösung werden diese Säuren in Sulphydrate umgewandelt z. B.



und zwar ist der aus der Toluolschwefligsäure entstehende Thioalkohol *Metabenzylsulphydrat*. — Mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, geben dieselben das Oxyd eines Dithioäthers und eine Sulfosäure (Otto) z. B.

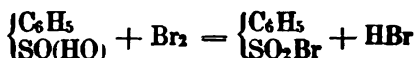


Beim Erhitzen mit Aetzkali auf 250–300° erhält man aus ihnen schwefligsaures Kali und den entsprechenden Kohlenwasserstoff (Otto) z. B.



Bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf diese Säuren

wird merkwürdiger Weise das Wasserstoffatom des Hydroxyls ersetzt, indem der Sauerstoff den Schwefel höher oxydirt, und sich Haloïdanhydride von Sulfosäuren bilden (Otto):

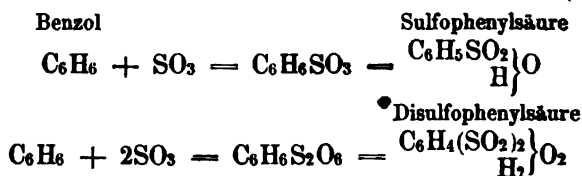


Es sind auch einige substituirte Derivate der in Rede stehenden Säuren dargestellt. Sie werden auf ähnliche Weise wie die Säuren selbst gewonnen: aus dem Chloranhydrid der *einfachgechlorten* Phenylsulfosäure bildet sich z. B. durch Natriumamalgam das Natronsalz der *einfachgechlorten* Benzolschwefigsäure $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{SO}(\text{NaO}) \end{array} \right\}$. Aehnlich können auch nitrirte Abkömmlinge erhalten werden.

Die Sulfosäuren (die Gruppe $[\text{SO}_2, \text{HO}]$ enthaltenden Säuren) und die Derivate derselben sind ungemein zahlreich und mannigfaltig. Viele derselben entsprechen der Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{R}' \\ (\text{SO}_2) \end{array} \right\} \text{O}$, andere der Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{R}'' \\ (\text{SO}_2)_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ und $\left\{ \begin{array}{l} \text{R}''' \\ (\text{SO}_2)_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$ und

es kann vielleicht auch Substanzen von der Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{R}'''' \\ (\text{SO}_2)_4 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{O}_4$

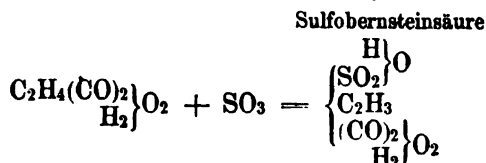
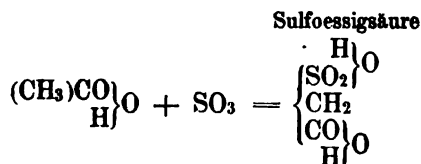
u. s. w. geben. Die Zeichen R', R'' u. s. w. bedeuten in diesen Formeln nicht nur Kohlenwasserstoffradicale, sondern überhaupt kohlenstoffhaltige Gruppen von sehr verschiedener Zusammensetzung. Fast aus allen organischen Moleculen können, durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder von rauchender oder von gewöhnlicher Schwefelsäure, Sulfosäuren erhalten werden, die der erstern Formel entsprechen. Bei energischerem Einwirken bilden sich öfters Säuren, welche der zweiten der oben angeführten Formeln entsprechen. Dem Aeussern nach scheinen diese Reactionen ein directes Vereinigen vorzustellen:



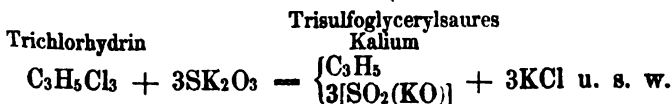
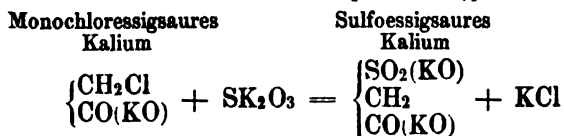
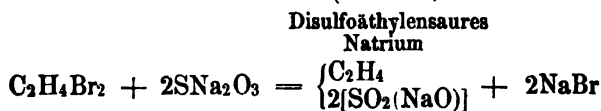
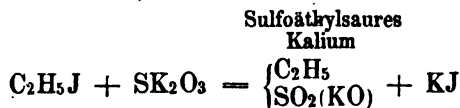
Im Grunde genommen bildet sich hier aber auf Kosten Wasserstoffs, der mit Kohlenstoff in directer Verbindung

4. Metallorganische Verbindungen von Tellur, Selen u. Schwefel. 685

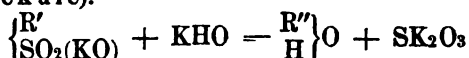
stand, ein Wasserrest, und somit wird es verständlich, dass auf diese Weise aus einer Substanz, die keine Wasserreste enthält, stets eine *einbasische* Sulfosäure und eine *zweibasische* Disulfosäure entstehen muss, d. h. dass jedes sich hinzuaddierende Molecul Schwefelsäureanhydrid eine Basicitätseinheit im Producte bedingt. Ebenso leuchtet es ein, dass, wenn eine organische Säure der Umwandlung in eine Sulfosäure unterliegt, man aus einer einbasischen Säure eine zweibasische, und aus einer zweibasischen eine dreibasische Sulfosäure erhält, z. B:



Eine zweite und, wie es scheint, ganz allgemeine Entstehungsweise von Sulfosäuren (in Form von Salz) beruht auf der Einwirkung von verschiedenen Haloïdderivaten, die ihr Haloïd umzutauschen fähig sind, auf neutrales schwefligsaures Kalium oder Natrium (Strecker) z. B.

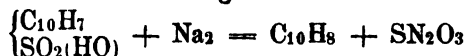


Hierbei wird das Haloid jedes Mal gegen den Rest $(SM'O_3)'$ ausgetauscht, und dieser letztere tritt alsdann mit der Structur $[(SO_2)''(M'O)]'$ auf, indem er durch eine dem Schwefelatom gehörende Affinitätseinheit auf jenen Kohlenstoff, mit welchem das Haloid verbunden war, einwirkt.*) Dieser Bildungsweise entspricht eine umgekehrte Reaction, der, wie es scheint, alle Sulfosäuren, welche keine oxydirten Kohlenstoffatome enthalten, bei der Einwirkung von schmelzendem Aetzkali regelmässig unterliegen. Hierbei bildet sich schwefligsaures Kali, und die Gruppe $(SO_2,HO)'$ wird gegen Hydroxyl ausgetauscht (Dusart, Würtz, Kékulé).



Diese Reaction giebt die Möglichkeit für die Darstellung verschiedener Hydrate (Alkohole), welche auch isomer unter einander sein können, wenn die Säuren isomer waren, d. h. isomere R enthielten (vgl. § 147).

Von einigen Sulfosäuren scheint auch der Uebergang zum Kohlenwasserstoffe selbst möglich zu sein. Ein Beispiel hierfür liefert Sulfonaphtylsäure, die in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Natriumamalgam sich nach der Gleichung



spalten lassen soll (Otto).

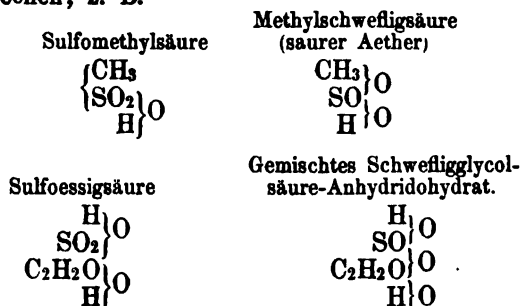
Die Sulfosäuren können, wie schon oben (§ 297) bemerkt, jedes Mal mit einer organischen schwefelfreien Säure verglichen werden, welche ein Atom Kohlenstoff mehr als die die Sulfosäure liefernde Substanz enthält. Von diesem Gesichtspuncte aus erscheinen die aus Säuren entstandenen Sulfosäuren als mehratomige organische Säuren, in denen eine Gruppe CO durch die Gruppe SO_2 substituirt ist.**)

*) Schreibt man den schwefligsauren Salzen, wie es gewöhnlich gethan wird, die Structurformel $\left. \begin{array}{l} (SO)'' \\ M_2 \end{array} \right\} O_2$ und nicht die Structurformel $\left. \begin{array}{l} [(SO_2)''M]'' \\ M \end{array} \right\} O_2$ zu, so ist anzunehmen, dass während dieser Reaction der die freie Sauerstoffaffinität besitzende Rest $\left(\left[\begin{array}{l} (SO)'' \\ M \end{array} \right] O \right)'$ sich zum $\left[\begin{array}{l} SO_2 \\ M \end{array} \right] O$ umsetzt, in welchem letzterem die freie Affinitätseinheit dem Schwefel gehört.

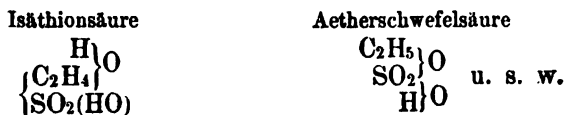
(Anm. d. Verf. zur deutsch. Uebers.)

**) Bezeichnet man durch R eine Gruppe, die keinen oxydirten Kohlenstoff enthält, so repräsentirt die Formel $\left. \begin{array}{l} (R'SO_2)'' \\ H \end{array} \right\} O$ Sulfosäuren, welche

Die empirische Formel einer jeden Substanz, welche eine direct mit einem gewissen Radical vereinigte Gruppe SO_2 enthält, muss offenbar der empirischen Formel eines Körpers gleichen, in welchem die Gruppe SO mittelst eines Sauerstoffatoms mit demselben Radical verbunden ist. Daher also kann einer jeden Sulfosäure eine metamere schwefligsaure Verbindung entsprechen; z. B.



Diejenigen Sulfosäuren, welche ausser dem in der Gruppe $SO_2(HO)$ eingeschlossenen Sauerstoff noch Sauerstoff enthalten, können natürlich auch mit den schwefelsauren Verbindungen metamere sein, z. B.



Die den Sulfosäuren metameren schwefligsauren Derivate sind zwar grösstentheils noch unbekannt, dessenungeachtet hält es nicht schwer zu der Einsicht zu gelangen, dass die Sulfosäuren keine die Gruppe SO enthaltende Substanzen sein können, d. h. Substanzen, die unvollkommen oxydirten und mit Kohlenstoff indirect verbundenen Schwefel enthalten. Hierfür bürgt schon ihre Beständigkeit: in der That, Sulfomethylsäure z. B. bleibt beim Erwärmen mit Salpetersäure unverändert und hält, ohne sich zu zersetzen, eine Temperatur von 130° aus. Andererseits ist jedoch bekannt, dass die die Gruppe $(SO)''$ enthaltenden Kör-

Kolbe *Monosulfonsäuren* nennt; die Formel $R''(SO_2)_{\frac{1}{2}}O_2$ wird dann Disulfonsäuren (*Disulfonsäuren* von Kolbe) gehören, und die Formel $R''\begin{array}{l} \{SO_2(HO) \\ \{CO(HO)\} \end{array}$ kommt Säuren zu, die bei Kolbe den Namen *Carbosulfonsäuren* führen.

per leicht oxydirbar sind, und dass von den sauren Aethern die einen (z. B. Aethylschwefelsäuren u. a.) schon bei einfachem Erwärmen mit Wasser in Alkohol und Säure zerfallen, während die andern (z. B. Aethylkohlenensäure) sogar zu einer selbständigen Existenz unfähig und nur in Form von Salzen bekannt sind.

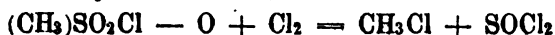
Die Sulfosäuren können natürlich nicht nur metamer mit den schwefligsauren Verbindungen, sondern auch isomer unter einander sein. Ihre Isomerie kann bedingt sein durch alle die Ursachen, welche die Isomerie organischer Säuren ($\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ -haltiger Körper) überhaupt hervorrufen.

Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe und der Alkohole.

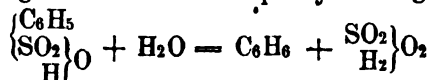
301. Sulfosäuren, die aus Kohlenwasserstoffen entstehen und der Formel $\begin{matrix} \text{R}'\text{SO}_2 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$, wo R' ein Hydrocarbärradical bezeichnet, entsprechen, bilden sich, ausser durch die oben erwähnten allgemeinen Methoden, noch beim Oxydiren von Mercaptanen, Dithioäthern oder Schwefelcyanverbindungen mit Salpetersäure (vgl. §§ 157 und 158). Die Darstellungsweise durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid u. s. w. findet hauptsächlich bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen, beim Naphtalin u. a. Anwendung.

Sulfosäuren sind im Allgemeinen leicht lösliche, stark saure, nicht flüchtige Körper, die zuweilen krystallisationsfähig, zuweilen von syrupartiger Consistenz sind. Ihre Salze sind gewöhnlich krystallisirbar. Die grössere oder geringere Löslichkeit ihrer Baryt- und Bleisalze bietet ein bequemes Mittel, um die Sulfosäure bei der Darstellung vom Ueberschuss der Schwefelsäure zu scheiden. Bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor gehen die Sulfosäuren leicht in ihre Chloranhydride, flüchtige Flüssigkeiten von starkem Geruche, über. Diese Chloranhydride werden durch Wasser — was für sie besonders characteristisch ist — nicht rasch, sondern nur allmähig zersetzt, und müssen zu dem Zweck noch erwärmt werden oder verlangen sogar die Gegenwart eines Alkali. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff können aus diesen Chloranhydriden (s. § 157) die entsprechenden Mercaptane entstehen. Unter energischem Einwirken von Fünffachchlorphosphor können

Chloranhydride der Sulfosäuren in eine Haloidverbindung des in ihnen enthaltenen Kohlenwasserstoffradicals und in Schwefligsäurechloranhydrid zerfallen, z. B.:



Beim Destilliren concentrirter Lösungen zersetzen sich die Sulfosäuren — wenigstens die aromatische Radicale enthaltenden —, indem sie hauptsächlich den Kohlenwasserstoff liefern, dem sie ihren Ursprung verdanken. Sulfophenylsäure giebt z. B.:



Hierauf beruht die Methode zur Darstellung einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande (Beilstein.) Mit kohlen-sauren Alkalien auf hohe Temperatur erhitzt können zuweilen die Salze der aromatischen Sulfosäuren ihre Gruppe (SO₂,MO)' gegen (CO,MO)' austauschen; aus Sulfophenylsäure, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2(\text{HO}) \end{array} \right\}$ kann nämlich auf diese Weise Benzoëssäure erhalten werden (Merz.) Die Umsetzung erfolgt jedoch sehr schwierig und unvollständig. Leicht erfolgt jener Austausch indirect, indem man aus der Sulfosäure durch Destillation mit Cyankalium Nitril darstellt (Merz) und dieses in die entsprechende Säure überführt (s. § 269 und vgl. auch § 177a.)

Haloïdsubstituirtes Sulfosäuren kennt man ziemlich viele; es giebt auch einige nitrirte Sulfosäuren, doch wird ein grosser Theil dieser Substanzen nicht aus den Säuren durch directe Substitution, sondern durch andere Reactionen gewonnen. So z. B. erhält man bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf mehr oder weniger gechlortes Naphtalin, auf Nitronaphtalin, auf Chlorphenyl, auf Nitrobenzol, die entsprechenden gechlorten und nitrirten Sulfosäuren. *Sulfonitrophenylsäure* ist übrigens auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfophenylsäure bereitet worden; *Sulfotrichlormethylsäure* erhält man, wenn man ihr Chloranhydrid (CCl₃)SO₂Cl, (*schwefligsauren Chlorkohlenstoff*) welches sich bei anhaltendem Einwirken von feuchtem Chlor auf Schwefelkohlenstoff bildet und eine feste, krystallinische, flüchtige Masse vorstellt, mit einem Alkali kocht. Merkwürdig ist, dass dieses Chloranhydrid nicht durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Sulfotrichlormethylsäure dargestellt werden können. Diese letztere Säure

kann, indem sie unter reducirenden Einflüssen ihr Chlor gegen Wasserstoff nach und nach austauscht, *einfach-* und *zweifach-gechlorte Sulfomethylsäure* liefern.

Ferner sind auch Sulfosäuren bekannt, in denen statt eines Wasserstoffatoms in der Kohlenwasserstoffgruppe sich Wasser- und Ammoniakreste befinden. Die ersteren stehen offenbar zu den Alkoholen und die zweiten zu den Aminen in derselben Beziehung wie die Säuren $\begin{matrix} \{C_xH_y \\ \{SO_2(HO) \end{matrix}$ zu den Kohlenwasserstoffen. Zu den ersteren gehören z. B. die zwei isomeren

Sulfooxyäthylsäuren $\begin{matrix} H \\ \{C_2H_4 \\ \{SO_2 \\ H \end{matrix}$, *Sulfodioxypropion-glyceryl-säure*

$\begin{matrix} H_2 \\ \{C_3H_5 \\ \{SO_2 \\ H \end{matrix}$ und die isomeren *Phenolsulfosäuren* $\begin{matrix} H \\ \{C_6H_4 \\ \{SO_2 \\ H \end{matrix}$.

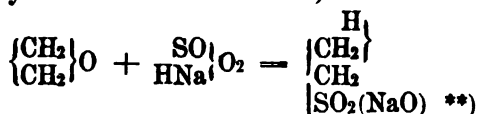
Die Isomerie der zwei zuerst genannten Säuren beruht auf der Verschiedenheit der Gruppe C_2H_4 . In einer derselben, welche *Isäthionsäure* genannt wird, stellt diese Gruppe Aethylen $C_2H_4 = \begin{matrix} \{CH_2 \\ \{CH_2 \end{matrix}$ vor, was schon hinlänglich dadurch bewiesen wird, dass man dieselbe bei Einwirkung von schwefligsaurem Kalium auf Aethylmonochlorhydrin $\begin{matrix} \{CH_2Cl \\ \{CH_2(HO) \end{matrix}$ erhält (Strecker), während

die isomere die Aethylidengruppe $C_2H_4 = \begin{matrix} \{CH_3 \\ \{CH \end{matrix}$ einschliessende Säure (*Sulfooxyäthylidensäure*) bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kalium auf Aethylidenchlorid (neben der sogenannten Disulfoäthylidensäure und nämlich durch Verwandlung dieser letzteren mit Wasser, s. unten § 303) entsteht. Die Anwesenheit von Aethylen in der Isäthionsäure wird auch bestätigt durch ihre Bildung aus dem entsprechenden

Sulphydrate, dem Monothioaethylenglycol — $\begin{matrix} H \\ \{CH_2 \\ \{CH_2 \\ H \end{matrix}$ S · vermittelt

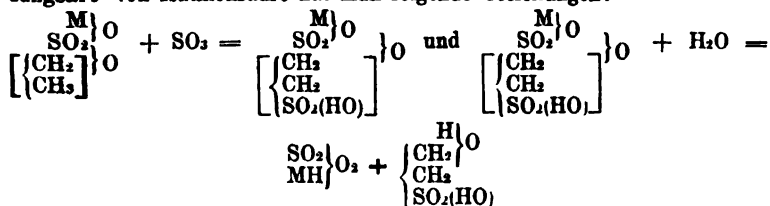
tion (Carius) (vgl. § 158.) Isäthionsäure entsteht ferner gleichzeitig mit ihrem wenig beständigen Metamer der Schwefelsäure, bei Einwirkung von Wasser auf schwefel-

saures Aethyl, beim Kochen einer Lösung von Aethionsäure (vgl. § 203), beim Zersetzen des Products der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf ätherschwefelsauren Baryt*) (Meves) durch Wasser und, was besonders interessant, beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit saurem schwefligsaurem Natron auf 100° (Erlenmeyer und Darmstädter.)

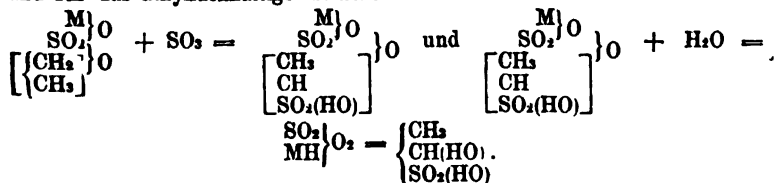


Bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor erhält man aus Isäthionsäure, der Umwandlung der Glycolsäure entsprechend, das Chloranhydrid der *Sulfochloräthylsäure* (C₂H₄ClSO₂)Cl, welches durch Wasser wieder in diese letztere Säure übergeführt werden kann (vgl. § 163.) Die *Phenolsulfosäuren* (Sulfoxyphenylsäuren), welche durch die Benennungen Para- und Metasäuren unterschieden werden, bilden sich beide zugleich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol

*) Es könnte hier das die Aethylidengruppe enthaltende Isomer von Isäthionsäure entstehen; dieses ist sogar wahrscheinlicher. Für die Bildungsart von Isäthionsäure hat man folgende Gleichungen:

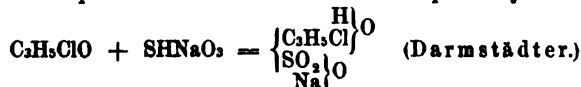


und für das äthylidenhaltige Isomer:



(Anmerk. d. Verf. zur deutsch. Uebersetz.)

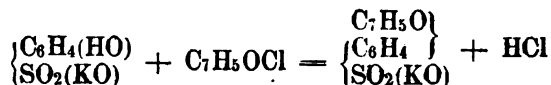
***) Auf entsprechende Weise erhält man mit Epichlorhydrin:



(Kekulé). Sie sind beide fähig das Wasserstoffatom ihres dem Phenol gehörenden Hydroxyls gegen Alkoholradicale aus-

zutauschen und hierbei *saure* Körper $\left\{ \begin{array}{c} R' \\ C_6H_4 \\ SO_2(HO) \end{array} \right\} O$ zu liefern

(Kekulé). Wesentlich verschieden verhalten sich diese Säuren gegen Chlorbenzoyl (Engelhardt und Latschinow). Wird das Kaliumsalz der Paraphenolsulfosäure mit Chlorbenzoyl zusammengebracht, so erhält man das Kaliumsalz der *Benzoylparaphenolsulfosäure*, derjenigen Säure, welche auch durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf benzoësaures Phenyl dargestellt werden kann:



Eine entsprechende Reaction findet auch für Isäthionsäure statt. Unterwirft man das Kaliumsalz der Metaphenolsulfosäure derselben Behandlung, so bildet sich dagegen Chlorkalium und das Benzoyl scheint an die Stelle von Metall zu treten.

Ein amidirtes Derivat einer gesättigten Sulfosäure und zwar *Sulfoamidoäthylsäure* $\left\{ \begin{array}{c} H_2 \\ C_2H_4 \\ SO_2(HO) \end{array} \right\} N$ ist vielleicht der unter

dem Namen *Taurin* bekannte, leicht und gut krystallisirbare Körper. Bei Annahme obiger Formel würde Taurin sich zur Sulfoäthyl- und Isäthionsäure ebenso verhalten, wie Glycocol zu Essig- und Glycolsäure. Es kann, auch wirklich ähnlich wie Glycocol, durch Einwirkung von Ammoniak auf Sulfochloräthylsäure erhalten werden. Neben Taurin bildet sich in

diesem Falle gewöhnlich auch das Amid $\left\{ \begin{array}{c} H_2 \\ C_2H_4 \\ SO_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N$. — Taurin

entsteht auch beim Zerfallen der Taurocholsäure, wenn diese mit Salzsäure gekocht wird. Die chemische Rolle des Taurins in der Taurocholsäure könnte dieselbe sein, wie die ihres Analog's, des Glycocol's, in der Glycocholsäure (s. § 266.) Taurin ist mit dem Zweifachschwefligsäure-Aldehydammoniak metamer. Zu den aromatischen amidirten Sulfosäuren gehört die durch Reduction von Sulfonitrophenylsäure entstehende *Sulfoamido-*

phenylsäure $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{N}) \\ \text{SO}_2(\text{HO}) \end{array} \right.$. Sie verhält sich zur Sulfophenylsäure wie Glycocoll zur Essigsäure, oder Amidbenzoësäure zur Benzoësäure. Der Sulfoamidophenylsäure entspricht ein Isomer, die sogenannte *Sulfanilinsäure* *), die bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Anilin erhalten wird. Sulfanilinsäure kann auf gewöhnlichem Wege in das Diazoderivat *Sulfo-diazophenylsäure*, und ferner durch Kochen mit Alkohol in eine Sulfosäure verwandelt werden, welche mit der Sulfophenylsäure isomer sein soll und *Sulfoisophenylsäure* genannt wurde (Schmitt). Für diese letztere sollen wieder verschiedene Derivate bestehen, wie z. B. die entsprechende Oxyssäure, die zweifachgebromte Säure u. a. Zu den amidirten Sulfosäuren gehört auch wahrscheinlich *Sulfamidonaphtyl-* (*Naphthion-*)

säure $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_8 \\ \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, welche durch ihre Entstehungsweise bei Ein-

wirkung von saurem schwefligsaurem Ammonium auf Nitronaphthalin (Piria) interessant ist.

Es kann auch Azoderivate der Sulfosäuren geben; eine solche ist *Sulfazobenzolsäure* $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_3$, die in orangefarbenen Krystallen erscheint und sich bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Azobenzol bildet (Griess).

Sulfosäuren organischer Säuren.

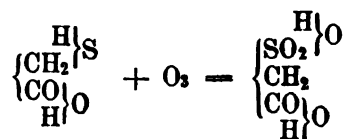
302. Sulfosäuren, die neben der Gruppe $\text{SO}_2(\text{HO})$ noch die Gruppe $\text{CO}(\text{HO})$ enthalten, entstehen besonders bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder rauchender Schwefelsäure auf organische Säuren. Ausserdem giebt es für sie noch andere Darstellungsweisen, durch Einwirkung derselben Substanzen auf Amide und Nitrile der Säuren, sowie auch durch

*) Man könnte sich auch denken, dass der Unterschied zwischen Sulfanilinsäure und Sulfoamidophenylsäure nicht in der verschiedenen Structur des Restes C_6H_4 liegt, sondern dass der ersteren die rationelle Formel

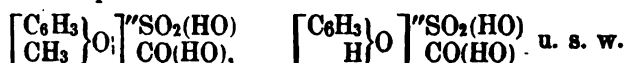
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ zukommt. Unter dieser wenig wahrscheinlichen Annahme wäre

dieselbe keine eigentliche Sulfosäure, und die beiden Säuren wären metamer untereinander. (Anmerk. d. Verf. z. deutsch. Uebers.)

die oxydierende Wirkung der Salpetersäure auf die entsprechenden Thiosäuren. Auf diese letztere Weise bilden sich wenigstens *Sulfoessig-*, *Sulfopropion-* und *Sulfobernsteinsäure* aus *Monothio glycol-*, *Monothiomilch-* und *Monothiodäpfelsäure*, z. B.:



Die mehratomige Gruppe, welche die Gruppen $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{O}$ und $\begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{O}$ zum Molekül vereinigt, ist hier nicht immer ein Kohlenwasserstoffradical; es sind nicht wenig Sulfosäuren bekannt, bei denen in dieser Gruppe Sauerstoff, Haloide, NO_2 , Wasser- oder Ammoniakreste enthalten sind. Derartige Säuren erhält man, wenn der Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids nicht die Säuren selbst, sondern ihre substituirten Derivate unterworfen werden, oder wenn in der fertigen Sulfosäure eine Substitution ausgeführt wird. *Sulfomonochlorbenzoëssäure* erhält man z. B. aus Chlorbenzoëssäure, *Sulfonitrobenzoëssäure* ist aber durch Nitriren der Sulfobenzoëssäure dargestellt worden. Beim Reduciren kann auch aus Sulfonitrobenzoëssäure Sulfamidobenzoëssäure entstehen. Ferner werden aus Anis- und Salicylsäure durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid *Sulfanis-* und *Sulfosalicylsäure* erhalten, die folgenden verkürzten rationellen Formeln entsprechen:

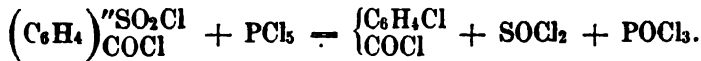


Die von Säuren derivirenden Sulfosäuren sind gewöhnlich gleich denen, welche keinen oxydirten Kohlenstoff enthalten, stark saure, leicht lösliche, nicht flüchtige, krystallisirbare Substanzen. Wirkt auf sie Fünffachchlorphosphor ein, so werden alle ihre Wasserreste durch Chlor substituiert, bei Einwirkung von Wasser auf das entstandene Chloranhydrid lässt sich aber nur ein Theil des Chlors (das mit CO vereinigte) sogleich durch Hydroxyl verdrängen, während der andere (ohne Zweifel dasjenige Chlor, welches mit der Gruppe SO_2 verbunden ist, s. vorig. §.) einer solchen Substitution nur langsam und schwierig unterliegt. So giebt Sulfobenzoëssäurechloranhydrid

$(C_6H_4)''SO_2Cl$
 $COCI$ mit Wasser eine krystallinische Substanz

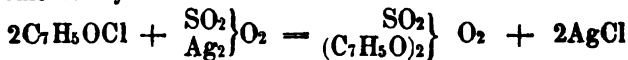
$(C_6H_4)''SO_2Cl$
 $CO(HO)'$ welche erst bei fernerm Einfluss von Wasser,

besonders aber von Alkalien wieder in Sulfobenzoesäure übergeht. Ein kräftigeres Einwirken von Fünffachchlorphosphor auf die Chloranhydride der in Rede stehenden Sulfosäuren führt, nach den Beobachtungen von Carius und Kämmerer, zum Zerfallen derselben in das Chloranhydrid der einfachgechlorten organischen Säure und in Schwefligsäurechloranhydrid (Chlorthionyl), z. B.:

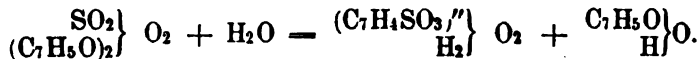


Eine besondere Gattung wenig erforschter Säuren, die mit den soeben beschriebenen isomer oder metamer wären, soll man erhalten können (nach den noch einer weitem Bestätigung bedürftigen Beobachtungen von Carius und Kämmerer) durch doppelte Zersetzung der Säurechloranhydride mit schwefelsaurem Silber, und durch Zersetzung des erhaltenen gemischten organischen Schwefelsäureanhydrids durch Wasser, z. B.:

Chlorbenzoyl.

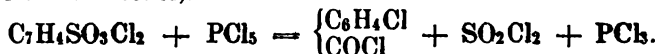


und



Ob hier das Schwefelatom in directer Verbindung mit dem Kohlenstoff steht, bleibt unentschieden. Diese letzteren Sulfosäuren sollen von den eben beschriebenen sich hauptsächlich durch ihr Verhalten gegen Fünffachchlorphosphor unterscheiden. Anfangs geben sie mit diesem (nach der Angabe obengenannter Chemiker) ebenfalls ein Chloranhydrid, z. B.: $C_7H_4SO_3Cl_2$, bei fernerm Einwirken von Fünffachchlorphosphor jedoch erzeugen diese Chloranhydride, ausser dem Chloranhydrid der einfachgechlorten Säure, nicht Chlorthionyl, sondern Chlorsulfuryl (Schwefelsäurechloranhydrid), z. B.:

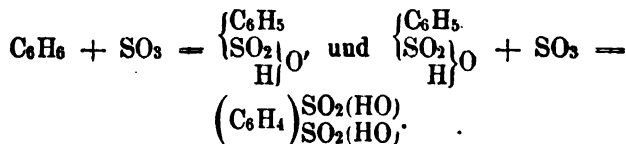
Sulfobenzoësäure-
chloranhydrid
(Carius u. Kämmerer).



Eine entsprechende Reihe von Derivaten soll (Carius und Kämmerer) nicht nur mit schwefelsaurem Silber, sondern, wie es scheint, auch mit Silbersalzen anderer mehrbasischer Säuren, z. B. Phosphorsäure, Oxalsäure u. s. w. erhalten werden.

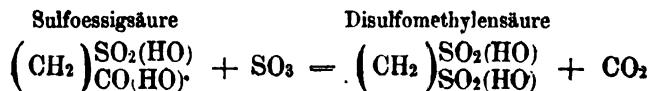
Disulfosäuren und Trisulfosäuren.

303. Disulfosäuren, d. h. solche, welche die Gruppe (SO_2, HO) zweimal enthalten, werden gewöhnlich bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder rauchender Schwefelsäure auf verschiedene Substanzen erhalten. Ob sich vorwiegend Sulfo- oder Disulfosäure bildet, hängt lediglich von den näheren Bedingungen der Reaction ab; in der That ist der Process, welcher Disulfosäure erzeugt, nichts anderes als eine Wiederholung der Reaction, welcher die Sulfosäure ihre Entstehung verdankt, z. B.:



Entsprechend der letztern Gleichung können Disulfosäuren sich überhaupt dann bilden, wenn dem Einfluss von Schwefelsäureanhydrid Sulfosäuren unterworfen werden, welche keine Gruppe $\begin{Bmatrix} \text{CO} \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{O}$ einschliessen.

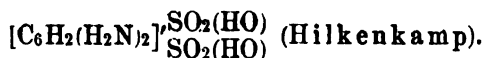
Andrerseits können jedoch auch solche Säuren, in denen diese Gruppe enthalten ist, ebenfalls durch Schwefelsäureanhydrid in Disulfosäuren ohne oxydirten Kohlenstoff im Molecul verwandelt werden. In solchem Falle ist die Bildung der Disulfosäure von einer Kohlensäureausscheidung begleitet, z. B.:



Diese letztere Reaction erklärt die Gewinnung von Disulfosäuren durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Amide und Nitrile (Buckton und Hofmann), welche dabei

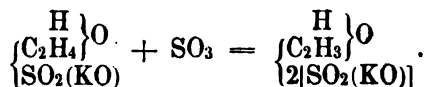
zunächst sich in die organische Säure verwandeln können. Propionamid giebt z. B. *Disulfäthylensäure* (*Disulfätholsäure*.)

Wie in verschiedenen Sulfosäuren, so kann auch in Disulfosäuren der die Gruppen $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ bindende Rest neben Kohlenstoff und Wasserstoff andere Bestandtheile enthalten: es sind in demselben zuweilen Chlor, Sauerstoff, Wasser- oder Ammoniakreste vorhanden. In dem letztern Falle stellt die Substanz eine amidirte Disulfosäure vor, und eben solche Säuren können, analog der Naphthionsäure, bei Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf nitrirte Körper entstehen: aus Nitrobenzol z. B. erhält man auf diese Weise *Disulfoamidophenyl-*(Disulfanil-)säure $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{N})]_2 \begin{matrix} \text{SO}_2\text{HO} \\ | \\ \text{SO}_2\text{HO} \end{matrix}$ in Form des Ammoniaksalzes (Carius), und aus Dinitrobenzol *Disulfodiamidophenyl-*(*Dithio-benzol-*)säure



Was die Disulfosäuren anbelangt, welche mehr als zwei Hydroxyle enthalten, so können hier *Oxäthylidisulfosäure* (*Oxyäthylendisulfonsäure*) $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_3 \\ | \\ 2[\text{SO}_2(\text{HO})] \end{matrix} \text{O}$, mit ihren Homologen *Disul-*

foglycerylsäure und *Disulfophenolsäure* $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{HO}) \\ | \\ 2[\text{SO}_2(\text{HO})] \end{matrix}$ als Beispiel dienen. — Die erstere dieser Säuren, in der die Structur der Gruppe $(\text{C}_2\text{H}_3)''$ noch nicht näher bestimmt wurde, ist durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf isäthionsaures Kalium erhalten worden (Meves):



Disulfoglycerylsaurer Kalium $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ | \\ 2[\text{SO}_2(\text{KO})] \end{matrix} \text{O}$ wurde dargestellt durch Kochen von Dichlorhydrin mit schwefligsaurem Kalium (Schäuffelen).

Disulfophenolsäure bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (Kekulé) oder von Schwefelsäureanhydrid (Weinhold) auf Phenol. Sie entsteht auch, wenn man Schwefel-

säure mit Schwefelsäure-diazobenzol zusammenbringt (Kekulé, Griess). Diese Säure ist eigentlich zweibasisch, da aber das dritte Hydroxyl derselben von dem sich ähnlich den Säuren verhaltenden Phenol her stammt, so kann Disulfophenolsäure auch Salze von der Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3(\text{MO}) \\ 2[\text{SO}_2(\text{MO})] \end{array} \right\}$ geben (Städeler).

Die Disulfosäuren gleichen in ihren Eigenschaften den Sulfosäuren: sie sind ebenfalls nicht flüchtig, stark sauer und gewöhnlich leicht löslich.

Vom theoretischen Standpunkte erscheint die Existenz von Disulfosäuren mit oxydirtem Kohlenstoff im Molecul,

$\text{CO}(\text{HO})$
z. B. $\text{R}''\text{SO}_2(\text{HO})$, möglich, in der Wirklichkeit sind jedoch $\text{SO}_2(\text{HO})$

derartige Verbindungen noch nicht erhalten worden. Möglich erscheinen auch Säuren, z. B. von der Zusammensetzung

$\text{R}'' \begin{array}{l} \text{SO}_2(\text{HO}) \\ \text{SO}(\text{HO}) \end{array}$, d. h. solche, in denen ein Schwefelatom weniger

oxydirt ist. Zu solchen Säuren ist vielleicht die sogenannte *Disulfodichlorsalicylsäure* zu zählen, die bei Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf vollständig gechlortes Chinon (*Chloranil*) $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ erhalten worden (Hesse), und die als $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2)'' \begin{array}{l} \text{SO}_2(\text{HO}) \\ \text{SO}(\text{HO}) \end{array}$ betrachtet werden kann (Kolbe).

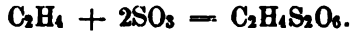
303a. Ferner ist auch denkbar, dass in gewissen, die empirische Zusammensetzung von Disulfosäuren besitzenden Körpern nur ein Atom des oxydirten Schwefels unmittelbar mit dem Kohlenstoff zusammenhängt, während das andere mit demselben vermittelt Sauerstoff verbunden ist. Solche Körper stellen einerseits eine Sulfosäure und andererseits ein Anhydrid von Schwefel- oder Schwefligsäure dar. Hierher gehört aller

Wahrscheinlichkeit nach die sogenannte *Aethionsäure* $\begin{array}{l} \text{H}_1\text{O} \\ \text{SO}_2 \} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \} \text{O} \\ \text{SO}_2(\text{HO}) \end{array}$

welche mit der obenerwähnten Oxyäthylsulfosäure metamer ist und die Fähigkeit besitzt, beim Erwärmen mit Wasser in

Isäthion- und Schwefelsäure zu zerfallen: $\begin{array}{l} \text{H}_1\text{O} \\ \text{SO}_2 \} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \} \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O} = \begin{array}{l} \text{H}_1\text{O} \\ \text{SO}_2 \} \\ \text{SO}_2(\text{HO}) \end{array}$

$[C_2H_4(HO)]_2[SO_2(HO)] + \begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix} O_2$. Die Aethionsäure bildet sich durch Einwirkung von kaltem Wasser auf sogenanntes Carbylsulfat, welches als Anhydrid dieser Säure anzusehen ist, und durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aethylen oder Alkoholdämpfe gewonnen wird:



Eine ähnliche Natur könnte möglicherweise auch der Säure zukommen, die bei Einwirkung von Chloräthyliden auf neutrales schwefligsaures Kalium erhalten und als *Aethylidendisulfosäure* angesehen wurde (Städ el), deren Salze aber sich mit ausnehmender Leichtigkeit in Salze von der oben erwähnten Sulfo-

äthylidenoxysäure $\begin{matrix} \{CH_3 \\ CH(HO) \\ SO_2(HO) \end{matrix}$ verwandeln. Diesem Verhalten

nach wäre beinahe zu vermuthen, es komme jener Säure die

Structur $\left[\begin{matrix} \{CH_3 \\ CH \\ SO_2(HO) \end{matrix} \right]'_O$ zu, d. h. sie stelle einerseits eine

Sulfosäure und andererseits ein Anhydrid der *schwefligen Säure* vor.

Von Trisulfosäuren sind einstweilen sehr wenige bekannt. Hierher gehört *Methintrisulfosäure* $\begin{matrix} \{CH''' \\ 3[SO_2(HO)] \end{matrix}$, die man durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Methylschwefelsäure erhält (Theilkuhl), und *Glyceryltrisulfosäure* $\begin{matrix} \{C_3H_5 \\ 3[SO_2(HO)] \end{matrix}$ welche sich beim Kochen von neutralem schwefligsauren Kalium mit Trichlorhydrin bildet (Strecker).

Fünfte Gruppe.

Metallhaltige Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-2}$.

Metallhaltige Acetylen- und Allylenderivate.

304. Die charakteristische, den beiden einfachsten Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n-2}$ (Acetylen und Allylen) zukommende

Eigenschaft, in Silber- und Oxydalkupferlösungen Niederschläge hervorzubringen, wird dadurch bedingt, dass diese Kohlenwasserstoffe ihren Wasserstoff gegen Metall austauschen und in gewissen Fällen zugleich Additionen unterliegen können (vgl. §§ 111 und 209). Ein einfacher Austausch von Wasserstoff gegen Metall findet z. B. statt, wenn man Natrium oder Kalium in einer Acetylenatmosphäre erwärmt (Berthelot). Hierbei bilden sich starre Verbindungen, denen, je nach der mehr oder weniger energischen Wirkung, entweder die Zusammensetzung C_2HNa oder C_2Na_2 zukommt. Mit Wasser behandelt liefern diese Verbindungen von Neuem Acetylen. Allylen zersetzt sich unter denselben Bedingungen, es wird Kohle abgeschieden, und statt des Allylenderivats erhält man das Acetylenderivat C_2Na_2 (Berthelot): Es ist jedoch ein Silberallylenderivat C_3H_3Ag bekannt, welches eben der Niederschlag ist, welchen Allylen in einer ammoniakalischen Silberoxydlösung hervorbringt (vgl. § 111). — Die Niederschläge, welche mit Acetylen in derselben Lösung oder in einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxydul ($Cu = 63,4$, $Cu'' =$ Oxydkupfer, $Cu' =$ Oxydalkupfer) erhalten werden, besitzen hingegen eine ganz andere Zusammensetzung. Diese letzteren enthalten Sauerstoff und entsprechen den Formeln $[C_2H(Cu_2)]_2O$ und $(C_2HAg'_2)_2O$ (Berthelot). Die Substanzen können als Oxyde besonderer einatomiger Radicale — *Cuprosacetyl* und *Argentacetyl* — betrachtet werden, die Vinyl (C_2H_3) vorstellen, in welchem an Stelle eines Theils Wasserstoff Metall getreten ist, und die in ganzen Reihen von Derivaten vorkommen (Berthelot). Von diesem Gesichtspuncte aus erscheinen die Verbindungen dieser Radicale als ungesättigte, dem Typus C_nH_{2n} entsprechende Körper, und die Affinität, mit der die Radicale wirken, als dem Kohlenstoff gehörig. Uebrigens darf ihre Structur noch durchaus nicht als bekannt betrachtet werden. — Verschiedene Verbindungen derselben Radicale können erhalten werden bei Einwirkung von Acetylen auf Lösungen entsprechender Metallverbindungen; mit einer Lösung von Chlor-, Brom- oder Jod-Oxydalkupfer in Chlor-, Brom- oder Jodkalium erhält man z. B. anfangs (zuweilen krystallinische) Doppelverbindungen dieser Kaliumsalze mit den Haloïdverbindungen von Cuprosacetyl, und beim Auswaschen der Niederschläge mit Lösungen derselben Kaliumsalze bleiben die Cuprosacetylhaloïdverbindungen selbst

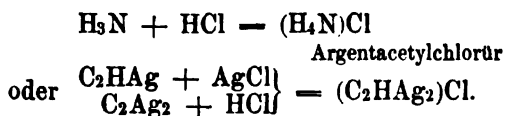
zurück. Die schwefligsaure Verbindung dieses Radicals lässt sich durch Einwirkung von Acetylen auf ammoniakalisches schwefligsaures Oxydalkupfer gewinnen, und das Sulfür entsteht bei doppelter Zersetzung des Oxyds mit Schwefelwasserstoff.

Argentacetylenverbindungen werden auf ähnliche Weise erhalten: eine Lösung von Chlorsilber in einer geringen Quantität Ammoniak giebt mit Acetylen Argentacetylchlorür; Lösungen von schwefelsaurem und phosphorsaurem Silber, ebenfalls mit einer Beimengung von Ammoniak, geben die entsprechenden Argentacetylsalze.

Die Cuprosacetyl-derivate sind gewöhnlich roth oder röthlich, während die Argentacetyl-derivate weiss oder gelblich sind. Diese sowohl wie jene sind ziemlich unbeständig; mit Säuren scheiden sie Acetylen aus, und viele von ihnen explodiren beim Erwärmen.

Wie es scheint, giebt es für Allylen entsprechende Derivate, doch sind dieselben noch unbeständiger.

Die Beziehung dieser Cuprosacetyl- und Argentacetyl-derivate zum Acetylen, in welchem Wasserstoff mehr oder weniger durch Metall substituirt ist, entspricht gewissermaassen der des Ammoniaks und der Amine zu den Verbindungen vom Typus der Ammoniumsalze (Berthelot); z. B.



Ausser Silber und Oxydalkupfer können, wie es scheint, auch Quecksilber, Gold, Oxydulchrom — und wahrscheinlich auch gewisse andere Metalle — ähnliche Derivate liefern. Wenigstens bringt Acetylen in einer mit Ammoniak gemischten Lösung des Doppelsalzes von unterschwefligsaurem Gold und Natrium einen stark explodirbaren Niederschlag hervor. Acetylen wird auch von einer mit Ammoniak und Salmiak versetzten Lösung von schwefelsaurem Oxydulchrom absorbirt. Aus der in diesem Falle erhaltenen Flüssigkeit soll bald eine Abscheidung von Aethylen erfolgen. Eine Jodverbindung des Quecksilberacetylderivats wird bei Einwirkung von Acetylen auf eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium erhalten.

Verbindungen einer besondern Kategorie, die Platin ent-

halten und, wie es scheint, gewissermaassen auch hierher zu rechnen sind, bilden sich beim Erwärmen von Aethylalkohol (Zeise) oder von Amylalkohol (Birnbau m) mit Platinchlorid. Die hierbei entstehenden Körper, *Aethylenplatinchlorür* und *Amylenplatinchlorür* genannt, besitzen die Zusammensetzung $C_2H_4Pt^{IV}Cl_2$ *) und $C_5H_{10}Pt^{IV}Cl_2$ und können als gesättigte Kohlenwasserstoffe (C_2H_6 und C_5H_{12}) betrachtet werden, in welchen H_2 durch Platinchlorür ($Pt^{IV}Cl_2$)'' substituiert ist, oder als Verbindungen von Aethylen oder Amylen mit diesem Chlorür. Aethylenplatinchlorür bildet sich auch langsam durch directe Addition, wenn Aethylen auf eine Lösung von Platinchlorür in Salzsäure einwirkt. Auf entsprechende Weise kann mit Propylen *Propylenplatinchlorür* dargestellt werden (Birnbau m). Aethylenplatinchlorür, welches am meisten bekannt ist, kann sich mit Ammoniak sowie auch mit Aminen vereinigen (Griess und Martius); es kann ferner mit Salmiak, mit substituirten Ammoniumverbindungen, mit Chlorkalium und Chlornatrium gelbe krystallinische Verbindungen geben, z. B.: $C_2H_4Pt^{IV}Cl, KCl + H_2O$.

*) Puv = 197,4.

Einiges über die chemische Bedeutung verschiedener elementarer Atome im Mo- lecül der Kohlenstoffverbindungen.*)

(Vergl. §§ 48 und 69 a).

Einfluss der Natur des Kohlenstoffs.

305. Die Quadrivalenz der Kohlenstoffatome und ihre Nei-
gung in directe chemische Verbindung mit einander zu treten,
bedingt hauptsächlich die Existenz einer unendlich grossen Anzahl
von durch die Natur ihrer elementaren Bestandtheile sich wenig
von einander unterscheidenden Kohlenstoffverbindungen (orga-
nischer Körper). Das allmälige Anhäufen von Kohlenstoffato-
men in einem Molecül ruft Homologieerscheinungen hervor,
und die Fähigkeit dieser Atome, sich bald in dieser, bald in
jener Reihenfolge mit einander zu vereinigen, unter Verwen-
dung einer und derselben (in den gesättigten Körpern der ge-
ringsten) Affinitätenszahl, bedingt die eigentliche Isomerie. End-
lich erweist sich die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, zur un-
mittelbaren gegenseitigen Bindung bald eine grössere, bald
eine geringere Anzahl ihrer Affinitätseinheiten zu verwenden,

*) Heutzutage könnte Vieles in diesem Abschnitte detaillirter und be-
stimmter ausgesprochen werden; da es aber doch schwer möglich ist, hier
schon jetzt zur Ableitung wahrer Gesetzmässigkeiten zu schreiten, und alles
Gesagte doch nicht mehr als ein unvollständiger erster Versuch einer sol-
chen Ableitung sein würde, so erschien es gerathen diesen Abschnitt fast
ohne Veränderung, so wie er vor zwei Jahren niedergeschrieben wurde,
wiederzugeben.

(Anm. d. Verf. zur deutsch. Uebers.)

als Ursache der Isologieerscheinungen, d. h. jener Art Beziehungen, wie sie z. B. zwischen gesättigten und aromatischen Körpern bestehen.

Um seine chemische Affinität zu äussern, verlangt der Kohlenstoff im Allgemeinen besondere Bedingungen und häufig eine gewisse, längere oder kürzere Zeitdauer. Nur gegen den Sauerstoff und Schwefel äussert er seine Affinität, wenn die Temperatur hoch genug ist, rasch, auf der Stelle; nur die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs lassen sich mit derselben Leichtigkeit direct darstellen, wie die meisten Verbindungen anderer Elemente. Hat sich dagegen der Kohlenstoff einmal mit diesem oder jenem Elemente vereinigt, so kann gewöhnlich dieses letztere bei nicht sehr hoher Temperatur nur schwierig und langsam abgeschieden oder ausgetauscht werden: hierzu sind meistens wiederum bestimmte Bedingungen und ein gewisser Zeitraum erforderlich. — Alles dieses prägt den Kohlenstoffverbindungen einen eigenthümlichen Character auf: die Darstellung von Verbindungen anderer Elemente gelang leicht, um sich aber von der Möglichkeit der Synthese der Kohlenstoffverbindungen zu überzeugen und zu den hierfür jetzt dienenden Methoden zu gelangen, bedurfte man eines jahrelangen mühsamen Forschens.

Der Umstand, dass die aus Kohlenstoff und direct an diesem haftenden Atomen bestehenden Gruppen in den meisten Reactionen unverändert aus einem Molecul ins andere treten können, und die Möglichkeit, diejenigen Atome leicht zu substituiren, welche an den Kohlenstoff nur indirect oder nicht mit ihrer ganzen Affinität gebunden sind, führte hierbei natürlich zum Begriff von zusammengesetzten Radicalen.

Die Nichtflüchtigkeit des Kohlenstoffs, die Flüchtigkeit einer grossen Anzahl seiner Verbindungen und besonders die Zerstörbarkeit derselben durch erhöhte Temperatur — Eigenschaften, die in gleichem Grade an andern Elementen nicht wahrgenommen werden — bedingen ganz besonders das den meisten organischen Substanzen eigene Verhalten. Auf diesen Eigenschaften beruhen die Erscheinungen der trockenen Destillation und der Verkohlung. — Endlich gestattet die Bedeutung des Kohlenstoffs für das Leben von Organismen gewissen Verbindungen desselben, als Media für die Entwicklung niederer Organismen zu dienen. Hieraus entspringt die für einige Kohlenstoffver-

bindungen charakteristische Veränderlichkeit durch Gährung und Fäulniss.

Bedeutung der Anzahl Kohlenstoffatome im Molecül. Methoden zur Veränderung derselben.

306. Indem die Natur des Kohlenstoffs viel Characteristisches seinen Verbindungen einprägt, kommt der Quantität Kohlenstoff im Molecül hingegen eine ziemlich beschränkte chemische Bedeutung zu. In der That werden durch die Anzahl Kohlenstoffatome und ihre gegenseitige Lagerung die physikalischen Eigenschaften stark verändert; durch die verschiedene Gruppierung des Kohlenstoffs werden die interessanten Isomeriefälle bedingt; die chemische Hauptfunction des Molecüls jedoch bleibt dieselbe, wenn nur die chemische Gruppierung der übrigen Bestandtheile sich nicht verändert. Zum Beweis hierfür genügt es, an die Existenz einerseits der gesättigten Alkohole, in denen die Quantität Kohlenstoff zwischen 1 und 60 — und vielleicht auch in noch weiteren Grenzen — variirt, und andererseits an die der aromatischen Alkohole zu erinnern.

Das künstliche Anhäufen von unmittelbar mit einander vereinigten Kohlenstoffatomen im Molecül, ein Aufsteigen zu immer complicirteren Homologen und Isologen, stellt eine nicht unwichtige Aufgabe der Chemie vor, deren Lösung nicht mit einem Male gelang und gelingt, während der umgekehrte Weg, durch Einwirkung erhöhter Temperatur, besonders aber beim Oxydiren (Gerhardt's échelle de combustion), fast gar keine Schwierigkeiten bietet. Zwar kann die erhöhte Temperatur, obgleich dieselbe das Molecül der meisten Kohlenstoffverbindungen zerstört, zuweilen als complicirendes Agens auftreten, wobei hauptsächlich stabilere Gruppierungen von Kohlenstoffatomen (Producte der trocknen Destillation, Benzol, Naphthalin u. a.) entstehen, doch liegt zwischen diesen Synthesen und den Synthesen durch doppelte Zersetzungen, bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, ein enormer Unterschied. In dem einen Falle entsteht eine Menge von Substanzen, und das Urtheil über ihren Entwicklungsgang und ihre chemische Structur bleibt unsicher; in dem zweiten führt eine zweckmässige Wahl der Reaction zur Bildung von Molecülen, deren Complicationsstufe und chemische Structur vorausgesehen werden können.

Die letztern, reinen Synthesen basiren hauptsächlich 1. auf doppelter Zersetzung, wobei von der einen wie von der andern Seite die Atome, welche direct an Kohlenstoff gebunden waren, in Form einer organischen Verbindung eliminirt werden, und die Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs in Wechselwirkung treten (Bildung von Cyanverbindungen und aus diesen, Synthese von Säuren und Aminen, doppelte Zersetzungen mit Zinkäthyl und Zinkmethyl, doppelte Zersetzungen von Chlorkohlenoxyd mit Hydrocarburen u. s. w. 2. auf Verwandlung zweier kohlenstoffhaltiger Molecüle durch Einfluss eines bestimmten Agens, wobei diese Molecüle einen Verlust gewisser Atome oder eine Umlagerung erleiden, und aus denselben mit freier Kohlenstoffaffinität begabte, im Entstehungsmoment wechselwirkende Gruppen entstehen, (Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe; Synthese von Säuren aus Phenolen und Kohlenensäure oder aus Kohlensäure und metallorganischen Natriumverbindungen u. a. m.) Endlich giebt es synthetische Fälle, die möglicher Weise noch interessanter, leider aber noch ungenügend erforscht sind und die, wie es scheint, auf der speciellen Eigenschaft gewisser Gruppen, durch ihren Kohlenstoff auf den Kohlenstoff anderer Gruppen einzuwirken und hierfür eine Umlagerung hervorzurufen, beruhen. Solche sind die Bildung von Zimmtsäure und Aceton bei der Einwirkung von Chloraceton auf benzoësaure Salze und auf Natriummethylalkoholat*).

Einfluss der chemischen Stellung des Kohlenstoffs im Molecül.

307. Die Reihenfolge, in welcher im Molecül die Kohlenstoffatome unmittelbar mit einander zusammenhängen, übt in den meisten Fällen, wie oben bemerkt, wenig Einfluss auf dessen chemischen Hauptcharacter, doch wird hierdurch (bei den Isomeren) die Natur von einfacheren organischen, bei tiefer greifenden Reactionen (z. B. energischer Oxydation u. a.) entsprechenden Producten und zugleich eine grössere oder geringere Neigung des Molecüls zum Zerfallen bedingt. Es giebt hier noch so wenig Thatsachen, dass es übereilt erscheinen kann, wenn man in denselben eine allgemeinere Gesetzmässigkeit suchen

*) In dieser Hinsicht verdient das Chloraceton unstreitig mehr Aufmerksamkeit und eine gründlichere Erforschung, als ihm bisher zu Theil rden.

wollte, doch weisen z. B. die Oxydationsproducte isomerer tertiärer Alkohole (s. Zusatz zu § 131) und isomerer Homologe des Benzols (s. Zusatz zu § 115) die Beständigkeit der aromatischen Substanzen im Vergleich mit den gesättigten, die noch grössere Beständigkeit des Naphtalins u. a. genugsam auf die Bedeutung der Gruppierung der Kohlenstoffatome hin.

Was die Abhängigkeit des zwischen den Kohlenstoffatomen bestehenden Zusammenhanges von der Natur derjenigen Elemente anbelangt, welche mit diesen Kohlenstoffatomen verbunden sind, so macht sich hier besonders der Einfluss des Sauerstoffs und Stickstoffs bemerkbar. Ist Sauerstoff durch seine beiden Affinitätseinheiten an ein Kohlenstoffatom gebunden, so scheint er im Allgemeinen den Zusammenhang dieses Atoms mit dem übrigen Kohlenstoff zu schwächen und sein Bestreben zur vollkommenen Oxydation zu vergrössern: die in dem Molecül vorhandene Gruppe CO, wenn die Substanz oxydierenden Einflüssen (z. B. der Electrolyse u. s. w.) unterliegt, wird öfters als Kohlensäure abgespalten. Das Vorhandensein eines Stickstoffatoms, welches im Molecül mit einem Kohlenstoffatom mittelst *mehr als einer* Affinitätseinheit zusammenhängt, thut sich durch Bildung von Cyanverbindungen kund, sobald das Molecül durch Temperaturerhöhung zum Zerfallen gebracht wird. In der That entstehen Cyanverbindungen nicht nur aus jenen stickstoffhaltigen Molecülen, in denen die fertige Gruppe (CN) vorhanden war, sondern auch noch aus vielen andern. Die Bildung der Gruppe CN wird erleichtert, wenn dazu das Bestreben des Ammoniakwasserstoffs sich mit dem Sauerstoff des oxydirten Kohlenstoffs zu vereinigen, beiträgt (Uebergang der Amide in Nitrile).

Einfluss der Natur, Quantität und chemischen Lagerung des Wasserstoffs im Molecül.

308. Seiner Univalenz wegen kann der Wasserstoff natürlich nichts zur Complication kohlenstoffhaltiger Molecüle beitragen, er ist in der Mehrzahl derselben anzutreffen, und nur hierin liegt der Grund, warum häufig complicirtere Substanzen, verglichen mit ihren einfacheren Analogenen, so natürlich und passend als Producte einer Substitution des Wasserstoffs der letztern durch verschiedene Gruppen betrachtet werden können. Die Analogie substituirtir (Atome anderer Elemente statt Was-

serstoff enthaltender) Producte mit ihren Normalsubstanzen ist offenbar dann besonders auffallend, wenn die substituierenden Atome, wie der Wasserstoff, univalent sind (z. B. Haloide), wenn also die Substitution keine Complication — keine wesentlichen Veränderungen in der Structur — des Molecüls zur Folge hatte.

Die chemische Lage des Wasserstoffs in der Zusammensetzung einer Kohlenstoffverbindung ist von grosser Wichtigkeit; zum Beweis genügt es schon auf den Unterschied zwischen dem Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe und dem Hydratwasserstoff (Hydroxylwasserstoff) und dem Ammoniakwasserstoff hinzuweisen.

Direct vereinigt sich der Wasserstoff mit Kohlenstoff nur schwierig (s. Synthese der Kohlenwasserstoffe); ein Hinzuaddiren desselben zu fertigen organischen Molecülen gelingt nur in statu nascendi, und, wie es scheint, besonders dann, wenn Wasserstoff durch Alkalimetalle (Natriumamalgam) ausgeschieden wird. Hat sich jedoch Wasserstoff einmal mit Kohlenstoff zu einem Kohlenwasserstoffmolecül verbunden, so trennen sie sich nur schwer von einander; eine solche Trennung wird bewerkstelligt hauptsächlich durch Einwirkung von Chlor und Brom (durch Chloriren und Bromiren), von Salpetersäure (Nitriren) und von Schwefelsäureanhydrid (Bildung von Sulfverbindungen), zuweilen aber auch durch Alkalimetalle (Substitution von H im Acetylen durch Natrium). Eben den direct an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff bezeichnete man, zum Unterschiede vom *copulativen* Wasserstoff (Hydrat-, Ammoniakwasserstoff) als *metaleptischen* Wasserstoff. Eine Substitution des metaleptischen Wasserstoffs nannte man eine *metaleptische Substitution*. Der Einfluss der Menge des metaleptischen Wasserstoffs auf die chemische Hauptfunction des Molecüls tritt nicht sogleich deutlich hervor; zur Erläuterung mag auch hier ein Hinweisen auf die Homologie- und Isologieerscheinungen genügen. Dieser Einfluss ist jedoch von grösserer Wichtigkeit, als man es beim ersten Blick anzunehmen geneigt ist. In der That wird durch die Zahl der direct mit Kohlenstoff vereinigten Wasserstoffatome die Zahl der verschiedenen Vertheilungsfälle dieses Letztern bezüglich des Kohlenstoffs, und somit auch die Zahl der eigentlichen Isomere, bedingt. Die Verschiedenheit in der erwähnten Vertheilung beeinflusst aber eine bestimmte Verschiedenheit gewisser physikalischer und chemischer Eigen-

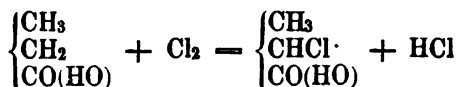
schaften isomerer Körper, was nicht unwichtig ist. Als Beleg hierfür diene die Isomerie zwischen den primären, secundären und tertiären Alkoholen u. s. w.

Die Natur verschiedener Atome, welche zugegen sind, kann auf das Verhalten des direct an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs einen gewissen Einfluss austüben, indem sie ihn z. B. zum Austausch geneigt machen (der Wasserstoff des Nitroforms und nitrirter Acetonitrile).

Der Zusammenhang zwischen einem Kohlenstoffatom und den an ihn direct gebundenen Wasserstoffatomen scheint überhaupt loser zu werden, sobald dieses Kohlenstoffatom sich noch mit Sauerstoff oder mit Haloiden, oder sogar mit oxydirtem Kohlenstoff vereinigt. In der That bei der Einwirkung von Chlor wird, unter gewöhnlichen Umständen wenigstens, derjenige Wasserstoff substituirt, welcher an das mit dem Haloid u. s. w. schon vereinigte Kohlenstoffatom gebunden ist, z. B.



oder



Bei der Oxydation der primären Alkohole wird auch bekanntlich zunächst der Wasserstoff der Gruppe $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ angegriffen u. s. w.

Unmittelbar mit Sauerstoff vereinigter (Hydrat- oder Hydroxyl-) Wasserstoff beherrscht, wegen seiner Neigung zum Austausch, die Eigenschaften des Molecüls in hohem Grade. Diese Neigung ist sehr abhängig von der Natur anderer Atome, die zwar nicht direct mit dem den Wasserstoff bindenden Sauerstoff vereinigt sind, die sich aber im Molecül befinden. Als Beweis diene der Unterschied zwischen dem Hydratwasserstoff der Alkohole und dem der Säuren oder dem der normalen und dem der gechlorten oder nitrirten Phenole u. s. w. Zuweilen kann sowohl die Quantität, wie auch die chemische Lagerungsweise der Atome im Radical, welches den Wasserrest bindet, einen Einfluss auf den Character des in diesem enthaltenen Wasserstoffs austüben. (Der Unterschied zwischen dem Hydratwasserstoff der Alkohole und dem der Phenole). Alle

diese Fälle, in denen die Eigenschaften eines Hydrats von der chemischen Stellung der Wasserreste abhängen, gehören zu wichtigen Ursachen der Isomerie. Die charakteristische Substitution des Hydratwasserstoffs bei Einwirkung von Metalloxyden oder die leichte Ausscheidbarkeit desselben durch ein Alkalimetall, seine Ausscheidung zusammen mit Sauerstoff- und Vertretung durch Haloid unter dem Einfluss von Haloïdwasserstoffsäuren (besonders von Jodwasserstoffsäure) endlich, und zwar ganz besonders, eine ebensolche Ausscheidung und Vertretung bei Einwirkung von Haloïdphosphorverbindungen geben zur Genüge das Vorhandensein von Hydratwasserstoff zu erkennen. Hierzu kommt häufig noch die Abscheidung von Hydratwasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser, entweder bei einfachem Erwärmen, oder wenigstens bei Einwirkung von Substanzen, die eine starke Affinität zum Wasser besitzen (Phosphorsäureanhydrid u. a.). — Die Quantität des Hydratwasserstoffs hat ihrerseits eine grosse Bedeutung: sie bestimmt, wie viel Mal mit dem Molecul eine bestimmte charakteristische Umwandlung vor sich gehen kann (Atomigkeit, Basicität).

Das Vorhandensein von direct an Stickstoff gebundenem (Ammoniak-) Wasserstoff im Molecul giebt sich weniger schroff zu erkennen, als die Gegenwart des Hydratwasserstoffs. Dasselbe lässt sich auch über die Quantität des vorhandenen Ammoniakwasserstoffs sagen. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die am meisten charakteristischen Functionen der Ammoniakderivate nicht, wie in den Hydraten, durch den Wasserstoff, sondern durch die Gegenwart des Stickstoffs bedingt werden; die Functionen aber, welche vom Ammoniakwasserstoff abhängen, werden als untergeordnete betrachtet. — Die Abhängigkeit dieser letztern Functionen von dem Vorhandensein und der Quantität des Ammoniakwasserstoffs ist jedoch ziemlich bedeutend (das Aethyliren der Amine, metallsubstituirte Derivate der Amide u. s. w.). — Das Verhalten des Ammoniakwasserstoffs hängt seinerseits von der Natur und Vertheilung anderer im Molecul enthaltenen Elemente (mit Ausnahme von Kohlenstoff) ab, was nicht selten als Ursache der Isomerie erscheint. Zu den Erscheinungen dieser Abhängigkeit gehört z. B. die Vertauschbarkeit des Ammoniakwasserstoffs der Amide und Imide gegen Metall, welche dem Ammoniakwasserstoffe der Amine nicht zukommt. Bei diesen Letztgenannten dient der Austausch des Ammoniak-

wasserstoffs gegen Alkoholradicale sowohl als bester Beweis für das Vorhandensein, wie auch als Maass der Quantität dieses Wasserstoffs. Ferner ist für den Ammoniakwasserstoff im Allgemeinen charakteristisch, dass er sich durch Einwirkung von Salpetrigsäure und Wasser sammt dem Stickstoff ausscheiden lässt, — eine Reaction, die gewöhnlich zur Bildung von Hydraten führt. Characteristisch ist auch für den Wasserstoff des Rests H_2N , wenn dieser in aromatischen Verbindungen steht, die Substituierbarkeit durch Stickstoff unter Bildung von Diazo-derivaten.

In Verbindungen des Ammoniumtypus zeichnet sich eins von den mit Stickstoff vereinigten Wasserstoffatomen gewöhnlich durch einen lockerern Zusammenhang und durch die Fähigkeit aus, sich gesondert von den übrigen Atomen Ammoniakwasserstoffauszuscheiden (Ausscheidung von Aminen aus den Salzen substituierter Ammoniumverbindungen).

Bedeutung des Sauerstoffs in kohlenstoffhaltigen Körpern.

309. Wegen seiner Bivalenz und grossen Verbreitung in den Kohlenstoffverbindungen ist namentlich der Sauerstoff dasjenige Element, welches besonders oft, verschiedene Kohlenstoffradicale mit einander verbindend, das Bestehen nichteinheitlicher (copulirter) Molecüle veranlasst. Hiermit hängt natürlich der Umstand zusammen, dass der Austausch des Hydratwasserstoffs gegen Radicale, welcher nichteinheitlichen Molecülen ihren Ursprung verleiht, einen der gewöhnlichsten Fälle von Substitution vorstellt und zwar einer Substitution, bei welcher, im Gegensatz zur metaleptischen Substitution, die Individualität der Radicale aufrecht erhalten bleibt. Das Sauerstoffatom kann an und für sich natürlich nur zwei Radicale mit einander verbinden, doch können zufolge der Polyvalenz des Kohlenstoffs und der von dieser abhängenden Polyvalenz der Radicale mehrere Sauerstoffatome ins Molecül treten, und da jedes von ihnen als Bindemittel dienen kann, so kann durch Sauerstoff eine Anhäufung von Radicalen im Molecül in unbestimmt grosser Anzahl bedingt werden (Polyäthylenalkohole u. a.). Durch die Gegenwart des Sauerstoffs wird der chemische Character des Molecüls in einem hohen Grade beeinflusst, und auch die Quantität des Sauerstoffs äussert in dieser Beziehung einen weit

entschiedeneren Einfluss, als z. B. die Quantität des vorhandenen Wasserstoffs. Die Stellung des Sauerstoffs im Molecül spielt ebenfalls eine wichtige Rolle, und zu dem Allen kommt noch der die wichtige Bedeutung von Sauerstoff erhöhende Umstand, dass unter den sogenannten Organogenen (Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff) der Sauerstoff das einzige Element ist, welches in vielen Fällen leicht und unmittelbar in die Zusammensetzung der kohlenstoffhaltigen Molecüle tritt (Oxydation von Alkoholen und Aldehyden u. s. w.). Sauerstoff, der durch beide Affinitätseinheiten an Kohlenstoff gebunden ist, zeigt im Allgemeinen das Bestreben dem Molecül einen säureartigen Character zu verleihen: war dasselbe, als es Wasserstoff an Stelle des eingetretenen Sauerstoffs enthielt, alkalisch, so zeigen sich jetzt seine alkalischen Eigenschaften nur schwach, oder sind gänzlich verschwunden, war das Molecül sauer, so werden, mit Zunahme der Quantität Sauerstoff, die sauren Eigenschaften gesteigert. Ueberhaupt verliert jede Substanz, indem ihr Sauerstoffgehalt zunimmt, das Streben mit säureartigen Körpern in Wechselwirkung zu treten, und erlangt die Neigung mit alkalischen Substanzen zu reagiren.

Ein eigenthümlicher Character kommt, wie es scheint, dem Sauerstoff zu, wenn er in der Gruppe (CHO) enthalten ist, und auch in einigen andern Fällen (im Aethylenoxyd u. a.) — ein Character, der eine besondere Function dieser Molecüle bedingt. Hier besitzt das Sauerstoffatom die charakteristische Beweglichkeit, die Eigenschaft, — durch die Hälfte der Affinität mit seinem Kohlenstoff verbunden bleibend — mit der andern Hälfte auf neue Atome oder Gruppen einzuwirken (Oxydation der Aldehyde, Uebergang derselben in Polymere, Entstehung von Hydrataminen, Polyäthylenalkoholen u. s. w.).

Die Addition von Sauerstoff zum Kohlenstoff des Molecüls oder das Vergrössern der Sauerstoffquantität in der Zusammensetzung von Körpern wird erreicht entweder durch directe Oxydation (Einwirkung der atmosphärischen Luft, besonders mit Hilfe von Platinschwamm, von Ozon, von Metallhyperoxyden und Säuren, z. B. Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, von doppelchromsaurem Kalium mit Schwefelsäure, von Salpetersäure u. s. w.) oder durch doppelte Zersetzungen (Wechselwirkung zwischen Haloïdderivaten und Oxyden u. s. w.). Eine Verringerung der Quantität von Sauerstoff — und gewöhnlich

auch eine gleichzeitige Substitution desselben durch Wasserstoff — findet statt bei stark reducirenden Einflüssen, besonders bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff. Doch kann eine solche Verringerung zuweilen auch indirect erzielt werden: durch einen vorhergehenden Austausch gegen Chlor (bei Einwirkung von PCl_3) und eine darauf folgende Einwirkung von nascirendem Wasserstoff u. s. w.

Der Bedeutung des Sauerstoffs der Wasserreste ist bereits Erwähnung geschehen (s. vor. §), es kann nur noch hinzugefügt werden, dass die Sauerstoffatome substituierter Wasserreste, d. h. solche Sauerstoffatome, die als Bindemittel der Radicale dienen, gewöhnlich bei Mitwirkung von Wasserelementen, eins der gebuudenen Radicale abgeben, und statt dessen ein Wasserstoffatom aufnehmen können (das Zerfallen der Anhydride und Anhydridohydrate in Hydrate). In seltenen Fällen schliesst sich der bindende Sauerstoff, statt in einen Wasserrest überzugehen, mit seinen beiden Affinitätseinheiten an den Kohlenstoff des einen der austretenden Radicale, indem dadurch statt eines Hydrats, durch das Zerfallen des nicht einheitlichen Molecüls, ein Anhydrid erzeugt wird (Zersetzung zusammengesetzter Aether der Aldehyde). — Die Bildung nicht einheitlicher, vermittelt Sauerstoff zusammengehaltener Molecüle geschieht gewöhnlich durch auf einander folgende doppelte Zersetzungen: erst bildet man das Hydrat, dann wird der Wasserstoff dieses Hydrats substituiert. In einigen Fällen gelingt diese Bildung auch mit einem Male, durch *eine* doppelte Zersetzung (z. B. die Darstellung einfacher Aether mittelst eines Alkoholhaloidanhydrids und eines wasserfreien Metalloxyds).

Mit Stickstoff vereinigt Sauerstoff beeinflusst im Allgemeinen die chemische Function des Molecüls weniger (Nitroproducte), als anderweitig in diesem vorhandener Sauerstoff. Er kann jedoch die Substituierbarkeit des Wasserstoffs verstärken (Phenol und Nitrophenol, Nitroform). Die Eigenschaften des mit Stickstoff verbundenen Sauerstoffs sind characteristisch; sein lockeres Halten äussert sich sogleich bei Temperaturerhöhung, wo er zum Verbrennen der andern Elemente des Molecüls beiträgt. Die Substituierbarkeit des Sauerstoffs der Gruppe NO_2 durch H_2 unter reducirenden Einflüssen (Entstehung von Amidoprodukten aus Nitroproducten), sein Austritt bei Einwirkung einer alkoholischen Aetzkalklösung oder von Natrium-

amalgam (Bildung der Azoverbindungen) sind deutliche Kennzeichen der nitrirten aromatischen Körper.

Bedeutung des Stickstoffs in den Kohlenstoffverbindungen.

310. Die verschiedene Lagerungsweise des Stickstoffs im Molecul der Kohlenstoffverbindungen ist oben angedeutet worden: vier Fälle dieser Lagerung sind in der allgemeinen Uebersicht der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen (s. § 250) geschildert; den fünften bieten die nitrirten Körper. Als auf einen besondern Fall kann noch auf die Nitrosoverbindungen (s. § 126) hingewiesen werden, doch ist die Zahl der Repräsentanten dieser Art Substanzen einstweilen noch sehr beschränkt. Eine grössere oder geringere Anzahl von Radicalen zusammenhaltend erscheint der Stickstoff öfters als Ursache des Bestehens eines nicht einheitlichen Moleculs. Wenn das Stickstoffatom mit drei Affinitätseinheiten thätig ist, so scheint es von allen elementaren Bestandtheilen organischer Körper am meisten Affinität gegen Wasserstoff zu äussern. Um sich mit diesem Element durch einen Theil seiner Affinität zu vereinigen, kann das Stickstoffatom eine Neigung zeigen, sich von dem mit ihm verbundenen Kohlenstoff zu trennen (vgl. §§ 252 und 275). Auch mit einer vierten Affinitätseinheit kann das Stickstoffatom ein Radical binden (in vollkommen substituirtten Ammoniumverbindungen), doch ist kein Fall bekannt, in dem auch die fünfte Stickstoffaffinitätseinheit durch den Kohlenstoff eines Radicals gesättigt wäre. Wenn vier Stickstoffaffinitäten gesättigt sind, so erhält die fünfte scheinbar eine besondere Neigung zur Vereinigung mit Haloïden oder Gruppen von saurem Character. Die zwei frei bleibenden Affinitätseinheiten von Stickstoff behalten gewöhnlich ihre Wirkungsweise bei, welches auch die Lagerung im Molecul des mit drei Affinitätseinheiten thätigen Stickstoffatoms sein möge. Dieser Umstand verleiht den meisten stickstoffhaltigen Moleculen die charakteristische Neigung zur Addition, hauptsächlich mit Säuren. Von diesem Gesichtspuncte aus wird es klar, dass die Anzahl der Moleculs, welche direct zum Molecul einer stickstoffhaltigen Substanz hinzu addirt werden können, gewöhnlich der Zahl der in diesem Molecul enthaltenen Stickstoffatome entspricht. Da aber die GröÙe der Neigung der Stickstoffatome zu dieser Art Addition durch

die übrigen Bestandtheile des Molecüls beeinflusst wird, die Stellung der Stickstoffatome aber, bezüglich dieser Bestandtheile, keine durchaus symmetrische zu sein braucht, so kann auch zuweilen die Zahl der zum Molecül des stickstoffhaltigen Körpers sich hinzu addirenden Säuremolecüle nicht der Zahl der Stickstoffatome entsprechen, oder können einige von diesen Atomen ein grösseres, andere ein geringeres Bestreben zum Binden von Säuremolecülen äussern.

Bedeutung der Haloide in Kohlenstoffverbindungen.

311. Die Haloide verändern, wegen ihrer Univalenz, bei ihrem Eintritt in organische Molecüle, deren Complicationsgrad nicht*). Diesem Umstand zufolge können organischen Substanzen zunächst ihre Haloïdderivate an die Seite gestellt werden. Dafür ändern sich aber häufig, mit dem Eintritte von Haloïden in das kohlenstoffhaltige Molecül, die chemischen Beziehungen der Substanz in hohem Grade. Zwei Haloide — Chlor und Brom — gehören, nächst Sauerstoff, zu denjenigen Elementen, welche am leichtesten in die Zusammensetzung organischer Körper, in directe Verbindung mit Kohlenstoff, zu bringen sind. Wegen der Energie ihrer Affinität zu verschiedenen, hauptsächlich metallischen Elementen, können die in Kohlenstoffverbindungen enthaltenen Haloide verhältnissmässig leicht gegen andere Atome oder Gruppen ausgetauscht werden. Freilich wird ihr Vorhandensein im Molecül der Haloïdderivate (wo sie unmittelbar mit Kohlenstoff vereinigt sind) häufig nicht so leicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen, doch kann eine doppelte Zersetzung eines haloïdhaltigen Molecüls trotzdem gewöhnlich auf diese oder jene Weise erzielt werden.

Es muss bemerkt werden, dass die leichtere oder schwierigere Vertauschbarkeit des mit Kohlenstoff vereinigten Haloïds in einer grossen Abhängigkeit von den übrigen Bestandtheilen der haloïdhaltigen Substanz steht. In der That, in Säurechloranhydriden trennt sich das Chlor der Gruppe (COCl)' sehr leicht vom Kohlenstoff, leichter als das Chlor der Metallchloride. Dieses Ver-

*) Nur eine der bis jetzt bekannten organischen Verbindungen — *essigsäures Jod* — bildet hiervon eine Ausnahme (s. § 228).

halten zeigt deutlich, dass vorhandener Sauerstoff den Charakter des Haloïds beeinflusst. Andererseits übt die Art und Weise der chemischen Gruppierung des Kohlen- und Wasserstoffs in haloïdhaltigen sauerstofffreien Moleculen ebenfalls einen Einfluss auf das Verhalten des Haloïds; Beweise hierfür giebt es genug. Das Chlor der den normalen (Aethyl-, Amyl-) Alkoholen gehörenden Chloranhydride lässt sich beim Erwärmen mit Wasser nur langsam und schwierig gegen einen Wasserrest vertauschen, während das Chloranhydrid des Trimethylcarbinols (des tertiären Butylalkohols) unter denselben Bedingungen leicht und rasch in den Alkohol übergeht. Die in den Haloïdderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe enthaltenen Haloïdatome können je nach ihrer Lage entweder leicht (z. B. im $C_6H_5(CH_2Cl)$) oder fast gar nicht (wie im C_6H_5Cl (CH_3)) ausgetauscht werden.

Die allgemeinen Methoden, wie Haloïde in organische Körper hineingeführt werden, sind dem Leser bereits bekannt (§§ 119 und 202), es verdient jedoch besonders hervorgehoben zu werden, dass bei aller zwischen Chlor und Brom bestehenden chemischen Aehnlichkeit ihre substituierende Wirksamkeit nicht immer dieselbe ist. Obgleich allgemeine Schlüsse hier einstweilen kaum möglich sind, so lässt sich doch behaupten, dass die Resultate des Chlorirens und des Bromirens nicht nur in einer regelmässigen Abhängigkeit von der chemischen Vertheilung der Wasserstoffatome (davon, welche isomere Varietät der Reaction unterworfen wird), sondern auch dass die Substitution dieser oder jener Wasserstoffatome, beim Chloriren oder Bromiren eines und desselben Körpers, einerseits durch die Natur des Haloïds, andererseits durch die Art und Weise, auf welche die Reaction vor sich geht, bedingt wird. Ausser den schon früher (vgl. §§ 119a und 121) erwähnten Thatsachen sei hier noch angeführt, dass *einfachgebromtes Bromisopropyl* und *Dibrompropylen* identisch sind, doch kann man bei starkem plötzlichem Bromiren von Bromisopropyl *dreifachgebromtes Bromisopropyl* erhalten, und dieses Product stellt sich als isomer, aber nicht als identisch mit *zweifachgebromtem Dibrompropylen* heraus.

Besondere Aufmerksamkeit verdient der Umstand, dass, obgleich die jodsubstituirten Producte auch den chlor- und bromsubstituirten analog sind, sich ihre Entstehungsweise

durchaus nicht gleichen und den Entstehungsweisen der letztern sogar gewissermassen entgegengesetzt sind (vgl. § 119 a). — Auch ist das Verhalten des in organischen Substanzen mit Kohlenstoff verbundenen Jods häufig von dem des Chlors und Broms verschieden: Jodverbindungen geben leichter ihr Haloïd ab und zeigen mehr Neigung zu doppelten Zersetzungen: mit ihnen gelingt es häufig Reactionen einzuleiten, welche mit den gechlorten und gebromten Analogen nicht gelingen. Z. B. reiner Austausch bei Anwendung von zinkorganischen Verbindungen gelingt in gewissen Fällen mit jodsubstituirtten Körpern, kann aber mit gechlorten nicht erzielt werden. Die Ursache hiervon liegt, wie es scheint, in der verwandelnden Einwirkung von Chlorzink, im Moment seiner Entstehung, auf das organische Molecül, — eine Einwirkung, die dem Jodzink abgeht.

Die Quantität des ins organische Molecül getretenen Haloïds bedingt, natürlich ähnlich wie die Anzahl Wasserreste, wieviel Mal sich eine bestimmte doppelte Zersetzung wiederholen kann, oder, wie man sich allgemein auszudrücken pflegt, die Atomigkeit der Substanz. Unter diesem Ausdruck kann man eigentlich die Valenz des mit Haloïd verbundenen Radicals verstehen, von der die Anzahl von Haloïdatomen, welche im Molecül vorhanden ist, oder welche offenbar in directem Zusammenhange mit dem Haloïd diesem hinzuaddirt werden kann, direct abhängt. Ausser dieser Bedeutung kommt dem im Molecül vorhandenen Haloïd noch eine andere zu. Es übt auf die chemischen Beziehungen der übrigen elementaren Bestandtheile des Körpers einen Einfluss, welcher dem des Sauerstoffs ähnelt: mit Zunahme des Haloïds nähert sich der Character des Molecüls immer mehr und mehr dem der Säuren.

Haloïde werden in Kohlenstoffverbindungen nicht nur in unmittelbarem Zusammenhange mit Kohlenstoff, sondern auch in Vereinigung mit andern Elementen angetroffen. In diesem Falle ist der ihren Atomen zukommende Character analog dem, welchen sie in kohlenstoffreichen Haloïdverbindungen derselben Elemente besitzen. Mit Sauerstoff sind Haloïde selten verbunden und zeichnen sich dann durch leichte Ausscheidbarkeit aus (vgl. § 228). In Verbindung mit Stickstoff (in substituirtten Ammoniumverbindungen und vielleicht auch in Haloïdverbindungen des Cyans), mit Metallen u. a. (in Haloïdverbindungen metallorganischer Gruppen) äussern die Haloïde im Allgemeinen die

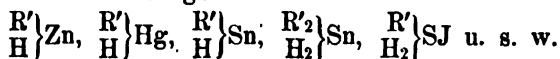
Fähigkeit, leicht und rasch in Wechselwirkung zu treten, und können somit durch gewöhnliche Reagentien nachgewiesen werden. Eine Ausnahme bildet das mit oxydirtem Schwefel verbundene Chlor (in den Chloranhydriden der Sulfosäuren), welches sich schwieriger vertauschen lässt, als das mit oxydirtem Kohlenstoff verbundene Chlor von Säurechloranhydriden.

Bedeutung verschiedener anderer Elemente, die in der Zusammensetzung organischer Substanzen auftreten.

312. Ausser den sogenannten Organogenen (Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, und den Haloïden, können auch *alle* übrigen Elemente in der Zusammensetzung organischer Molecüle angetroffen werden, doch sind nicht für alle derselben Verbindungen bekannt, in denen sie direct an Kohlenstoff gebunden wären. Wenn verschiedene Elemente mit dem Kohlenstoff der Radicale indirect — mittelst Sauerstoff, Stickstoff u. a. — verbunden sind, so zeigen sie gewöhnlich überhaupt dasselbe chemische Verhalten wie in ihren kohlenstofffreien Verbindungen (solche sind: Salze organischer Basen mit mineralischen Säuren, und Metallsalze organischer Säuren). Eine weniger strenge Anwendung findet diese Regel bei den zusammengesetzten Aethern mineralischer Säuren, aus denen diese Säuren nicht immer so rasch austreten, wie dies bei den Salzen der Fall ist (s. §§ 128 und 232). In diesem Verhalten der zusammengesetzten Aether äussert sich die Eigenthümlichkeit des hydrogenisirten Kohlenstoffs; derselbe vermag sich nur schwer von den mit ihm verbundenen Atomen zu trennen.

Als wirklich in der Zusammensetzung einer organischen Verbindung stehend wird ein Element gewöhnlich nur dann betrachtet, wenn es mit dem Kohlenstoff in directe Vereinigung getreten ist, wie es bei den metallorganischen Substanzen der Fall ist. Diese Fälle sind grösstentheils dadurch characterisirt, dass die Gegenwart des Elements nun nicht unmittelbar durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden kann. — Die Fähigkeit sich mit Kohlenstoff direct zu vereinigen scheint nicht allen Elementen zuzukommen, wenigstens sind für einige von ihnen derartige Derivate ganz unbekannt. — Ist das Element polyvalent, so kann es, nachdem es sich durch einen Theil seiner Affinität mit Kohlenstoff verbunden, mit dem übrigen

Theil verschiedene andere Atome binden, mit denen sich zu vereinigen es befähigt ist. Diese letztern erlangen bei einem solchen Eintritt ins Molecül bald diese, bald jene bestimmten Merkmale, je nach der Natur des sie bindenden Elements. So z. B. ist für den Wasserstoff des Restes (HS)' die Fähigkeit, mit besonderer Leichtigkeit sich gegen Metall austauschen zu lassen, characteristisch, eine Fähigkeit, die ihm auch im Schwefelwasserstoffmolecül zukommt. Das Vorhandensein des Rests (HS)' in organischen Molecülen selbst beruht offenbar auf der Fähigkeit des Schwefels sich mit Wasserstoff zu vereinigen, und könnte Schwefel keine Wasserstoffverbindungen geben, so ist einleuchtend, dass hiermit die Existenz der Mercaptane unmöglich gemacht wäre. Sich auf ähnliche Betrachtungen stützend, sieht man leicht ein, dass viele von den Molecülen, die existenzfähig erscheinen, wenn man nur die Valenz des Elements in Betracht zieht, in Wirklichkeit deswegen nicht existiren, weil die Natur dieses Elements und der Einfluss anderer Bestandtheile des Molecüls auf dasselbe es zu der Vereinigung mit diesem oder jenem Element unfähig machen. Hierher gehört wahrscheinlich die Nichtexistenz (oder wenigstens die Schwierigkeit der Darstellung, der zufolge diese Körper noch nicht bereitet worden) der Verbindungen



sowie auch der primären und secundären Arsine und Stibine u. a. (vgl. § 30). — Lässt man sich ferner durch dieselben Betrachtungen leiten, so ist leicht einzusehen, dass die Analogien, welche z. B. zwischen den nur aus Organogenen gebildeten Molecülen und bestimmten metallorganischen Derivaten gewisser Elemente bestehen, wohl kaum für einige andere metallorganische Derivate derselben Elemente stattfinden könnten. So z. B. hat die Rolle des Siliciums in organischen Verbindungen unstreitig viel Aehnlichkeit mit der des Kohlenstoffs in Körpern von entsprechender Structur; Silicium kann ebensowohl wie Kohlenstoff sich mit Wasserstoff vereinigen, doch ist der Character der Kohlenwasserstoffe und des Siliciumwasserstoffs nicht derselbe. Hiernach lässt sich erwarten, dass die Bedeutung des Siliciumatoms der des Kohlenstoffatoms nur dann ähneln kann, wenn seine ganze Affinität durch Kohlenstoff gesättigt ist; doch sollten auch solche silicoorganische Verbindungen

dungen existiren, worin das Siliciumatom, theils mit Kohlenstoff, theils mit Wasserstoff verbunden wäre, so würden diese Verbindungen wohl kaum chemisch denjenigen organischen Körpern gleichen, in welchen, bei entsprechender Structur, einem Kohlenstoffatom dieselbe Rolle wie dort dem Siliciumatom zukommt.

Abhängigkeit der Eigenschaften von Structur und Zusammensetzung im Allgemeinen. Schematisches Auffinden der Structurfälle.

313. *Die chemische Natur eines zusammengesetzten Körpers wird durch die Natur und Quantität der elementaren Bestandtheile desselben und durch die chemische Structur seiner Molecüle bedingt* (s. § 48); jene chemische Natur aber, der chemische Gesamtcharacter einer Verbindung, setzt sich zusammen aus dem chemischen Verhalten der elementaren Bestandtheile. Gemäss diesem, und nach vorhergegangener Bekanntschaft mit den Thatsachen in ihrer gegenseitigen Abhängigkeit, wie mit dem in den letzten Paragraphen dargebotenen Verallgemeinerungsversuche, wird der Leser gewiss eine Aenderung der oben angeführten Regel für nöthig erachten. Dieser Regel kann jetzt folgender Ausdruck verliehen werden: *das chemische Verhalten eines jeden in einem zusammengesetzten Molecül enthaltenen Atoms irgend eines Elements wird bedingt einerseits durch seine Natur und chemische Lagerung im Molecül, andererseits durch die Natur, Quantität und chemische Lagerung der übrigen, in demselben Molecül enthaltenen Atome.* — Was die Natur der Elemente anbelangt, so ist man wohl jetzt noch darauf angewiesen sich zu bemühen, dieselbe näher und näher kennen zu lernen ohne sich auf Erklärungen über ihr Wesen einzulassen; bezüglich des Einflusses aber, welchen die chemische Lagerung eines Atoms im Molecül auf sein Verhalten ausübt und bezüglich der Abhängigkeit dieses Verhaltens von den andern elementaren Bestandtheilen desselben Molecüls können schon jetzt, wie der Leser es bereits gesehen hat, einige Regelmässigkeiten hervorgehoben und einige Verallgemeinerungen formulirt werden. Diese Verallgemeinerungen sind zwar noch sehr schwankend und oberflächlich, doch kann man zuweilen, auf sie gestützt, mit genügender Wahrscheinlichkeit Schlüsse über die chemische Structur einer Substanz aus deren Umwandlungen ziehen, und umgekehrt, die Eigenschaften eines Körpers von

bestimmter chemischer Structur bis zu einem gewissen Grade voraussehen. — Bei weiterer Ausarbeitung werden solche Verallgemeinerungen ohne Zweifel eine festere Grundlage, eine bestimmtere Form gewinnen, und werden zuletzt mit Recht den Namen von Gesetzen verdienen.

Die zunächst stehende Aufgabe; das Auffinden aller theoretisch möglichen Fälle von chemischer Combination der Atome zu einem Molecül, wobei nur die Valenz der Elemente in Betrachtung kommt, ist rein schematisch. Sie kann (wenigstens für die weniger complicirten Molecüle) ziemlich einfach z. B. dadurch gelöst werden, dass man als Ausgangspunct einen bestimmten Kohlenwasserstoff in allen seinen isomeren Varietäten wählt, und für jede dieser Varietäten alle möglichen Substitutionsfälle des Wasserstoffs, anfangs durch Elementaratome, dann durch verschiedene kohlenstofffreie Reste und endlich durch immer complicirter werdende Radicale annimmt. Es versteht sich von selbst, dass man bei der Anwendung eines solchen Kunstgriffs jedes Mal auf die durch die erhaltene Formel ausgedrückte chemische Structur genau achten muss, um Fehler zu vermeiden, und um nicht Formeln, welche durch verschiedene Substitutionsweisen entstanden sind, im Grunde genommen aber Molecüle von identischer Structur vorstellen, für wirklich verschiedene Structurfälle zu halten. Durch die Wahl geeigneter Reactionen kann man ferner zur Verwirklichung jener Molecüle zu gelangen suchen, deren Structurformeln zuvor gefunden, die aber noch unbekannt sind. Ohne Zweifel wird man hierbei auf viele derartige Molecüle stossen, die nach den Principien der Atomigkeit und chemischen Structur existenzfähig erscheinen, die aber in Wirklichkeit nicht bestehen können (vgl. §§ 46 und 49). Aus diesen Fällen des Nichtbestehens können natürlich, bei genügender Menge gesammelter That-sachen, neue Verallgemeinerungen und Gesetze abgeleitet werden. Dies scheint eine der wichtigsten Aufgaben der Chemie zu sein, deren Lösung ihr in nächster Zukunft obliegt.

Nachträge.

Die während des allmäligen Erscheinens dieses Werkes neu entdeckten Thatsachen, welche die Erweiterung der Kenntnisse über die chemische Structur der Körper wesentlich fördern können, finden hier nachträglich ihren Platz.

Kohlenwasserstoffe.

Zu § 108 a (S. 162). Eine Butylenvarietät bildet sich synthetisch, wenn man Jodallyl mit Zinkmethyl unter Zusatz von Natrium erhitzt, oder noch besser, wenn man auf ein Gemisch von Jodallyl und Jodmethyl Natrium einwirken lässt (Würtz). Da dem Allyl die verkürzte rationelle Formel $\begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{CH}_2' \end{Bmatrix}$ zukommt (s. Anmerk. auf S. 236), so verdient die hierbei sich bildende Butylenvarietät, genannt *Methylallyl* $\begin{Bmatrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$, ebenso

gut den Namen *Aethylvinyl* $\begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$. Will man fer-

ner die bis jetzt in den meisten Fällen sich bewährende Annahme gelten lassen, dass die 2 freien Affinitätseinheiten bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen gehören, so kommt man für das in Rede stehende Butylen zu der

folgenden detaillirten Structurformel $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2' \\ \text{CH}' \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix} = \text{CH}' \begin{Bmatrix} \text{CH}_2' \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$, welche

auch durch einige andere Betrachtungen über die Structur der Allylderivate und der verwandten Körper unterstützt wird. Demnach stellt Methylallyl, aller Wahrscheinlichkeit nach, eine derjenigen Butylenvarietäten vor, welche als durch Verlust von Wasser aus dem secundären Butylalkohol (Aethylmethylecarbinol) entstanden gedacht werden können, und es ist recht gut denkbar, dass das Butyljodür, welches aus dem Methylallyl bei seiner Vereinigung mit Jodwasserstoff entsteht, identisch ist mit dem auf die nämliche Weise aus dem de Luynes'schen Butylen entstehenden Butylenjodhydrat (secundärem Butyljodür), ohne dass beide Butylene deshalb selbst mit einander identisch sind. Die Identität der beiden Jodüre und die Verschiedenheit der Butylene scheinen in der That aus den Beobachtungen von Würtz hervorzugehen.

Zu §§ 115a (S. 176) und 115b (S. 179). 1. Nachdem Kekulé vom theoretischen Standpuncte aus erläutert hat, dass die Annahme der aromatischen (Benzol-)Kohlenstoffgruppierung (s. S. 178 in d. Anm.) im Mesitylen mit seiner Bildung aus drei sich auf gleiche Weise verwandelnden Acetonmolectilen im Einklange steht, wurde diese Annahme experimentell durch Verwandlung von Trimesinsäure (s. S. 181) bewiesen; mit Aetzkalk destillirt liefert diese Säure Benzol: $C_6H_3(CO,HO)_3 - 3CO_2 = C_6H_6$ (Fittig). Demnach unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass im Mesitylen und seinen Abkömmlingen die 6 Kohlenstoffatome wie im Benzol gruppirt sind, und dass Mesitylen dasjenige *trimethylirte Benzol* ist, in welchem die drei Methylgruppen symmetrisch vertheilt sind. Es ist also anzunehmen, dass das Mesitylen von dem andern jetzt bekannten trimethylirten Benzol, dem Cumol aus Steinkohlentheer, sich nur durch die Stellung der 3 Atome Methyl unterscheidet.

2. Für Mesitylen bewährt sich die Regelmässigkeit in der Oxydation vollständig; durch vorsichtige Einwirkung von verdünnter Salpetersäure gelang es, aus Mesitylensäure $\left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ C_6H_3(CO,HO) \end{array} \right.$ die zweibasische *Mesidinsäure* $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C_6H_3(CO,HO)_2 \end{array} \right.$ darzustellen, welche durch weitere Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure in Trimesinsäure verwandelt wird (Fittig und von Furtenbach).

3. Mesitylensäure mit Aetzkalk destillirt spaltet sich leicht

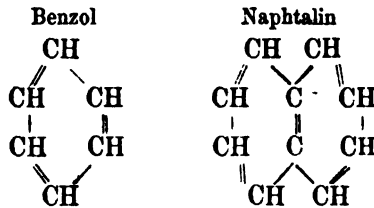
nach der Gleichung $\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5(\text{CO},\text{HO}) \end{array} \right\} - \text{CO}_2 = \left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\}$. Der entstehende Kohlenwasserstoff *Isoxytol* stellt natürlich wie das Xylol von Steinkohlentheer *dimethylirtes Benzol*, und beide Kohlenwasserstoffe bieten also ein ferneres Beispiel von solcher Isomerie aromatischer Kohlenwasserstoffe, wo der Unterschied nicht auf der Verschiedenheit der den Wasserstoff im Benzol substituierenden Radicale, sondern nur auf der verschiedenen Stellung dieser Radicale beruht. Isoxytol ist dem Xylol sehr ähnlich, unterscheidet sich jedoch von demselben dadurch, dass es sich viel schwerer als Xylol oxydiren lässt und hierbei eine mit der Terephtal- und Phtalsäure isomere *Isophtalsäure* (s. § 188) liefert (Fittig).

4. Cumol C_9H_{12} aus Cuminsäure, welches mit dem Cumol aus Steinkohlentheer isomer ist, liefert bei der Oxydation Benzoësäure und muss demnach für ein einmal substituirtes Benzol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7)$ gehalten werden. Es scheint jedoch nicht identisch mit dem synthetisch dargestellten *propylirten* (das normale Propyl enthaltenden) Benzol zu sein. Letzteres giebt bei der Oxydation auch Benzoësäure, besitzt aber einen höheren Siedepunct. Wahrscheinlich stellt das Cumol von Cuminsäure *pseudopropylirtes Benzol* vor (Fittig).

5. Zwischen dem Xylol aus Steinkohlentheer und dem synthetisch dargestellten dimethylirten Benzol sollen gewisse Unterschiede bestehen. Die Isomerie könnte hier, wie jene zwischen Xylol und Isoxytol, durch verschiedene Stellung von zwei Methylgruppen im Molecül erklärt werden. Unter dieser Annahme müssten natürlich beide Kohlenwasserstoffe bei der Oxydation *isomere* (nicht identische) Säuren liefern. Nun sollen aber die Säuren (Toluylsäure und Terephtalsäure), welche aus dem Steinkohlentheerxylol und aus dem synthetisch erhaltenen dimethylirten Benzol entstehen, identisch sein, während die gebromten und nitrirten Abkömmlinge beider Kohlenwasserstoffe doch verschieden sind (Fittig, Ahrens und Mattheides). Dieses Verhalten ist sehr auffallend und stimmt mit der jetzt über die chemische Structur aromatischer Körper bestehenden Anschauungsweise gar nicht.

Zu § 117 (S. 184). Betreffs der chemischen Structur des Naphtalins wurde, unter Zugrundelegung der Ansicht von Kekulé über die Kohlenstoffgruppierung im Benzol, die Ver-

muthung ausgesprochen, dieser Kohlenwasserstoff bestehe aus der Vereinigung von zwei Benzolgruppierungen, in denen zwei Atome Kohlenstoff gemeinsam sind (Erlenmeyer):



Nach dieser Anschauungsweise ist es anzunehmen, dass bei der Bildung von Phtalsäure $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ 2[\text{CO}(\text{HO})] \end{array} \right\}$ durch Oxydation von Naphtalin 6 Kohlenstoffatome desselben, die zwei mittleren gemeinsamen und die 4 von der einen oder, was wegen der Symmetrie des Molecüls ganz gleich bleibt, von der andern Hälfte, unangegriffen bleiben. Diese 6 Atome gehen als eine Benzolgruppierung in Phtalsäure über, während von den übrigen vier Kohlenstoffatomen zwei ganz abgelöst und die andern zwei (der unangegriffen bleibenden Benzolgruppierung die nächsten) zur Bildung von $2[\text{CO}(\text{HO})]$ verwerthet werden. — Gelingt es bei der Oxydation, so zu sagen, ein Mal die eine Seite und das andere Mal die andere Seite des Naphtalinmolecüls unangegriffen, als Benzolgruppierung, zu lassen, und dabei in beiden Fällen zu derselben Phtalsäure zu gelangen, so ist damit offenbar die angeführte Hypothese über die chemische Structur des Naphtalins unterstützt. Dieses findet wirklich statt. Giebt man dem Naphtalin, um die Symmetrie des Molecüls auszudrücken, zugleich aber seine beiden Seiten zu unterscheiden, die Formel $\text{C}_4\text{H}_4 | \text{C}_2 | \text{C}_4\text{H}_4$, so muss ein Derivat vom Naphtalin, sogenanntes *Bichlornaphtochinon* (*Chloroxynaphtalinchlorür*) $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ die Formel $\text{C}_4\text{H}_4 | \text{C}_2 | \text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ erhalten, weil aus demselben durch Oxydation Phtalsäure entsteht, wobei die Gruppierung $\text{C}_4\text{H}_4, \text{C}_2 = (\text{C}_6\text{H}_4)''$ unangegriffen bleibt. Nun kann aus dem Bichlornaphtochinon durch doppelte Zersetzungen fünfmalgechlortes Naphtalin erhalten werden, welchem man die entsprechende Formel $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} | \text{C}_2 | \text{C}_4\text{Cl}_4$ geben muss. Wird dieses letztere der Oxydation unterworfen, so bildet sich nicht die *einfachgechlorte Phtalsäure*, wie es sein müsste, wenn dieselbe Seite des Molecüls wie bei der Oxy-

ation von Bichlornaphtochinon unangegriffen bliebe, sondern es wird *vierfachgechlorte Phtalsäure* erhalten (Graebe).

Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe.

Zu § 119 (S. 191). Dem Julin'schen Chlorkohlenstoff kommt nach seiner Dampfdichte die Molecularformel C_6Cl_6 zu. Er stellt nicht achtfachgechlortes Naphtalindichlorid (wie es Berthelot vermuthete), sondern (entsprechend der Voraussetzung von H. Müller) *vollständig gechlortes Benzol* dar, und ist identisch mit demjenigen, welches beim directen Chloriren von Benzol entsteht (H. Basset).

Zu § 119a (S. 191). Wird *Propylwasserstoff* $C_3H_8 = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$

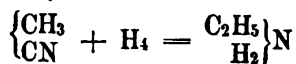
(welcher leicht durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Isopropyljodür dargestellt werden kann) mit Chlor in Gegenwart von Jod zusammengebracht, so wird zunächst ein Wasserstoffatom in einer der Gruppen CH_3 substituirt, und man erhält

das Jodür vom *normalen* Propyl $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2J \end{cases}$. Durch doppelte Zer-

setzungen gelangt man von diesem Jodür zum *normalen* Propylalkohol, welcher bei der Oxydation Propionaldehyd und Propionsäure liefert (Schorlemmer). — Dieses Verhalten giebt ein Mittel an die Hand, von den Isopropylverbindungen zu denen vom normalen Propyl überzugehen.

Alkohole.

Zu § 132 (S. 219). Die einatomigen gesättigten Alkohole lassen sich aus ihren unmittelbar niedrigeren Homologen dadurch darstellen, dass man den Alkohol zunächst in das Cyanür $\begin{cases} R \\ CN \end{cases}$ (Nitril) überführt, dieses durch nascirenden Wasserstoff in Amin verwandelt und (vergl. § 252) die angesäuerte wässrige Lösung des Aminsalpetrigsäuresalzes (welches man durch doppelte Zersetzung von Chlorhydrat mit salpetrigsaurem Silber erhält) kocht. Hierbei zerfällt das Salz hauptsächlich in Alkohol, Wasser und Stickstoff. Vom Methylalkohol kommt man auf diese Weise zum Aethylalkohol durch folgende Hauptreactionen:



Aus Aethylalkohol (resp. Acetonitril) erhält man sonderbarer Weise nicht, wie man es erwarten musste, den normalen, sondern den secundären Propylalkohol (Linnemann und Siersch). Auch durch directe Reduction der einatomigen gesättigten Säureanhydride soll es möglich sein, entsprechende Alkohole zu erhalten (Linnemann).

Zu § 139 (S. 241). Von einem der dimethylirten Benzole, dem Xylol, geht man zu einem, zur Gattung der Phenole gehörenden und mit dem Phlorol isomeren Alkohol, *Xenol* $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_9 \\ \text{H} \end{array} \right\} \cdot \text{O} = \left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, über dadurch, dass man *Xylolsulfosäure* mit Aetzkali schmilzt (Wurtz, Beilstein und Wroblevsky).

Zu § 150 (S. 264). Den neuesten Versuchen von Claus zufolge erscheint die Existenz von *Propylphycit* zweifelhaft.

Säuren.

Zu § 180 b (S. 338). Die Vergleichung der Salze von *Leucinsäure* und *Diäthoxalsäure* zeigte, dass beide Säuren verschieden von einander sind. — Diäthoxalsäure, mit Phosphorsuperchlorid behandelt, tauscht nur *einen* Wasserrest gegen Chlor aus, und das entstandene Chloranhydrid wird durch Wasser langsam wieder in Diäthoxalsäure übergeführt (Geuther und Wackenroder).

Zu § 182 (S. 346). Es sind zwei neue zweiatomige einbasische aromatische Säuren von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ erhalten worden: *Hydroparacumarsäure* und *Xyletinsäure*. Hydroparacumarsäure bildet sich durch Addition von nascirendem Wasserstoff zur Paracumarsäure und steht zu dieser letzteren in demselben Verhältnisse, wie Melilot-(Hydrocumar-)säure zur Cumarsäure; sie ist isomer mit Melilot- und Phloretinsäure (Malin). Xyletinsäure ist synthetisch durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Xenol (s. ob. Zusatz zu § 139) dargestellt worden. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Von Phloretin-, Tropa- und Melilotsäure ist

Xyletinsäure verschieden (Beilstein und Wroblevsky). Ob Hydroparacumarsäure verschieden von Tropasäure, von Phezylmilchsäure und von Xyletinsäure ist, und ob die zwei letztgenannten Säuren sich von einander unterscheiden, ist einstweilen unbekannt.

Zu § 184 (S. 355). 1. Oxalsäure bildet sich direct synthetisch aus Kohlensäure, wenn man in geschmolzenes, mit Sand gemengtes Natrium oder Kalium oder in kochendes Kaliumamalgam einen Strom trockner Kohlensäure leitet (Drechsel). Oxalsaures Salz bildet sich auch synthetisch in Folge einer reinen Reaction, wenn Ameisensäuresalze der Alkalimetalle erhitzt werden: $2\text{CHKO}_2 = \text{C}_2\text{K}_2\text{O}_4 + \text{H}_2$ (Erlenmeyer und Gütschow).

2. Es liess sich erwarten, dass aus Chloräthyliden vermittelt der Verwandlung in die entsprechenden Cyanid und Säure *Aethylidenbernsteinsäure* gebildet sein würde. Die Versuche (Erlenmeyer, Simpson) zeigten jedoch, dass hierbei nur gewöhnliche (Aethylen-) Bernsteinsäure entsteht. Demnach ist wohl anzunehmen, dass die Aethylidengruppe auch hier (gleich dem, wie es bei der synthetischen Bildung der Alkohole aus Glycoljodhydrin und zinkorganischen Verbindungen (vgl. § 132) und in einigen anderen Fällen geschieht) sich in die Aethylengruppe verwandelt.

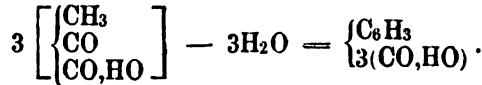
Zu § 188 (S. 368). 1. Der einzige neulich entdeckte (Swarts) Repräsentant von zweiatomigen zweibasischen Säuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_4$ ist *Isaconsäure* $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$ (s. die 2. Anmerk. auf Seite 508).

2. *Uvitinsäure* und die durch vorsichtige Oxydation von Mesitylsäure entstehende *Mesidinsäure* $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \\ 2(\text{CO},\text{HO}) \end{array} \right.$ (vgl. Nachtrag 2 zu §§ 115 a und 115 b) sind wahrscheinlich identisch. Nach der Structur dieser letzteren ist jedenfalls zu erwarten, dass sie durch Abspalten von Kohlensäure Toluol liefern wird, nun ist aber eine solche Bildung von Toluol aus Uvitinsäure nachgewiesen. Auch durch Oxydation wird Uvitinsäure wie die Mesidinsäure in Trimesinsäure verwandelt (Baeyer). Be-

denkt man, dass zwischen Aceton $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ und Brenztraubensäure

$\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{CO,HO} \end{cases}$ (aus welcher Uvitinsäure sich bildet) eine gewisse Ana-

logie besteht (vgl. § 244 a), so erscheint es natürlich, dass die Brenztraubensäure, gleich dem Aceton bei der Bildung von Mesitylen, sich unter Wasserverlust und Bildung der Benzolgruppierung verdreifachen lässt; dass aber hierbei nicht Trimesinsäure, sondern Mesidinsäure gebildet wird, ist schwerer zu verstehen. In der That sollte eigentlich aus Brenztraubensäure, wenn neben der Verdreifachung keine Reduction stattfindet, Trimesinsäure gebildet werden:



Zu § 191 (S. 375). Diejenige Varietät der dreiatomigen zweibasischen Säure $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5$, welche man aus der gechlorten durch Addition von HCl zur Itaconsäure sich bildenden Säure erhält (Swarts), ist *Itamalsäure* benannt worden (s. Anmerk. auf Seite 514).

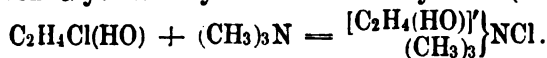
Zu § 194 (S. 383). Diejenige vieratomige, einbasische, mit Weinsteinsäure isomere Säure, welche man durch Kochen einer Lösung von Glyoxal $\begin{cases} \text{CHO} \\ \text{CHO} \end{cases}$ und Cyanwasserstoff mit Salzsäure erhält (*Glycoweinsteinsäure*, die Schöyen als zerfliesslich beschrieb), ist nach ihren Eigenschaften der Traubensäure sehr ähnlich und bildet wie diese Krystalle $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Ihr optisches Verhalten ist noch nicht geprüft worden. Sie scheint mit der schon bekannten Dioxybernsteinsäure identisch zu sein. Die Structur von Glyoxal beachtend, muss man für diese neue

Säure mit grosser Wahrscheinlichkeit die Structur $\begin{cases} \text{CO(HO)} \\ \text{CH(HO)} \\ \text{CH(HO)} \\ \text{CO(HO)} \end{cases}$

behaupten (Strecker).

Hydratamine.

Zu §§ 257 und 258 (S. 550). *Trimethyl-oxyäthylammoniumchlorür* (*Neurinchlorhydrat*) wird leicht erhalten durch Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Trimethylamin (Würtz).



Diese auch für die andern verschiedenen Hydratamine gültige Bildungsweise (Würtz) unterstützt die Annahme der Anwesenheit von Hydroxyl im Molekül dieser Körper.

Amide.

Zu § 259 (S. 554). Der durch Vereinigung von *Hydroxylamin* $\text{H}_3\text{NO} = \begin{matrix} (\text{HO}) \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{N}$ mit Blausäure entstehende, dem Harnstoff isomere Körper $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ verhält sich nicht als Salz (als cyanwasserstoffsäures Hydroxylamin), sondern als Base (W. Lossen). Er stellt möglicherweise diejenige Varietät der Formel $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ vor, in welcher ein Wasserrest vorhanden ist (s. Anmerk. auf Seite 557).

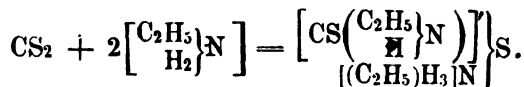
Hydratamide.

Zu § 264 (S. 576). Je nachdem in der Benzoessäure das eine oder das andere bestimmte Wasserstoffatom des Phenyls durch den Ammoniakrest H_2N ersetzt wird, muss entweder Amidobenzoë-, oder Amidodracyl- oder Anthranilsäure entstehen (vgl. S. 350 und 578). Bei der Reduction der durch directes Nitriren entstehenden Nitrobenzoessäure erhält man bekanntlich die erstere der genannten Amidosäuren. Nun ist aber auch der Weg bekannt geworden, auf welchem man von Benzoessäure zu Anthranilsäure gelangt. Durch Bromiren von Benzoessäure erhält man eine einzige Monobrombenzoessäure; nitriert man aber die letztere, so werden zwei isomere Bromnitrobenzoessäuren erhalten, welche ihrerseits bei der Reduction zwei isomere einfachgebromte Amidobenzoessäuren liefern. Von diesen letzteren giebt die sogenannte β -Bromamidobenzoessäure (Schmelzp. 250°), beim Austausch von Br gegen H unter dem Einflusse von Natriumamalgam, *Anthranilsäure* (Hübner und Petermann).

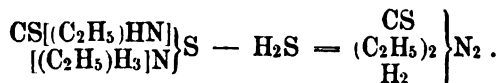
Cyanverbindungen.

Zu § 273 (S. 612). Es bestehen zwei unter einander metamere Reihen von Verbindungen des Schwefelcyans mit Alkoholradicalen. In denjenigen derselben, welche durch doppelte Zersetzung von ätherschwefelsauren Salzen mit Schwefelcyanalkalium erhalten werden, ist wohl das Cyan mit dem Alkoholradical vermittelt des Schwefelatoms verbunden. Hierher ge-

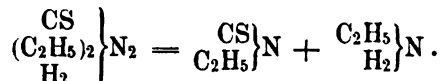
hört das bis jetzt bekannt gewesene *Schwefelcyanäthyl* $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{matrix} \right\} \text{S}$, welches den wahren Thioäther vorstellt und dem wahren Cyansäureäthyläther, dem *Cyanätholin* $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{matrix} \right\} \text{O}$ (s. Seite 608), entspricht. Die neu entdeckte Verbindung von Schwefelcyan mit Aethyl besitzt dagegen aller Wahrscheinlichkeit nach die Structur $\left. \begin{matrix} \text{CS} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{N}$; es ist *Aethylthiocarbimid* und entspricht dem (mit Unrecht) sogenannten *cyansauren Aethyl* $\left. \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{N}$ (s. Seite 609). Bringt man Aethylamin mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so wird *äthylsulfocarbaminsaures Aethylamin* gebildet:



Beim anhaltenden Erhitzen scheidet dieses Salz Schwefelwasserstoff aus und liefert *Diäthylthiocarbamid*



Diäthylthiocarbamid (Diäthylthioharnstoff), mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, spaltet sich zu Aethylamin und *Aethylthiocarbimid* (Aethylsenföl):



Aethylsenföl besitzt einen niedrigeren Siedepunct als sein Metamer Schwefelcyanäthyl; nach seinem Geruch, Wirkung auf die Haut und Verhalten gegen Ammoniak stellt es sich dem Senföl an die Seite. Mit Ammoniak erhält man aus ihm den dem Thiosinnamin (s. Seite 612) analogen Aethylthioharnstoff. Entsprechend dem Aethylsenföl können auch Methyl- und Amylsenföl dargestellt werden. Diesen Thatsachen zufolge muss man das Senföl (das seit längerer Zeit bekannte sogenannte Schwefelcyanallyl) als *Allylthiocarbimid* $\left. \begin{matrix} \text{CS} \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{N}$ auffassen. Das eigentliche Schwefelcyanallyl $\left. \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{S}$ ist noch zu entdecken.
(A. W. Hofmann.)

Schlusswort.

Indem der Verfasser dieses Buch dem studirenden Leser übergiebt, hält er es nicht für überflüssig, zu bemerken, dass er dasselbe hauptsächlich als Leitfaden für diejenigen betrachtet, die sich dem vollständigen Studium der reinen Chemie widmen wollen. Derjenige, welchem seine chemischen Kenntnisse nur als Mittel für praktische Zwecke dienen sollen, findet zu viele theoretische Einzelheiten und Verallgemeinerungen darin, jeder ernst Studirende dagegen zu wenig Thatsachen. Daher auch auf dem Titel dieses Werkes die Worte „zur Einführung in das specielle Studium“.

Der Studirende der Chemie möge dem Verfasser erlauben, hier den Rath auszusprechen — nach beendigtem Durchlesen noch einmal von Neuem anzufangen. Das, was der Studirende beim ersten aufmerksamen Durchlesen aus diesem Buche geschöpft hat, wird ihm wohl beim zweiten Lesen Vieles verständlicher und klarer erscheinen lassen. Er wird sich dann über Vieles ein selbständiges Urtheil bilden können und, ohne dem Gelesenen unbedingten Glauben zu schenken, einerseits die gegenseitigen Beziehungen zwischen Thatsache und Theorie, andererseits die Vorzüge und Mängel der verschiedenen Anschauungsweisen richtig würdigen.

Berichtigungen.

Formeln, wenn auch aus mehreren Reihen von Buchstaben bestehend,
sind als eine Zeile gerechnet.

Seite Zeile

- 16 12 v. u. lies $C_{20}H_{11}J$ statt $C_{20}H_4J$
- 20 4 v. u. lies sogar chemisch- statt sogar chemische
- 22 9 v. u. lies unpaarer statt paarer
- 22 7 v. u. lies paarer statt unpaarer
- 29 3 v. u. lies 1 statt I
- 35 20 v. o. lies als R' statt als R
- 35 15 v. u. lies $R_{IV} + (R''' + R''')$ statt $R_{IV} + (R''' + R''')$
- 36 12 v. o. lies Gesetz der Gliederung der Molecule statt Gesetz der Molecule
- 37 18 v. u. lies $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \} Zn$ statt $\begin{matrix} CH_2 \\ H \end{matrix} \} Zn$
- 37 15 v. u. lies Elementaratome statt Elemente
- 38 5 v. o. lies Kohlenstoff statt Wasserstoff
- 48 1 v. o. lies Wasserstoff statt Wasser-
- 62 2 v. o. lies geringerem statt geringem
- 67 2 v. o. lies Indem statt Da
- 67 4 v. o. lies zweifelt statt so zweifelt
- 67 12 v. o. lies im Molecul eines und statt eines und
- 67 13 u. 14 v. o. lies Diese Bindungsart statt Dieses Verhalten
- 76 8 v. u. lies Bindungsweise statt Beziehungsweise
- 79 Ueber den § 69* ist zu setzen Gegenwärtiger Standpunct theoretischer Anschauungen.
- 81 11 v. o. lies $C \begin{matrix} | \\ CH_3 \\ | \\ CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ statt $C \begin{matrix} | \\ CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$
- 108 17 v. o. lies allgemein chemisch-analoge statt allgemein-chemisch analoge
- 115 1 v. u. lies flüchtig statt flüssig
- 124 9 v. o. lies oder statt aber
- 138 13 v. o. lies Roux statt Rout
- 145 14 v. u. lies Kohlenwasserstoffmolecul statt Wasserstoffmolecul
- 150 8 v. u. lies C_nH_{2n+2} statt C_nH_2+2

- Seite Zeile
- 158 16 v. o. lies Methylchloracetol statt Methylchloraceton
- 158 16 v. u. lies reiche Quelle gesättigter statt reiche gesättigter
- 159 7 v. u. lies circa —17° statt circa 17°
- 160 14 v. u. lies $\left. \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3) \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ statt $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3) \text{O}$
- 161 14 v. o. lies $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1, \text{J}$ statt $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{J}$
- 176 14 v. o. lies $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 - 2\text{CO}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$ statt $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 - 2\text{CO}_2 - \text{C}_6\text{H}_6$
- 185 19 v. o. lies $2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ statt $2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$
- 193 10 v. u. lies § 111 statt § 101
- 198 9 v. o. lies $+ 2\text{HBr}$ statt $+ \text{Br}$
- 200 15 v. u. lies $\text{C}_n(\text{H}$ und $\text{Cl})_{2n-6}$ statt $\text{C}_n(\text{HCl})_{2n-6}$
- 201 9 v. u. lies $\text{CH}^a = \text{C}' - \text{CH}^a$ statt $\text{CH}^a = \text{C}' - \text{CH}^b$
- 202 3 v. u. lies unverbunden statt verbunden
- 203 16 v. o. lies und $\left. \begin{array}{c} \text{XH} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ statt und $\left. \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$
- 220 6 v. o. lies $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_n\text{H}_{2n} + 1 \end{array} \right\} \text{O}$ statt $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_n\text{H}_{2n} + 2 \end{array} \right\} \text{O}$
- 221 6 v. u. lies $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ statt $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$
- 239 2 v. u. lies und primäre statt und tertiäre
- 249 14 v. o. lies Methylglycol statt Aethylglycol
- 253 9 v. u. lies $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ statt $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$
- 261 5 v. u. lies $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$ statt $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}$
- 280 9 v. o. lies $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$ statt $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S}_2$
- 280 19 v. o. lies $2 \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{M}' \end{array} \right] \text{S}$ statt $2 \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H} \\ \text{M}' \end{array} \right] \text{S}$
- 282 10 v. o. lies $\left. \begin{array}{c} \text{R}'' \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}$ statt $\left. \begin{array}{c} \text{R}''\text{O} \\ \text{H}_2\text{S} \end{array} \right\}$
- 297 2 v. u. lies $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1, \text{Cy}$ statt $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{Cy}$
- 299 4 v. u. lies $\left. \begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n-1} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ statt $\left. \begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n-1} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$
- 300 18 v. u. lies Caprinsäure statt Capronsäure
- 303 16 v. o. lies $\text{C}_{2n-1}\text{H}_{4n-2}\text{O}$ statt $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n} + 2\text{O}$
- 314 7 v. u. lies Kohlenstoffgruppen. statt Kohlenwassers toffgruppen
- 320 16 v. u. lies.wäre statt war
- 320 1 v. u. lies $= \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ statt $= \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$
- 333 3 v. u. lies $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ statt $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
- 343 9 v. o. lies $\left. \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}(\text{HO}) \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right\}$ statt $\left. \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO}(\text{HO}) \end{array} \right\}$
- 345 5 v. u. lies einatomig statt einbasisch
- 346 1 v. o. u. 8 v. u. lies Pyrotraubensäure statt Pyroweinsäure
- 347 15 v. o. lies $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_3$ statt $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{C}_3$

Seite Zeile

- 347 9 v. u. lies Salpetrigsäure statt Salpetersäure
- 352 2 v. o. lies *Asperula odorata* statt *Asperala odorata*
- 352 17 v. o. lies $C_{10}H_8O_3$ statt $C_{10}H_8O$
- 369 10 v. o. lies Mesitylsäure statt Mesitylen
- 372 3 v. o. lies Pyrotraubensäure statt Pyroweinsteinsäure
- 375 6 v. o. lies Veratrumssäure statt Veratriumsäure
- 376 7 v. u. lies Isomalsäure statt Isomalussäure
- 377 10 v. u. lies Isomeren statt Isomerie
- 378 6 v. u. lies $C_6H_7Cl_3O_3$ statt C_6H_7Cl
- 381 3 v. o. lies aus Tricyanglyceryl statt Tricyanglycerin
- 386 13 v. o. lies (Sb'''O)' statt (Sb'''O)''
- 401 9 v. u. lies Phosphorsulfur oder -supersulfid statt Phosphorsuper-
sulfur oder -sulfid
- 402 2 v. u. lies $CH_2 \begin{Bmatrix} SO_2(HO) \\ CO(HO) \end{Bmatrix}$ statt $C_2H_4 \begin{Bmatrix} SO_2(HO) \\ CO(HO) \end{Bmatrix}$
- 416 10 v. u. lies C_nH_{2n-2} statt C_nH_{2n-4}
- 417 8 v. u. lies Dimethylenäther statt Dimethyläther
- 418 5 v. u. lies Bemerkenswerth statt Chmerkenswerth
- 418 4 v. u. lies Menge statt Benge
- 422 2 v. u. lies schwach-alkalischer statt schwacher
- 423 9 v. u. lies Calcium's statt Calium's
- 426 2 v. o. lies Basset statt Bosset
- 429 9 v. o. lies $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CCl_2 \end{Bmatrix}$ statt $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CCl \end{Bmatrix}$
- 429 14 v. o. lies $\begin{Bmatrix} C_2Cl_5 \\ C_2Cl_3 \end{Bmatrix} O$ statt $\begin{Bmatrix} C_2Cl_5 \\ C_2Cl_3 \end{Bmatrix}$
- 439 5 v. o. Hierbei ist zu vergleichen die zweite Anmerkung auf Seite 512
- 446 2 v. o. lies steht dieses letztere statt stehen diese letzteren
- 478 16 v. u. lies $\begin{Bmatrix} C_2H_3O \\ C_2H_1 \\ C_2H_1 \\ C_2H_3 \end{Bmatrix} O$ statt $\begin{Bmatrix} C_2H_3 \\ C_2H_1 \\ C_2H_1 \\ C_2H_3 \end{Bmatrix} O$
- 484 6 v. u. lies $[(PS)_2O]_{R_1}^{IV} O_4$ statt $[(PS)_2O]_{R_1}^V O_4$
- 488 14 v. o. lies $= 2 \begin{Bmatrix} CCl_3 \\ COCl \end{Bmatrix}$ statt $\begin{Bmatrix} CCl_3 \\ COCl \end{Bmatrix}$
- 492 2 u. 3 v. o. lies gemischter statt zusammengesetzter
- 497 8 v. u. lies einander identischen oder isomeren statt einander isomeren
- 508 10 v. u. lies $\begin{Bmatrix} C_4H_5O_2 \\ CO \\ H \end{Bmatrix} O$ statt $\begin{Bmatrix} C_4H_5O_2 \\ CO \\ H \end{Bmatrix} O$
- 518 6 v. o. lies Glyoxylsäure statt Glyoxylsäurealdehyd
- 540 7 u. 8 v. u. lies mit Silberoxyd behandelt ein Ammoniumhydrat statt
mit Silberoxyd ein Hydrat dieses letzteren
- 542 15 v. o. lies Alkali statt Alkohol
- 545 14 v. o. lies mit einheitlichem statt mit nicht einheitlichem
- 548 14 v. u. lies Haloidproducte von Anilin statt Haloidproducte

- Seite Zeile
- 560 6 v. u. lies Harnsäurederivate statt Harnstoffderivate
- 562 4 v. o. lies Salzsäure mit Bertholletsalz statt Salzsäure auf Bertholletsalz
- 562 8 v. u. lies Zink und einer Säure statt Zink auf eine Säure
- 587 11 v. o. lies Aethylthiokohlensäuren statt Aethyldithiokohlensäuren
- 618 2 v. o. lies Wehrhane statt Wehrhaue
- 628 19 v. o. lies Chondrin statt Choudrin
- 635 8 v. o. lies mit Kali statt mit Kalilauge
- 636 16 v. o. lies $\left[\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2) \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}, \text{HO}) \end{array} \right]' \left\{ \begin{array}{l} \text{HN} \\ \text{H} \end{array} \right\}''$ statt $\left[\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2) \\ \text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}, \text{HO}) \end{array} \right]' \left\{ \begin{array}{l} \text{HN} \\ \text{H} \end{array} \right\}''$
- 639 10 v. u. lies $3 \left(\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right) \text{N, Br}$ statt $3 \left(\begin{array}{l} \text{C}_2\text{N}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{N, Br}$
- 660 4 v. u. lies $\text{R}'_4 (\text{P od. As od. Sb}) \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array} \right\}$ statt $\text{R}_4 (\text{P od. As od. Sb}) \text{J}$
- 662 1 v. o. lies Alkargen statt Alkorgen
- 671 9 v. u. lies $\text{SiCl}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{S} \end{array} \right\}$ statt $\text{SiCl}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$
- 676 14 v. u. lies Niedrigeres statt Niedrigstes (noch nicht dargestelltes)
- 683 7 v. u. lies $3 \left[\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}(\text{HO}) \end{array} \right]$ statt $\left[\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}(\text{HO}) \end{array} \right]$
- 690 10 v. o. lies Sulfodioxypropionsäure statt Sulfodioxypropion-glycerylsäure
- 690 12 v. u. lies Aethylenmonochlorhydrin statt Aethylmonochlorhydrin
- 691 7 v. o. lies $\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2(\text{NaO}) \end{array} \right\} \text{O}$ statt $\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2(\text{NaO}) \end{array} \right\}$
- 691 4 v. u. lies $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{MH} \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{HO}) \\ \text{SO}_2(\text{HO}) \end{array} \right\}$ statt $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{MH} \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{HO}) \\ \text{SO}_2(\text{HO}) \end{array} \right\}$
- 692 11 v. o. lies $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{SO}_2(\text{KO}) \end{array} \right\} \text{O}$ statt $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{SO}_2(\text{KO}) \end{array} \right\}$
- 697 13 v. u. lies Analogen statt Homologen
- 702 1 v. u. lies $\text{C}_2\text{H}_4\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2, \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ statt $\text{C}_2\text{H}_4\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}, \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 706 16 u. 3 v. u. lies Chloracetan statt Chloraceton
- 706 8 v. u. lies entstehenden statt entsprechenden
- 707 6 v. u. lies beitragen. Er ist statt beitragen, er ist
- 708 5 v. o. lies Structur des Moleculs — statt Structur — des Moleculs
- 717 18 u. 19 v. u. lies welche diesem hinzuaddirt statt welche offenbar in directem Zusammenhange mit dem Haloid diesem hinzuaddirt

Alphabetisches Register.

A.

- Abietinsäure 380.
Aconitsäure 380.
Acetal 446.
Acetamid 555. 556.
Acetonin 448.
Acetoglyceral 494.
Aceton 437. 440.
Acetonitril 557.
Acetonsäure 335. 342.
Acetopyrophosphorigesäure 466.
Acetopyrophosphorsäure 466.
Acetoxyanthranihsäure 583.
Acetoxylbenzaminsäure 582.
Acetoxylhydracylaminsäure 583.
Acetursäure 584.
Acetylalkohol 235.
Acetylen 147. 166.
Acetylharnstoff 559.
Acetylhydroxyd 468.
Acetylmilchsäureäther 342.
Acidum borussicum 599.
Aconsäure 508.
Aconitsäure 380. 381.
Acraldehyd 443.
Acrolein 236. 436.
Acropinacon 448.
Acrothialdin 587.
Acrylalkohol 235.
Acrylsäure 236. 314. 316.
Adipinsäure 362.
Aepfelsäure 376. 580.
Aequivalent 7. 10.
Aether 470. 472.
Aether, chlorkohlensaurer 487.
Aether, monobromessigsaurer 487.
Aether, thiophosphorsaurer 483.
Aetherkohlsäure 519.
Aetheroxalsäure 519.
Aetherphosphorsäure 519.
Aetherschwefelsäure 519.
Aetherweinsteinsäure 519.
Aethionsäure 697.
Aethmethoxalsäure 315. 336.
Aethoxacetsäure 519.
Aethylsulfacetsäureäther 526.
Aethyl, borsäures 474.
Aethyl, buttermilchsäures 479.
Aethyl, cyansäures 731.
Aethyl, dithiokohlensäures 482.
Aethyl, essigsäures 488.
Aethyl, kieselsäures 474.
Aethyl, oxalsäures 480. 498.
Aethyl, metaborsäures 475.
Aethyl, monochloressigsäures 485.
Aethyl, monothiokohlensäures 482.
Aethyl, phosphorsäures 474.
Aethyl, schwefelsäures 475.
Aethyl, trithiokohlensäures 482.
Aethyl, überchlorsäures 474.
Aethyläther 420.
Aethyl-Amyl 157.
Aethylalkohol 229.
Aethylamin 199. 538. 543.
Aethylamin, äthylsulfo-carbaminsäures 731.
Aethylbenzoesäure 181.
Aethyl-Butyl 150. 155.
Aethylcrotonsäure 313. 315. 316.

- Aethylcyanür 605.
 Aethylidiazobenzolimid 639.
 Aethylidiglycolamidsäure 585.
 Aethylidimethylcarbinol 232.
 Aethylidithionkohlelsaures Kalium 483.
 Aethylen 148. 151.
 Aethylen, bernsteinsaures 476.
 Aethylen, zweifachessigsäures 475.
 Aethylenäthylidenoxyd 423. 424.
 Aethylendiammoniumdibromid 548.
 Aethylendiamin 538.
 Aethylendiäthylketon 454.
 Aethylendiarnstoff 569.
 Aethylenhydratamin 551.
 Aethylenmercaptan 262.
 Aethylenmilchsäure 335. 342.
 Aethylenoxyd 422.
 Aethylenplatinchlorür 702.
 Aethylglycerin 261.
 Aethylglycol 252.
 Aethylglycolchlorhydrin 253. 258.
 Aethylglycolcyanhydrin 334.
 Aethylglycoljodhydrin 286.
 Aethylglycolsäure 519. 520.
 Aethylharnstoff 568.
 Aethylidenbernsteinsäure 361. 728.
 Aethylidenmilchsäure 335. 341. 510.
 Aethylidendisulfosäure 699.
 Aethylin 425.
 Aethylmercaptan 278.
 Aethylmilchsäure 520.
 Aethylmonothiokohlens. Kalium 483.
 Aethyloxaminsäure 576.
 Aethyloxaminsäures Aethyl 576.
 Aethyl-Phenyl 177.
 Aethylphenyläther 419.
 Aethylschwefigsäure 682. 683.
 Aethylthiocarbimid 731.
 Aethylthiooxyd 678.
 Aethyltrithiokohlensaures Kalium 483.
 Aethylvinyl 722.
 Affinität 21. — Grösse 19.
 Aggregatzustände 102.
 Alanin 445. 577.
 Albumin 626.
 Aldehyd 430. 443.
 Aldehydammoniak 444.
 Alizarinsäure 368.
 Alkaloide 552.
 Alkarsin 658.
 Alkohol 217. 219.
 Alkoholate 228.
 Alkohole, Characteristik 209.
 Alkogel 137.
 Alkosol 137.
 Allantoin 562.
 Allophansäureäther 609.
 Alloxan 562.
 Alloxansäure 564.
 Alloxanthin 562.
 Alloxanthin, dimethylirtes 573.
 Allyl 169.
 Allyl, oxalsaures 473.
 Allylamin 542.
 Allylcyanür 605.
 Allylcyanamid 612.
 Allylalkohol 235. 236.
 Allylen 166.
 Allylmercaptan 279.
 Allylthiocarbamid 586.
 Allylthiocarbimid 731.
 Allylthioharnstoff 612.
 Alphachlorpropionsäure 406.
 Alphetolylsäure 322. 349.
 Alphaxylsäure 323.
 Aluminiumäthyl 664.
 Aluminiummethyl 664.
 Amalinsäure 573.
 Amarin 442.
 Ameisensäure 304.
 Ameisensäurenitril 593.
 Amid der Aepfelsäure 567.
 Amid der Milchsäure 567.
 Amid der Oxybenzoesäure 567.
 Amide, phenylrite 568.
 Amidoazobenzol 620. 621. 636.
 Amidoazonaphtalid 621.
 Amidobarbitursäure 564.
 Amidobenzoessäure 578. 730.
 Amidobenzoessäure-Diazobenzol 636.
 Amidobenzoessäure-Diazotoluol 636.
 Amidocaprinsäure 578.
 Amidodinaphtylimid 621.
 Amidodiphenylimid 621.
 Amidodracylsäure 579. 730.
 Amidodracylsäure-Diazobenzol 636.
 Amidoessigsäure 577.
 Amidoglycerinsäure 587.
 Amidopropionsäure 577.
 Amidosulfobenzid 678.
 Amidotolylsäure-Diazobenzol 636.
 Amidovaleriansäure 577.
 Aminamide 567.
 Amine 159.
 Aminsäuren 575.
 Ammelid 615.
 Ammelin 615.
 Amygdalin 436. 525.
 Amyläthylthiooxyd 678.
 Amylamin 543.
 Amylalkohol 198. 231.
 Amylen 150. 151. 162.
 Amylenhydrat 231.
 Amylenplatinchlorür 702.

Amylglycerin 261. 262.
 Amylgycol 252.
 Amylhydroxalsäure 336. 344.
 Amylmercaptan 278.
 Amyl-Phenyl 180.
 Amylthiooxyd 678.
 Amylum 495.
 Anchoinsäure 362.
 Angelicasäure 313. 316.
 Angelicasäurealdehyd 436.
 Anilide 568.
 Anilin 542. 543.
 Anissäure 521.
 Anisursäure 584.
 Anisol 419. 521.
 Anthranilsäure 578. 730.
 Anthranilsäure-Diazobenzol 636.
 Anthracen 186.
 Aposepedin 578.
 Aposorbinsäure 392.
 Arachinsäure 311. 316.
 Arbutin 257. 525.
 Argentacetyl 700.
 Argentacetylchlorür 701.
 Arsendimethyl 656.
 Arsendimethyloxyd 658.
 Arsendimethylsäure 656.
 Arsenmethyl 656.
 Arsenmonomethyldichlorid 662.
 Arsenmonomethylsäure 656. 662.
 Arsenmonomethyltetrachlorid 662.
 Asparagin 580.
 Asparaginsäure 580.
 Athamantin 258. 525.
 Atmolyse 137.
 Atom 55.
 Atomigkeit 291.
 Atomwärme 117.
 Atropasäure 329.
 Ausdehnung 110.
 Aufösen 130.
 Ausdehnungscoëfficient 111.
 Austracamphen 173.
 Australen 173.
 Axinsäure 324.
 Azelainaldehyd 453.
 Azelainsäure 157. 362.
 Azoanissäure 621.
 Azobenzoesäure 411. 621.
 Azobenzol 619.
 Azocinnamol 626.
 Azocymid 621.
 Azocymol 621.
 Azotoluid 621.
 Azotoluol 621.
 Azoxybenzid 619. 621.
 Azoxybenzoesäure 411. 619. 621.

Azoxylid 621.
 Azoxylol 621.
 Azoxynaphtalid 621.
 Azoxynaphtalin 621.
 Azoxytoluid 621.
 Azoxytoluol 621.
 Azulmsäure 599.

B.

Barbitursäure 363.
 Basicität 68. 291.
 Bassorin 496.
 Behenolsäure 318.
 Behenoxylsäure 515.
 Benylen 166.
 Benzamid 556.
 Benzalanin 542.
 Benzalaninamid 567.
 Benzensäure 320.
 Benzhydrol 186. 245. 449.
 Benzidam 542.
 Benzidin 623.
 Benzoenitrobenzoesäureanhydrid 470.
 Benzoensäure 176. 180. 244. 321. 724.
 Benzoensäurealdehyd 244. 432.
 Benzoensäureanhydrid 464.
 Benzoethioanhydrid 469.
 Benzoglycolsäure 503.
 Benzoglyceral 494.
 Benzoin 443.
 Benzol 149. 176. 723.
 Benzol, amyliertes 180.
 Benzol, amylmethylirtes 180.
 Benzol, diäthylirtes 180.
 Benzol, dimethylirtes 177.
 Benzol, monoäthylirtes 177.
 Benzol, monomethylirtes 177.
 Benzol, pseudopropylirtes 724.
 Benzol, trimethylirtes 177. 181.
 Benzoleinsäure 318.
 Benzolschwefigsäure 679. 682.
 Benzolsulfid 427.
 Benzomilchsäure 503.
 Benzonitril 594.
 Benzophenon 246. 328. 440.
 Benzoglycolsäure 583.
 Benzothialdin 587.
 Benzoyl 454.
 Benzoylhydroxyd 468.
 Benzoylparaphenolsulfosäure 692.
 Benzpinacon 448.
 Benzursäure 583.
 Benzyl 185. 443.
 Benzylalkohol 243.
 Benzylamin 543.
 Benzylmercaptan 229.

- Benzylsäure 352.
 Berlinerblau 603.
 Bernsteinmilchsäureäther 504.
 Bernsteinsäure 355. 361.
 Bernsteinsäureamid 558.
 Bernsteinsäureanhydrid 467.
 Bernsteinsäurehyperoxyd 469.
 Betachlorpropionsäure 372. 406.
 Betaorcin 258.
 Betatolylsäure 244.
 Bichlornaphtochinon 725.
 Billifuscin 628.
 Bilifulvin 628.
 Biliphäin 628.
 Bilirubin 628.
 Bismuthmonoäthylchlorür 663.
 Bittermandelöl 440.
 Bittermandelöl, flüchtiges 244.
 Biureide 560.
 Biuret 558.
 Blausäure 557. 599.
 Blutlaugensalz, gelbes 602.
 Blutlaugensalz, rothes 603.
 Boletsäure 365.
 Borneocampher 237.
 Borneen 175. 237.
 Borneol 175. 237.
 Bortriäthyl 663.
 Bortrimethyl 663.
 Brenzcatechin 256.
 Brenzölsäure 362.
 Brenztraubensäure 344. 509. 511.
 Bromacetylharnstoff 564.
 Bromäthyl 195.
 Bromäthylammoniumbromid 548.
 Bromäthyltriäthylammoniumbromid 549.
 Bromal 458.
 Bromamidobenzoesäure 730.
 Brombenzoesäure 404.
 Brombernsteinsäure 357. 410.
 Brombuttersäure 404.
 Bromcyan 601.
 Bromcyanacetyl 607.
 Bromessigsäure 404.
 Bromjodoform 199.
 Bromisopropyl 195. 716.
 Brommethyl 196.
 Bromphenyl 177.
 Bromvinyl 199.
 Bromwasserstoff - Diazobenzoesäure-
 bromid 639.
 Bromwasserstoff - Diazobenzoldibromid
 639.
 Brucin 553.
 Butalanin 577.
 Butter-Aethylmilchsäureanhydrid 479.
 Buttersäure 307.
 Buttersäurealdehyd 434.
 Buttersäuregährung 274.
 Butylactinsäure 252. 342.
 Butylalkohol 230.
 Butylen 162.
 Butylendiamin 538.
 Butylenhydrat 230.
 Butylglycol 252.
 Butylthiooxyd 678.
 Butyryl 454.
 Butyrylharnstoff 559.

C.

- Cadmiumäthyl 649.
 Caffein 572.
 Cajeputöl 238.
 Calciumcarbür 148.
 Calorie 119.
 Camphen 173.
 Campher 174.
 Camphersäure 367.
 Camphersäureanhydrid 467.
 Camphersäurehyperoxyd 469.
 Camphin 169.
 Camphinsäure 318.
 Campholen 169.
 Campholsäure 314. 315.
 Camphresinsäure 369.
 Capillarität 128.
 Caprinsäure 311.
 Capropsäure 309.
 Caproylalkohol 232.
 Caprylalkohol 233.
 Capryliden 166.
 Caprylsäure 311.
 Caramel 271.
 Carbohydrochinonsäure 257. 372.
 Carbacetoxylsäure 513.
 Carballylsäure 380. 381.
 Carbamid 390. 555.
 Carbaminsäure 575.
 Carbonsäure 242.
 Carbopyrrolsäure 578.
 Carbostyryl 592.
 Carbothiacetonin 587.
 Carbothialdin 587.
 Carbotriäthyltriamin 617.
 Carbotriphenyltriamin 616.
 Carboxylsäure 509.
 Casein 626.
 Cellulose 495.
 Ceroten 163.
 Cerotinsäure 311. 312.
 Ceryläther 226.

- Cerylalkohol 234.
 Cethen 163.
 Cetyläther 226. 419.
 Cetylalkohol 234.
 Cetylen 166.
 Cetylmercaptan 278.
 Chelidonsäure 381.
 Chinasäure 391.
 Chinin 553.
 Chinon 257.
 Chitin 628.
 Chloräthyl 195.
 Chloräthylen 189.
 Chloräthyliden 189.
 Chloral 458.
 Chlorbenzol 192.
 Chlorbenzolschwefigsäure 684.
 Chlorbenzoyl 189.
 Chlorbenzyl 192.
 Chlorcyan 600.
 Chlorelayl 13.
 Chlorjodaethylen 199.
 Chlorjodoform 199.
 Chlorkakodyl 661.
 Chlorkohlenstoffoxyd 462.
 Chlorlactyl 461.
 Chloromethyl 196. 237.
 Chloroform 190.
 Chloroxynaphtalinchlorür 725.
 Chlorpropionyl, gechlortes, 461.
 Chlorsuccinyl 454.
 Chlortoluol 192.
 Chlortrichloracetyl 462.
 Chlorvinyl 14. 189.
 Chlorwasserstoffdiazobenzol 636.
 Cholepyrrin 628.
 Cholestearin 183. 245.
 Cholesteryline 183.
 Cholestrophan 573.
 Cholin 554.
 Cholsäure 525. 584.
 Chondrin 628.
 Chrysen 185.
 Chrysinssäure 352.
 Chrysophansäure 352.
 Cimicinsäure 314. 324.
 Cinchonin 553.
 Cinnamol 182.
 Cinnamylalkohol 144.
 Citraconsäure 362. 366.
 Citradibrompyroweinsteins. 409.
 Citramalsäure 377. 378.
 Citramonochlorbrenzweinsäure 366.
 Citraweinsteinsäure 384.
 Citronensäure 388. 389.
 Classification 82. 97.
 Codein 353.
 Cohäsion 128.
 Cohäsionscoefficient 129.
 Collinsäure 320.
 Collodium 527.
 Colloide 135.
 Colophen 174.
 Comensäure 378.
 Coniin 169. 553.
 Constitution, chemische 63. 66.
 Contractionswärme 126.
 Conylen 169.
 Conylenglycol 253. 254.
 Conylenhydrat 253.
 Corianderöl 238.
 Cotarninsäure 379.
 Cressol 241.
 Cressylphenol 241.
 Croconsäure 509.
 Crotonsäure 313. 314. 316.
 Crotonylen 149. 166.
 Cumarsäure 351.
 Cuminsäure 244. 583.
 Cuminsäurealdehyd 244. 436.
 Cuminursäure 582.
 Cuminyl 185. 454.
 Cumol 176. 724.
 Cumoylsäure 323.
 Cumylalkohol 243.
 Cuprosacetyl 700.
 Cutin 495.
 Cyan 557. 596.
 Cyanacetyl 606.
 Cyanäthin 545.
 Cyankakodyl 661.
 Cyananilid 615.
 Cyanätholin 608.
 Cyanäthyl 557.
 Cyanäthylanilid 615.
 Cyanamid 613.
 Cyanessigsäure 607.
 Cyankalium 602.
 Cyamelid 607.
 Cyamelursäure 615.
 Cyanmethyl 557.
 Cyaphenin 545.
 Cyanphosphor 617.
 Cyanpropionsäure 607.
 Cyanquecksilber 602.
 Cyansäure 607.
 Cyansilber 602.
 Cyanursäure 607. 608.
 Cyanwasserstoff 557. 599.
 Cymol 176.
 Cystin 587.

D.

- Dampfdichte 106.
 Dehydracetsäure 374.
 Desoxalsäure 392.
 Desoxybenzoin 443.
 Dextrin 496.
 Dextrose 269. 270. 496.
 Diacetamid 559.
 Diacetin 522.
 Diacetylmilchsäureanhydrid 479.
 Diamylenoxyd 421.
 Diamyloxalsäure 336. 344.
 Diaterebinsäure 367.
 Diätherphosphorsäuren 519.
 Diäthoxalsäure 315. 336. 727.
 Diäthyl 149.
 Diäthylamin 198. 543.
 Diäthylamylamin 543.
 Diäthyläther, essig-äpfelsaurer 479.
 Diäthyläthylendiamin 548.
 Diäthyl-Dimethyl 158.
 Diäthylenalkohol 493.
 Diäthylentriamin 547.
 Diäthyllessigsäure 310.
 Diäthylharnstoff 568.
 Diäthylglycol 424.
 Diäthylketon 434. 437. 440.
 Diäthylmannit 492.
 Diäthylmethylcarbinol 133.
 Diäthylpropylcarbinol 234.
 Diäthyloxaminsäure 576.
 Diäthylsulfon 678.
 Diäthylthiocarbamid 731.
 Diäthylthioharnstoff 731.
 Diallyl 150. 169.
 Diallyldihydrat 252.
 Diallylharnstoff 612.
 Diallylmonohydrat 236.
 Dialursäure 562.
 Dialyse 134.
 Diamidoazobenzol 623. 635.
 Diamidobenzoesäure 578.
 Diamidosulfobenzid 678.
 Diamyl 155.
 Diamylen 151.
 Diazoamidobenzol 620. 631. 636.
 Diazoamidodracylsäure 636.
 Diazoamidonaphthol 632. 636.
 Diazoamidobenzoesäure 631. 636. 638.
 Diazobenzoesamidodracylsäure 636.
 Diazobenzoesäure 411.
 Diazobenzoesäure-Amidotoluol 636.
 Diazobenzoesäureimid 640.
 Diazobenzol 630.
 Diazobenzolimid 639.
 Diazodracylamidobenzoesäure 636.
 Dibenzoyl 454.
 Dibenzyl 185.
 Dibernsteinsäure 502.
 Dibromäthylen 195.
 Dibrombernsteinsäure 404.
 Dibromerucasäure 318.
 Dibromhomotolylsäure 328.
 Dibromhypogäasäure 318.
 Dibromoleinsäure 318.
 Dibrompropylen 195. 716.
 Dibrompyroweinsteinsäure 388.
 Dibutyryl 454.
 Dichloräthylen 195.
 Dichloressigsäure 404.
 Dichlorpropionsäure 372.
 Dichlortoluol 192.
 Dichlortriäthylstibin 660.
 Dicuminyll 185. 454.
 Dicyandiamid 613. 614.
 Dicyandiamidin 614.
 Dicyandiäcetyl 607.
 Dicyansäure 607.
 Diffusion 134.
 Diglycerin 500.
 Diglycid 501.
 Diglycolamidsäure 585.
 Diglycolaminsäure 586.
 Diglycolimid 591.
 Diglycolsäure 453. 504.
 Diisopropyl 158.
 Dijodäthylen 197.
 Dilitursäure 564.
 Dimethoxalsäure 315. 336. 342.
 Dimethyl 154.
 Dimethylketon 439. 440.
 Dimethylpropylcarbinol 233.
 Dimethylsalicyläther 521.
 Dimethylsulfon 678.
 Dimilchsäure 341. 505.
 Dinitränilin 550.
 Dinitrazobenzol 623.
 Dinitroacetonitril 595.
 Dinitrobenzoesäure 411.
 Dinitrophenol 288.
 Dinitrosulfobenzid 678.
 Dinitroweinsteinsäure 411.
 Dinitrosalicylsäure 411.
 Diphenin 623.
 Diphenyl 150. 185. 639.
 Diphenylamin 543.
 Diphenylendiamin 623.
 Diphenylimid 636.
 Diphenylketon 440.
 Dipropylketon 435.
 Dipseudopropylketon 435.

Dioxindol 625.
 Dioxyäthylen 423. 424.
 Dioxybenzolsäure 515.
 Dioxybernsteinsäure 384. 387.
 Dioxydracylsäure 373.
 Dioxymalsäure 508.
 Dioxymethylen 423. 424.
 Dioxypalmitinsäure 372.
 Dioxyphenol 263.
 Dioxysalicylsäure 263.
 Dispersion 138.
 Dissociation 128.
 Dissociationstension 128.
 Dissymetrie, molecule 143.
 Distearin 522.
 Distyrol 163.
 Disulfätholsäure 697.
 Disulfäthylensäure 685. 697.
 Disulfanilsäure 697.
 Disulföäthylensäure 676.
 Disulföamidophenylsäure 697.
 Disulfödiamidophenylsäure 697.
 Disulfödichlorsalicylsäure 698.
 Disulföglycerylsäure 697.
 Disulfömethyleensäure 696.
 Disulföphenolsäure 697.
 Disulföphenylsäure 684.
 Disulfösäuren 696.
 Ditetryl 163.
 Dithiobenzolsäure 697.
 Dithio(meta)benzyläther 679.
 Dithiocarbaminsäure 586.
 Ditolyl 185.
 Diweinsteinsäure 505.
 Dreifachjodpikrotriammonium 289.
 Dreifachchlorkakodyl 662.
 Dualismus 54.
 Dulcitol 268. 501.
 Dulcitan 269. 501.

E.

Eiweissstoffe 626.
 Elaidinsäure 313. 316.
 Elaldehyd 443.
 Electricität, chem. Wirkung 145.
 Emulsin 437.
 Endosmose 136.
 Epichlorhydrin 286. 500.
 Equisetsäure 381.
 Erithroglucinsäure 382.
 Erucasäure 314.
 Erythrin 264.
 Erythrit 163. 264.
 Erythromannit 264.
 Erythroglycin 264.

Essigbenzoesäureanhydrid 464.
 Essigbuttersäure 306. 308.
 Essiggährung 229. 275.
 Essigpropionsäure 307.
 Essigsäure 306. 337.
 Essigsäurealdehyd 432. 440. 458.
 Essigsäureanhydrid 463.
 Essigsäurediäthyläther 478.
 Essigsäurementholäther 475.
 Essigsäurenitril 557.
 Essigsäurethioanhydrid 469.
 Eucalin 270. 497.
 Eugenalkohol 259.
 Eugenol 258.
 Eugetinsäure 374.

F.

Fäulniss 1.
 Farbe 104.
 Faserstoff 626.
 Ferricyankalium 603.
 Ferricyanoxyd-eisen 603.
 Ferricyanwasserstoffsäure 603.
 Ferridcyan 602.
 Ferrocyan 602.
 Ferrocyanalkalium 602.
 Ferrocyanoxydeisen 603.
 Ferrocyanwasserstoffsäure 603.
 Ferulasäure 374.
 Fettsäure 362.
 Fibrin 626.
 Fibroin 628.
 Fibrose 495.
 Flechtensäure 365.
 Fleischmilchsäure 335. 342.
 Fluorescenz 139.
 Fluorbenzoyl 460.
 Formamid 555. 556.
 Formel, rationelle 36.
 Formel, typische 62.
 Formonitril 557. 599.
 Fulmicoton 527.
 Fulminursäure 595.
 Fumarimid 581. 591.
 Fumarsäure 365.
 Furfuramid 442. 517.
 Furfurin 442. 517.
 Furfurol 516.

G.

Gährung 272.
 Gährungsmilchsäure 335.

Gaidinsäure 313. 316.
 Galactose 269. 270. 497.
 Gallussäure 263. 382. 383.
 Gaultheriaöl 521.
 Gewicht, spezifisches 23.
 Globulin 626.
 Glonoin 473.
 Glucinsäure 271.
 Glukosan 271.
 Glukoside 267.
 Glutin 628.
 Glyceramin 552.
 Glyceryltrisulfonsäure 699.
 Glycerin 261.
 Glycerinäther 424. 500.
 Glycerindiäthylin 491.
 Glycerindichlorhydrin 286.
 Glycerinepichlorhydrin 286.
 Glycerinmonoäthylin 491.
 Glycerinmonochlorhydrin 286.
 Glycerinphosphorsäure 523.
 Glycerinsäure 371. 580.
 Glycerinschwefelsäure 523.
 Glycerogel 137.
 Glycerosol 137.
 Glyceryl, borsäures 475.
 Glycerylmercaptane 282.
 Glycid 500.
 Glycidäthylin 500.
 Glycidchloranhydrid 500.
 Glycin 574. 577.
 Glycoapfelsäure 386.
 Glycocholsäure 564.
 Glycocoll 574. 577.
 Glycocyamidin 566.
 Glycoeyamin 566.
 Glycogen 210. 495. 496.
 Glycolamid 574. 576.
 Glycoläthylin 491.
 Glycolbernsteinsäure 523.
 Glycolchloracetin 465.
 Glycolchlorhydrin 246.
 Glycolcyanhydrin 607.
 Glycole 248.
 Glycolid 467.
 Glycolinsäure 371.
 Glycocolläther 582.
 Glycolsäure 337. 340.
 Glycolsäurealdehyd 516.
 Glycolsäuremethylamid 582.
 Glycoluril 562.
 Glycolyl 570.
 Glycolylharnstoff 562.
 Glycoosan 501.
 Glycosin 452.
 Glycoweinsteinsäure 384. 729.
 Glyoxal 452.

Glyoxalin 452.
 Glyoxylsäure 344. 517.
 Graphitsäure 509.
 Guajakharzsäure 370.
 Guanidin 545.
 Guanin 565.
 Gummi, arabisches 496.
 Gummisäure 496.
 Gurgunsäure 370.

H.

Hämatoglobulin 627.
 Hämatokrystallin 627.
 Hämatin 628.
 Hämatoidin 628.
 Hämin 628.
 Haloidderivate 186. 285. 287.
 Harnsäure 559.
 Harnsäurederivate 559.
 Harnstoff 555.
 Hefe 273.
 Helenin 496.
 Hemipinsäure 373.
 Hexamethylenamin 424. 547.
 Hexoylen 166.
 Hexylglycol 252.
 Hexylalkohol 232.
 Hippursäure 582.
 Holzgeist 228.
 Homoanisäure 522.
 Homocuminsäure 325.
 Homologie 39.
 Homotoluylsäure 323.
 Homoweinsteinsäure 388.
 Hyänsäure 312.
 Hydantoin 562.
 Hydantoinsäure 565.
 Hydrabietinsäure 380.
 Hydracrylsäure 505.
 Hydranzotin 587.
 Hydrazoanilin 619. 621.
 Hydrazobenzoessäure 411. 619.
 Hydrazobenzol 619. 621.
 Hydrindinsäure 625.
 Hydrobenzoessäure 318.
 Hydrochinon 256.
 Hydrocyanalidin 445.
 Hydrogel 137.
 Hydroglycolyl 570.
 Hydrokaffeensäure 374.
 Hydromellon 614.
 Hydroparacumarsäure 727.
 Hydrophitalsäure 368.
 Hydripiperinsäure 374.
 Hydrosalicylamid 552.

Hydrosol 137.
 Hydrotartronyl 562.
 Hydrotartronylharnstoff
 Hydroterephthalsäure 368.
 Hydroxylamin 730.
 Hydrozimmtsäure 323.
 Hydrazobenzoessäure 619.
 Hydrylsäure 562.
 Hyocholsäure 525. 554.
 Hyoglycocholsäure 584.
 Hypogaessäure 314. 316.
 Hypogallussäure 373.
 Hypoxanthin 565.

J.

Imperatorin 258.
 Indigblau 624.
 Indigo 624.
 Indigweiss 625.
 Indin 625.
 Indol 625.
 Jnosit 498.
 Jnsolinsäure 181. 369.
 Jnulin 270. 495.
 Jodacetyl 460.
 Jodäthyl 190.
 Jodäthylen 190. 197.
 Jodallyl 190. 199.
 Jodamyl 198.
 Jodcyan 601.
 Jodmethyl 196.
 Jodmethylen 190.
 Jodoform 190.
 Jodpseudoheyl 190.
 Jodpseudopropyl 190.
 Jodtriäthylsulfid 681.
 Jodvinyl 235.
 Jpomsäure 362.
 Jsäthionsäure 676. 690.
 Jsaconsäure 508. 728.
 Jsatin 625.
 Jsatid. 625.
 Jsatropasäure 329.
 Jsobuttersäure 308.
 Jsobuttersäurealdehyd 434.
 Jsocyanursäure 595.
 Jsodiglycoläthylensäure 390.
 Jsodioxytearinsäure 372.
 Jsodulcit 502.
 Jsoufumsäure 365.
 Jsomalsäure 376.
 Jsomaleinsäure 365.
 Jsomerie 42. 44. 50. 292.
 Jsönitrazoxybenzid 622.
 Jsönitrophenol 243. 288.

Jsoptalsäure 369. 724.
 Jsopren 169.
 Jsoxylol 724. 369.
 Jsuvitinsäure 369.
 Jtaconsäure 362. 365.
 Jtadibrompyroweinsteinsäure 409.
 Jtamalsäure 514. 729.
 Jtamonochlorbrenzweinsäure 514.
 Jtaweinsteinsäure 384.

K.

Kaffeesäure 374.
 Kakodyl 656. 658. 661.
 Kakodyloxyd 658. 661.
 Kakodylsäure 656. 662.
 Kaliumeisencyanid 603.
 Kaliumeisencyanür 602.
 Kampher s. Campher
 Käsestoff 626.
 Katoplatyl 662.
 Kautschin 175.
 Keratin 628.
 Kerntheorie 59.
 Ketone 219. 430.
 Kieselessigsäureanhydrid 466.
 Kirschgummi 496.
 Knochenleim 628.
 Knorpelleim 629.
 Kohlenhydrate 497.
 Kohlenstickstoffsäure 289.
 Korkaldehyd 453.
 Korksäure 319.
 Kreatin 570.
 Kreatinin 570.
 Kreosot 258.
 Kresotinsäure 348.
 Krystallin 542.
 Krystalloide 135.
 Kyanol 542.

L.

Lactamid 576.
 Lactid 341. 467.
 Lactose 496.
 Laurineencampher 237.
 Laurinsäure 311.
 Legumin 626.
 Leimzucker 577.
 Lepargylsäure 362.
 Leucin 578.
 Leucinimid 591.
 Leucinnitril 591.
 Leucinsäure 336. 343. 727.

Levulose 269. 270. 271. 497.
 Levulosan 498.
 Lichenin 495. 496.
 Lichenstearinsäure 345.
 Licht, chem. Wirkung 144.
 Linoleinsäure 319.
 Lipinsäure 362.

M.

Magnesiumäthyl 648.
 Maklurin 263.
 Malamid 576.
 Malaminsäure 580.
 Maleinsäure 357. 365.
 Maleinsäureanhydrid 467.
 Malonsäure 361.
 Malonyl 562.
 Malonylharnstoff 563.
 Mandelsäure 348.
 Mannid 501.
 Manniddibernsteinsäure 524.
 Mannit 190. 266. 268.
 Mannitan 269. 501.
 Mannitandischwefelsäure 524.
 Mannitose 269.
 Mannitsäure 268. 393.
 Mannittrischwefelsäure 524.
 Margarinsäure 311.
 Meconsäure 389. 390.
 Melam 612. 614.
 Melampyrit 266. 268.
 Melanilin 545. 616.
 Melanurensäure 615.
 Melen 163.
 Melezitose 270. 496.
 Melilotsäure 348.
 Melilotsäureanhydrid 467.
 Melissinsäure 311. 312.
 Melitose 496.
 Mellitsäure 394. 508.
 Mellitimid 592.
 Mellon 612.
 Mellonwasserstoffsäure 614.
 Mensphtalidin 616.
 Menaphtylamin 545.
 Menthen 169.
 Menthenecampher 236.
 Menthol 236.
 Mercaptane 276.
 Mercaptide 278.
 Mercurallyljodür 654.
 Mercuramyl 652.
 Mercuräthyl 652.
 Mercuräthylchlorür 663
 Mercurdiamyl 652.

Mercurdiäthyl 652.
 Mercurdibenzyl 654.
 Mercurdimethyl 652.
 Mercurdinaphtyl 654.
 Mercurmethyl 652.
 Mercurmononaphtyl 655.
 Mesacoonsäure 362. 366.
 Mesadibrompyroweinsäure 409.
 Mesidinsäure 723. 728.
 Mesitcampher 450.
 Mesitylen 179. 450.
 Mesitylensäure 181. 323.
 Mesityloxyd 449.
 Mesoweinsteinsäure 384.
 Mesoxalsäure 508. 565.
 Mesoxalyl 561.
 Mesoxalylharnstoff 562.
 Metabenzylsulfhydrat 683.
 Metacetonensäure 307.
 Metamerie 42. 44.
 Metagummisäure 496.
 Metalbumin 628.
 Metaldehyd 443.
 Metalepsie 58.
 Metanaphtalin 184.
 Metastyrol 149. 183.
 Metaocrylsäure 313. 315. 316.
 Metaweinsteinsäure 384. 385.
 Methintrisulfonsäure 699.
 Methyläther 225. 228. 420.
 Methyl-Aethyl 154.
 Methyläthyläther 420.
 Methyläthylamylamin 543.
 Methyläthylcarbinol 230.
 Methyläthylketon 435. 440.
 Methyläthylphenyl 178.
 Methylalkohol 228.
 Methylallyl 722.
 Methylamin 538. 543.
 Methylamylketon 435.
 Methylbenzoesäure 474.
 Methyl-Benzol 177.
 Methylcrotonsäure 313. 315. 316.
 Methylchloracetol 447.
 Methyleyanür 605.
 Methylen 267.
 Methylenitan 267. 424. 501.
 Methylglycerin 261.
 Methylglycooell 582.
 Methylguanidin 545.
 Methylmercaptan 278.
 Methyloxaminsäure 576.
 Methyloxybenzoesäure 521.
 Methyl, oxalsäure 490.
 Methylparaoxybenzoesäure 521.
 Methyl-Phenyl 177.
 Methylphenyläther 419.

Methylpropylcarbinol 232.
Methylpropylketon 434.
Methylpseudopropyl 232.
Methylpseudopropylketon 434.
Methylsalicylätber 521.
Methylsalicylsäure 521.
Methylschwefigsäure 682. 683.
Methylsulfon 675.
Methyluramin 545.
Methoxacetsäureamid 582.
Milchsäure 335. 341.
Milchsäuregährung 274.
Milchzucker 496.
Molecul 11. 21. 30. 61.
Molecularcohesion 129.
Molecularformeln 11. 25.
Monoacetin 522.
Monoäthyläthylendiamin 570.
Monoäthylglycol 424.
Monobromäpfelsäure 410.
Monobrommaleinsäure 410.
Monobrombenzol 177.
Monobrombernsteinsäure 404.
Monobromcrotonsäure 410.
Monochloranilin 549.
Monochlorcitramalsäure 407.
Monochloressigsäure 337. 404.
Monocyanessigsäure 356.
Monocyanpropionsäure 356.
Mononitrobenzonitril 594.
Monostearin 522.
Monothioäpfelsäure 694.
Monothiodiglycolsäureäther 526.
Monothioglycid 527.
Monothioglycolsäure 402. 694.
Monothioglycolsäurediäthyläther 526.
Monothiomilchsäure 402.
Monothiosalicylsäure 402. 694.
Morin 263.
Morphin 553.
Muconsäure 366.
Muskelfibrin 626.
Myose 496.
Myricyläther 226.
Myricylalkohol 234.
Myristinsäure 311.
Myronsaures Kalium 612.

N.

Naphtalin 149. 184. 725.
Naphtenalkohol 264.
Naphtionsäure 693.
Naphtoxalsäure 264.
Naphtylamin 543.
Naphtylalkohol 245.
Naphtylglycol 259.

Naphtylmercaptan 279.
Naphtylnitril 593.
Naphtylschwefigsäure 682. 683.
Naphtylsulfon 678.
Natriumäthyl 647.
Natrium-Kalium-Ferrocyanür 604.
Natriummethyl 647.
Neurin 554. 629.
Neurinchlorhydrat 729.
Nicotin 553.
Ninaphtylamin 550.
Nitranilin 549.
Nitrile 557.
Nitrazobenzol 623.
Nitrazoxybenzid 622.
Nitrobarbitursäure 564.
Nitrobenzoaldehyd 459.
Nitrobenzoesäure 411.
Nitrobenzoesäureanhydrid 470.
Nitrobenzoylhyperoxyd 470.
Nitrocellulose 527.
Nitroderivate 202. 204. 205. 287.
Nitrodextrin 527.
Nitrodiazobenzol 631.
Nitroglycerin 288. 473.
Nitrohippursäure 584.
NitroInosit 527.
Nitromannit 288.
Nitrophenol 243. 288.
Nitrophenylendiamin 550.
Nitropropionsäure 411.
Nitroprusside 604.
Nitroprussidnatrium 604.
Nitrosalicylsäure 411.
Nitrosodiglycolamidsäure 585.
Nitrosoferricyanüre 604.
Nitrosonaphtylamin 550.
Nitrosulfobenzid 678.

O.

Octylalkohol 233.
Octylglycol 252.
Octylwasserstoff 155.
Oelsäure 261.
Oenanthothialdin 587.
Oenanthyliden 166.
Oenanthylsäure 311.
Oleinsäure 313. 316. 317.
Opiansäure 383.
Orcin 254.
Oreoselonalkohol 258.
Orsellinsäure 264.
Osmose 136.
Oxalsäure 185. 359. 728.
Oxalsäurenitril 557. 593. 599.

- Oxalyl 561.
 Oxalylharnstoff 563.
 Oxametan 576.
 Oxamid 235. 555. 556.
 Oxaminsäure 575.
 Oxindol 625.
 Oxyäthylendisulfonsäure 697.
 Oxyalphenolylsäure 349.
 Oxyanilin 552.
 Oxybenzamid 576.
 Oxybenzoesäure 349. 411. 578.
 Oxybenzylsulfur 679.
 Oxybuttersäure 337. 342.
 Oxycuminsäure 349.
 Oxydracylamid 576.
 Oxydracylsäure 343. 578.
 Oxydulseisen-Kalium-Ferrocyanür 604.
 Oxyduloxydeisen-Ferrocyanür 604.
 Oxyessigsäurealdehyd 516.
 Oxyhypogärsäure 345.
 Oxyisobuttersäure 342.
 Oxykresol 258.
 Oxymalonyl 562.
 Oxyölsäure 345.
 Oxyphenol 256.
 Oxyphenylsulfon 675. 679.
 Oxypropyloxyweinsteinsäure 377.
 Oxyälsalicylamid 576.
 Oxyälsalicylsäure 372.
 Oxyälsulföäthylsäure 676.
 Oxyälsulfobenzid 679.
 Oxyterephthalsäure 379.
 Oxytrinitrophenol 257.
 Oxytoluylsäure 348.
- P.
- Palmitinsäure 311. 312.
 Palmitolsäure 318.
 Palmitoxylsäure 319. 372. 515.
 Pancreatin 628.
 Papaverin 553.
 Parabansäure 563.
 Parabansäure, dimethylirte 573.
 Paracamphersäure 367.
 Paracellulose 495.
 Paraconsäure 513.
 Paracumarsäure 351.
 Paracyan 599.
 Paradioxybenzoesäure 373.
 Paralbumin 628.
 Paraldehyd 443.
 Param 613.
 Paramid 591.
 Paramilchsäure 335. 342.
 Paramylon 495. 496.
- Paranaftalin 196.
 Paraoxybenzoesäure 348. 578.
 Parasalicyl 453.
 Parasorbinsäure 318.
 Paraweinsteinsäure 384.
 Pelargonsäure 311.
 Pelouze'sches Grün 604.
 Pentol 321.
 Pepsin 628.
 Peptone 628.
 Peucedanin 258. 525.
 Phenetol 419.
 Phenol 242.
 Phenolsulfosäuren 691.
 Phenol-Diazobenzol 638.
 Phenomalsäure 378.
 Phenose 271.
 Phenyl 177. 185.
 Phenyl, benzoësaures 474.
 Phenyläthylketon 449.
 Phenylalkohol 242.
 Phenylamin 542.
 Phenylcyanür 605.
 Phenylidioxypropionsäure 373.
 Phenylendiamin 549.
 Phenylendiäthylketon 454.
 Phenylformamid 593.
 Phenylenoxyd 422.
 Phenylglycerinsäure 373.
 Phenylmercaptan 279.
 Phenylmilchsäure 348. 349.
 Phenylmonobrommilchsäure 351.
 Phenylsäure 242.
 Phenylschwefelsäure 243.
 Phenylthiocarbamid 586.
 Phloretinsäure 348. 349.
 Phloroglucin 263.
 Phloridzin 242. 263. 524.
 Phlorol 242.
 Phlorrhetin 263.
 Phlorylphenol 242.
 Phoron 449.
 Phosgenas 462.
 Phosphinoxid 656.
 Phosphodimethyl 656. 661.
 Phosphorescenz 139.
 Phtalaldehyd 452.
 Phtalalkohol 254.
 Phtalsäure 176. 185. 368. 726.
 Phtalsäureanhydrid 467.
 Phycit 264.
 Pikramid 550.
 Pikraminsäure 289.
 Pikrinsalpetersäure 289.
 Pikrinsäure 186. 299.
 Pikrotriemin 289. 546.
 Pimelinsäure 362.

Pinacon 448.
 Pinit 501.
 Piperinsäure 374.
 Pipitzahofinsäure 352.
 Pleochroismus 139.
 Plumbteträthyl 668.
 Plumbtetramethyl 668.
 Plumbtriäthyl 668.
 Polarisation 139.
 Polymerie 41.
 Propargyläthyläther 420.
 Propionitril 557.
 Propionsäure 307.
 Propionsäurealdehyd 432.
 Propionsäurenitril 557.
 Proportion, bestimmte 5.
 - multiple 8.
 Propylalkohol 229. 727.
 Propylen 148. 162.
 Propylenoxyd 421.
 Propylenplatinchlorür 702.
 Propylglycerin 261.
 Propylglycol 160. 252.
 Propylphenyl 178. 241. 242.
 Propylphycit 264. 727.
 Propylphycitsäure 382.
 Propylpseudopropylketon 435.
 Propylwasserstoff 191. 726.
 Protagon 554. 629.
 Protocatechusäure 373.
 Pseudobutylalkohol 158. 165. 230.
 Pseudobutylchlorür 197.
 Pseudocaprinalkohol 234.
 Pseudodecylalkohol 234.
 Pseudoglycol 249.
 Pseudohexylalkohol 232.
 Pseudohexyloxyd 421.
 Pseudopropylalkohol 229.
 Pseudopropylcarbinol 230.
 Pseudopropylphenyl 178.
 Pseudorcain 264.
 Pyrocatechin 256.
 Pyrocomensäure 346. 379.
 Pyrogallin 263.
 Pyrogallussäure 263.
 Pyroschleimalkohol 254.
 Pyroschleimsäure 345.
 Pyroschleimsäurealdehyd 254.
 Pyroterebinsäure 314. 316. 367.
 Pyroweinstainsäure 355. 362.
 Pyroxilin 527.

Q.

Queksilbermercaptan 278.
 Quercetin 263.

Quercit 501.
 Quercitrin 263.

R.

Radicale 29. 55.
 Reaction, endothermische 123.
 Reaction, exothermische 123.
 Reihen 39. 40.
 Resorcin 256.
 Reten 186.
 Rhodanammonium 611.
 Rhodankalium 611.
 Rhodanwasserstoffsäure 611.
 Rhodizonsäure 509.
 Ricinölsäure 345.
 Ricinestearoxylsäure 345. 372. 515.
 Roccellsäure 362.
 Rohrzucker 496.
 Rosanilin 545. 547.
 Ruffgallussäure 383.
 Rutinsäure 311.
 Butylen 166.

S.

Saccharose 496.
 Salhydramid 516. 552.
 Salicin 525.
 Salicylaminsäure 576.
 Salicylige Säure 515. 516.
 Salicylimid 591.
 Salicylsäure 348.
 Salicylsäurealdehyd 254. 515.
 Salicylursäure 584.
 Salicylwasserstoff 515.
 Saligenin 254.
 Saliretin 255.
 Salpetersäurediazobenzol 630. 635. 637.
 Salpetersäurediazobenzoësäure 631.
 Salpetersäure-Diazobenzoëäther 635.
 Sarcosin 571. 592.
 Sarkin 565.
 Schwefeläthyl 427.
 Schwefeläthylen 455.
 Schwefeläthyliden 455.
 Schwefelallyl 427.
 Schwefelcyan 613.
 Schwefelamyl 427.
 Schwefelcetyl 427.
 Schwefelcyanäthyl 730.
 Schwefelcyanalkalium 611.
 Schwefelkakodyl 661.
 Schwefelkohlenstoff 470.
 Schwefelmethyl 427.

- Schwefelphenyl 427.
 Schwefelsäurediazobenzol 631. 638.
 Schleimführung 274.
 Schleimsäure 393. 394.
 Schmelzen 112.
 Sebacinsäure 155. 316. 362.
 Sebacin 169.
 Serin 580. 587.
 Siccocerylalkohol 243.
 Sieden 114.
 Silberallylen 700.
 Siliciumäthyl 669.
 Siliciummethyl 669.
 Siliciumteträthyl 669.
 Siliciumtetramethyl 669.
 Silicoamylalkohol 670.
 Silicononylalkohol 670.
 Sinnamin 612.
 Sinapinsäure 379.
 Sinapolin 612.
 Sorbin 498.
 Sorbinsäure 318.
 Specificsches Gewicht 107.
 Stärke 270. 495.
 Standiäthyl 665. 667.
 Standiäthylloxid 667.
 Standidimethyl 665.
 Standidimethyldiäthyl 666.
 Stannmonoäthyltrimethyl 666.
 Stannmonomethyltriäthyl 666.
 Stanttetäthyl 665. 667.
 Stanttetramethyl 665.
 Stanntriäthyl 667.
 Stanntriäthyljodür 667.
 Stearinsäure 311. 312.
 Stearolsäure 318.
 Stearoxylsäure 319. 372. 514.
 Stilben 183.
 Stiphninsäure 257.
 Strahlenbrechung 139.
 Structur, chemische 36.
 Strychnin 553.
 Styrol 149. 182.
 Suberinsäure 362.
 Suberon 454.
 Substitution 9. 26. 708.
 Succinamid 558.
 Succinaminsäure 575.
 Succinimid 558. 590.
 Succinon 454.
 Sulfamidonaphtylsäure 693.-
 Sulfazobenzolsäure 693.
 Sulfanilinsäure 693.
 Sulfanissäure 694.
 Sulfhydrate 276.
 Sulfäthylsäure 692.
 Sulfphenylsäure 682.
 Sulfssäuren 682.
 Sulfoäthylidenoxysäure 691.
 Sulfoäthylsäure 675. 685.
 Sulfoaldehyd 455.
 Sulfoamidäthylsäure 692. 676.
 Sulfoamidobenzoëssäure 694.
 Sulfoamidophenylsäure 692.
 Sulfoamidonaphtylsäure 693.
 Sulfobenzid 678.
 Sulfobenzol 455.
 Sulfobenzoylwasserstoff 456.
 Sulfobernsteinsäure 676. 685. 694.
 Sulfochloräthylsäure 691.
 Sulfoderivate 674.
 Sulfodiazophenylsäure 693.
 Sulfodioxypropionsäure 690.
 Sulfoessigsäure 676. 685. 402. 694.
 Sulfoisophenylsäure 693.
 Sulfomethylsäure 674.
 Sulfomonochloräthylsäure 676.
 Sulfomonochlorbenzoëssäure 694.
 Sulfopropionsäure 402.
 Sulfonaphtalid 678.
 Sulfonitrobenzoëssäure 694.
 Sulfonitrophenylsäure 689.
 Sulfooxyäthylidensäure 690.
 Sulfooxyäthylsäure 690.
 Sulfophenyläthylen 680.
 Sulfophenylsäure 684.
 Sulfopropionsäure 694.
 Sulfosalicylsäure 694.
 Sulfosäuren 674. 692.
 Sulfotolulylenäthylen 690.
 Sulfotrichlormethylsäure 689.
 Sulfoxyphenylsäure 691.
 Sumpfgas 148.
 Sycocerylsäure 324.
 Synaptase 437.
 Syntonin 626.

T.

- Tannin 525.
 Tartreلسäure 507.
 Tartronyl 562.
 Tartronsäure 375. 508.
 Taurin 692.
 Telluräthyl 676.
 Theorie, elektrochemische 54.
 - Radical- 57.
 - Dumas Typen- 58.
 - Kern- 59.
 - der Reste 60.
 - Unitar- 61.
 Theorien, Bedeutung i. d. Chemie 50.
 Tereben 174.

- Terebenthen 173.
 Terebentylsäure 319.
 Terebinsäure 315. 367.
 Terecamphen 173.
 Terephthalsäure 180. 368.
 Terpene 171.
 Terpilen 173.
 Terpin 174. 254.
 Terpinol 174.
 Tetracetylen 182.
 Teträthylphosphoniumjodür 657.
 Tetramethylphosphoniumjodür 657.
 Tetranitronaphtalin 546.
 Thein 572.
 Theobromin 572.
 Thialdin 597.
 Thimothinsäure 348.
 Thioalkohole 281.
 Thiobuttersäure 402.
 Thiocarbanilid 586.
 Thiobenzoaldehyd 456.
 Thiobenzoessäure 402.
 Thiobenzoyloxyd 678.
 Thiokakodylsaures Kakodyl 661.
 Thiosinnamin 586. 612. 731.
 Thioverbindungen 276.
 Thymol 242.
 Thymylphenol 242.
 Toluidin 543.
 Toluol 151. 176.
 Tolursäure 582.
 Toluolschwefelsäure 679. 682. 683.
 Toluylen 183.
 Toluylsäure 181. 232. 244. 583.
 Tolyalkohol 243.
 Toluylsäurealdehyd 244.
 Traganth 496.
 Traubensäure 384. 387.
 Trehala 497.
 Trehalose 496. 497.
 Triäthylharnstoff 568.
 Triäthylamin 198. 541.
 Triäthylarsinoxyd 660.
 Triäthylarsinsulfid 660.
 Triäthylbismuthin 663.
 Triäthylcarbinol 233.
 Triäthylin 424.
 Triäthylphosphin 657. 660.
 Triäthylphosphinoxyd 658. 660.
 Triäthylphosphinsulfid 660.
 Triäthylstibin 657. 660.
 Triäthylstibinoxyd 660.
 Triäthylsulfidhydrat 681.
 Triäthylsulfidjodür 680.
 Triamidoazobenzol 622.
 Triamylamin 543.
 Tribromanilin 549.
 Tribromallyl 195.
 Tribromhydrin 195.
 Tricarballylsäure 380.
 Tricetylamin 543.
 Trichloracetnitril 593.
 Trichloranilin 549.
 Trichloressigsäure 191. 404. 488.
 Trichlorphenomalsäure 378.
 Tricyanamid 617.
 Tricyansäure 607.
 Trigensäure 609.
 Triglycerin 501.
 Triglycid 501.
 Triglycolamidsäure 585.
 Triglycolamidsäuretriamid 585.
 Trimcsinsäure 181. 382.
 Trimethylamin 543.
 Trimethylarsin 660.
 Trimethylcarbinol 158. 198. 230.
 Trimethyl-oxyäthylammoniumchlorür
 729.
 Trimethyloxyäthylammoniumhydrat
 554.
 Trimethylphosphin 657.
 Trimethylstibin 657.
 Trimethylsulfidjodür 680.
 Trinitroacetnitril 595.
 Trinitranilin 550.
 Trinitrocarbolsäure 299.
 Trinitronaphtalin 546.
 Trinitrophenol 186. 289. 546.
 Trisuccinamid 559.
 Trisulfoglycerylsäure 685.
 Trisulfosäuren 696.
 Tropasäure 329. 349.
 Turnbull's Blau 603.
 Typen 58. 70. 71.
 Tyrosin 582.
- U.**
- Umbelliferon 257.
 Umbellsäure 373.
 Unitartheorie 61.
 Unterchlorigessigsäureanhydrid 465.
 Uramil 564.
 Uretane 576.
 Ureide 560.
 Uvitonsäure 511.
 Uvitinsäure 369. 511. 729.
- V.**
- Vaccoinsäure 310.
 Valenz 19. 22. 70.
 Valeraldehydammoniak 344.

Valeriansäure 309. 337.
 Valeriansäurealdehyd 441.
 Valeroglyceral 494.
 Valerolactinsäure 337. 343.
 Valerylen 166.
 Valerylenhydrat 236.
 Valerylharnstoff 559.
 Valylen 170.
 Vasculose 485.
 Veratrumsäure 374.
 Verwesung 1.
 Vinyläthylamin 549.
 Vinylalkohol 235.
 Vinylamin 549.
 Vinyl-Phenyl 183.
 Vinylschwefelsäure 168.
 Volum 6.
 Volumgesetz 24.

W.

Wärme 117.
 Weingeist 229.
 Weinsteinssäure 383. 395. 396. 410.
 Weltersches Bitter 289.

X.

Xanthanwasserstoffsäure 611.
 Xanthin 565.
 Xanthogensaures Kalium 483.

Xanthogenamid 587.
 Xenol 727.
 Xenylendiamin 623.
 Xyletinsäure 346. 727.
 Xylitol 449.
 Xyloidin 527.
 Xylol 176. 724.
 Xylolschwefigsäure 682. 683. 679.
 Xylylmercaptan 279.
 Xylylsäure 181. 323.

Z.

Zellstoff 495.
 Zersetzung 26.
 Zimmtalkohol 244.
 Zimmtsäurealdehyd 436.
 Zimmtimid 592.
 Zimmtsäure 328.
 Zinkamid, äthylirtes 651.
 Zinkamyl 649.
 Zinkäthyl 647. 648. 649.
 Zinkmethyl 647. 649. 649.
 Zinkmonoäthyljodür 649.
 Zinkmonomethyljodür 649.
 Zuckersäure 393.
 Zweifachschwefeläthyl 427.
 Zweifachschwefelacetyl 469.
 Zweifachschwefel(meta)benzyl oxyd 679.
 Zweifachschwefelkakodyl 661.
 Zweifachschwefelphenyl 427.
 Zweifachschwefelphenyl oxyd 679.
 Zweifachschwefelxylyl oxyd 679.

